

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

МИКИТЮК ТАРАС ІВАНОВИЧ

УДК 548.734

ДИСЕРТАЦІЯ

**ЕЛЕКТРИЧНІ, ОПТИЧНІ ТА
ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПРОЦЕСИ В
ТОНКОПЛІВКОВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ
CdS/CdMgTe**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.І. Микитюк

Науковий керівник
ФОДЧУК ІГОР МИХАЙЛОВИЧ,
доктор фізико-математичних наук, професор

Чернівці – 2021

АНОТАЦІЯ

Микитюк Т.І. Електричні, оптичні та фотоелектричні процеси в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/CdMgTe – Кваліфікаційна наукова робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, Чернівці, 2021.

Дисертація присвячена дослідженню фізичних процесів, що визначають електричні, оптичні та фотоелектричні характеристики тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe.

У першому розділі проаналізовано стан теоретичних та експериментальних розробок гетероструктур CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe та порівняння їх з аналогами. Приділено увагу властивостям матеріалів, технологіям їх виготовлення, можливості ефективного впровадження їх для масового промислового виробництва, довготривалій стабільності зразків, можливості їх утилізації та повторного використання відпрацьованих гетероструктур, перспективам підвищення фотоелектричного перетворення, які наразі значно поступаються теоретичній межі для сонячних елементів.

У другому розділі наведено дослідження електричних властивостей і визначенню механізмів переносу заряду в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te. Для цього були проведені виміри темнових вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію при різних температурах, а також комп'ютерне моделювання, співставлення з відомими теоретичними моделями, визначення прийнятної моделі та її адаптація до отриманих експериментальних результатів.

Для досліджень використовувалися гетероструктури CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію, виготовлені методом сумісного вакуумного випаровування CdTe та Mg на підкладку CdS/Teс7, нагріту до температури 300-400°C (товщина плівки Cd(Mg)Te – 1.3 мкм), а плівка CdS товщиною 0.1 мкм була отримана методом

осадження при температурі 250°C. При збільшенні концентрації магнію зростає ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, але при занадто високій його концентрації зростає питомий опір, що призводить до зменшення струму короткого замикання в сонячних елементах $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Аналіз експериментальних даних дозволяє визначити основні параметри використаного матеріалу та діодної структури, таких як: питомий опір поглинаючого шару структури $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, концентрацію дірок у валентній зоні, положення рівня Фермі, висоту потенціального бар'єра на контакті.

Детальний аналіз вольт-амперних характеристик досліджуваних гетероструктур дозволив визначити основні механізми переносу заряду. За основу для моделі була обрана теорія генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі. Співпадіння теоретично розрахованих та експериментально вимірених вольт-амперних характеристик сонячного елемента гетероструктур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ із різною концентрацією магнію та різних температурах показали, що ця теорія однаково придатна для інтерпретації електричних властивостей тонкоплівкових сонячних елементів як CdS/CdTe , так і для структури $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Порівняння експериментальних даних з розрахунковими дозволяє визначити основні параметри діодної структури, такі як час життя носіїв заряду, енергію іонізації генераційно-рекомбінаційних центрів та концентрацію некомпенсованих домішок.

Для того, щоб рекомбінаційні втрати в ОПЗ були мінімальними, її ширина повинна становити ~ 0.3 мкм. Потоншення ОПЗ веде до зростання внеску поверхневої рекомбінації, а занадто велике розширення спричиняє зменшення напруженості електричного поля в ОПЗ, а отже, рекомбінацію фотогенерованих носіїв заряду.

У третьому розділі проведено розрахунки спектрів ефективності фотоелектричного перетворення тонкоплівкових гетероструктур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ та CdS/CdTe та їх порівняння із експериментальними спектрами.

При теоретичному описі спектра квантової ефективності CdS/CdMgTe враховано фотогенерацію електронно-діркових пар в області просторового

заряду (дрейфовий компонент ефективності), в електрично нейтральній області CdMgTe (дифузійний компонент), а також рекомбінацію на фронтальній та тильній поверхнях гетероструктури. Добре узгодження експериментальних та розрахованих спектрів підтверджує правильність вибраного підходу для опису фотоелектричних процесів. Найкраща відповідність розрахунку та експерименту досягається при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часі життя електронів в шарі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. При цьому в розрахунках товщину плівки CdS було прийнято рівною $d_{\text{CdS}} = 50 \text{ нм}$, хоча реальна її товщина становить $\approx 100 \text{ нм}$. Вважається, що таке зменшення d_{CdS} може бути зумовлене змішуванням (внутрішньою дифузією) між шарами CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Для гетероструктури CdS/CdTe, виготовленої за тією ж технологією, найкращий збіг між розрахованими та експериментальними спектрами досягається при: $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ і $N_a - N_d = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Найбільш суттєвою відмінністю між спектрами фотоелектричної квантової ефективності $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ CdS/CdTe та CdS/ $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$, окрім зсуву довгохвильового краю чутливості CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в область коротких довжин хвиль через розширення забороненої зони при додаванні магнію, є те, що для гетероструктури CdS/ $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ зростає більш плавно із зменшенням довжини хвилі, оскільки край поглинання шару $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ є досить розмитим у порівнянні із CdTe.

У четвертому розділі проаналізовано можливість використання гетероструктури CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в якості верхнього елемента тандемних структур $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CuInSe}_2$. Нижній елемент – типова тонкоплівкова структура на основі $p\text{-CuInSe}_2$ товщиною 2 мкм з $p\text{-}n$ гетеропереходом на контакті з $n\text{-CdS}$ (20-50 нм) і молібденовим омичним контактом. Прозорим фронтальним контактом служить тонкий шар ZnO, легованого Al ($\sim 300 \text{ нм}$). Тонка плівка $n\text{-CdS}$ і шар $p\text{-CdMgTe}$ утворюють $p\text{-}n$ гетероперехід верхнього сонячного елемента (товщина $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 1-2 мкм). Тонкий прошарок $p\text{-ZnTe:N}$ ($\sim 100 \text{ нм}$) виконує функцію електричного контакту до $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і ZnO:Al, забезпечуючи монолітність пристрою і є прозорим для випромінювання, що проникає крізь верхній шар (ширина

забороненої зони ZnTe 2,25 eV).

Основні результати дослідження тандемної гетероструктури CdMgTe/CuInSe₂ можна звести до наступного:

1) На ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні в плівках SnO₂:F, CdS і CdTe, значно послаблена, визначено ширину забороненої зони 1.47 eV для CdTe, 1.54 і 1.6 eV для двох зразків CdMgTe.

2) При вимірюванні пропускання коефіцієнт відбивання на межі поділу повітря/CdMgTe перевищує 23–25%, а у монолітній тандемній структурі на контакті CdMgTe/ZnTe коефіцієнт відбивання на 2-3 порядки менший. Це пояснює спостережувані осциляції в спектрах пропускання та їх практичну відсутність у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

3) Інтегральні характеристики сонячного елемента, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання, можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів.

4) Пропускання верхнього CdS/CdMgTe сонячного елемента в спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

5) Оптимальне значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe для тандемної структури з нижнім CuInSe₂ сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення становить ~ 1.65 eV.

Ключові слова: тонкоплівкові гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, CdMgTe/CuInSe₂ тандемні сонячні елементи, електричні, оптичні і фотоелектричні характеристики, фотоелектрична квантова ефективність.

SUMMARY

Mykytyuk T.I. Electrical, optical and photoelectric processes in CdS/CdMgTe thin-film heterostructures. – Manuscript.

The Ph.D. thesis for a scientific degree of the candidate of science (Doctor of Philosophy) on physics and mathematics, field 01.04.10 –physics of semiconductors and dielectrics. – Yuri Fed'kovych Chernivtsi National University, Chernivtsi, 2021.

The results of investigation of the physical processes determined the electrical, optical and photoelectric characteristics of CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe thin-film heterostructures are presented.

The analysis the state of theoretical and experimental developments of CdS / CdTe and CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe heterostructures and comparison with analogues are presented in *the first section*. Special attention is paid to the properties of materials, technologies of their production, possibilities of their effective implementation in mass industrial production, long-term stability of samples, possibility of their utilization and reuse of spent heterostructures, prospects of increase of photoelectric conversion.

The second section presents a study of the electrical properties and determination of charge transport mechanisms in thin-film CdS/Cd(Mg)Te heterostructures. The measurements of dark current-voltage characteristics of the heterostructures with different magnesium content at different temperatures were performed, as well as computer modeling, comparison with known theoretical models, determination of acceptable model and its adaptation to the obtained experimental results.

The CdS/ Cd_{1-x}Mg_xTe heterostructures with different Mg content were fabricated by deposition of Cd_{1-x}Mg_xTe thin film on glass substrates coated with SnO₂:F by vacuum evaporation of CdTe and Mg on CdS/Tec7 substrates heated to 300–400°C (the Cd_{1-x}Mg_xTe film thickness were 1.3 μm). The CdS films of about 0.1 μm thickness were prepared by sputter deposition at 250°C.

The band gap of Cd_{1-x}Mg_xTe is expanding as the magnesium concentration increases but if Mg concentration is too high, the resistivity increases, which leads to a decrease in the short-circuit current in the CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe solar cells. Analysis of experimental data allows to determine the main parameters of the material and heterostructure, such as: resistivity of the absorbing layer of Cd_{1-x}Mg_xTe, concentration of holes in the valence band, Fermi level position, height of potential barrier at the CdS-Cd_{1-x}Mg_xTe contact.

Detailed analysis of current-voltage characteristics of the studied

heterostructures allowed to determine the main charge transport mechanisms. The Sah-Noice-Shockley recombination-generation theory was chosen as the basis for the model. The coincidence of theoretically calculated and experimentally measured current-voltage characteristics of CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe heterostructures with different Mg content in the wide range of temperatures shows that such a model is equally suitable for the interpretation of the electrical properties of thin-film CdS/CdTe heterostructure as well as for the CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Comparison of experimental data with the results of calculations allows to determine the main parameters of the diode structure, such as the lifetime of charge carriers, the ionization energy of generation-recombination centers and the concentration of uncompensated impurities.

It was found that at the SCR thickness of $W = 0.3 \mu\text{m}$ of the CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe structure, the recombination losses on the front surface of the absorbing layer are minimal. The reduction of SCR thickness results an increase in the contribution of surface recombination, whereas excessive expansion of SCR leads to a decrease in the electric field strength in the SCR, and hence to unwanted recombination of charge carriers in the SCR.

In *the third section*, the calculated spectra of photoelectric quantum efficiency of CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe and CdS/CdTe thin-film heterostructures are compared with experimentally measured spectra.

The theoretical description of the CdS/CdMgTe quantum efficiency spectrum takes into account the photogeneration of electron-hole pairs in the space charge region (drift component), in the electrically neutral CdMgTe region (diffusion component), and recombination on the front and back surfaces of the heterostructure. Good agreement between experimental and calculated spectra confirms the correctness of the chosen approach to describe photovoltaic processes. The best correspondence between the calculation and the experiment is achieved at the concentration of uncompensated acceptors $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ and the lifetime of electrons in the layer Cd_{1-x}Mg_xTe $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ s}$. In this case, the CdS film thickness was assumed to be equal to $d_{\text{CdS}} = 50 \text{ nm}$, although its actual thickness is $\sim 100 \text{ nm}$. It

is considered that such a decrease in d_{CdS} may be due to mixing (internal diffusion) between the layers of CdS and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

For the CdS/CdTe heterostructure made by the same technology, the best agreement between the calculated and experimental quantum efficiency spectra is achieved at: $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9}$ s and $N_a - N_d = 1,2 \cdot 10^{17}$ cm⁻³. In addition to the shift of the long-wavelength edge of the sensitivity of CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ in the region of short wavelengths, the most significant difference between the spectra of the photoelectric quantum efficiency $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ of CdS/CdTe and CdS/ $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ is that for the CdS/ $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ heterostructure $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ increases more smoothly with decreasing wavelength, because the absorption edge of the $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ layer is rather blurred in comparison with CdTe.

The fourth section devoted to the possibility of using the CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ heterostructure as the top element of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CuInSe}_2$ tandem solar cells. The bottom element is a typical thin-film *p-n* heterojunction based on *p*-CuInSe₂ (2 μm) and *n*-CdS (20-50 nm) and molybdenum ohmic contact. A thin layer of ZnO doped with Al (~ 300 nm) serves as a transparent front contact. The *n*-CdS thin film and the *p*-CdMgTe (1-2 μm) layer form a *p-n* heterojunction of the top solar cell. A thin layer of *p*-ZnTe:N (~ 100 nm, ZnTe band gap is 2.25 eV) serves as an electrical contact to $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ and ZnO:Al, ensuring the monolithic nature of the device and transparency to optical radiation penetrating through the upper layer.

The main results of the study on $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CuInSe}_2$ tandem solar cell can be summarized as follows:

1) The band gap of CdTe (1.47 eV) and CdMgTe samples (1.54 and 1.6 eV) was determined in the spectral region with low optical transmission where the amplitude of periodic changes (oscillations) caused by interference of light during multiple reflections in the SnO₂: F, CdS and CdTe thin films, significantly weakened.

2) Reflectivity at the interface air/CMT exceeds 23–25%, but in real tandem structure where the CMT is in contact with ZnTe the reflection coefficient is 2–3 orders of magnitude lower, which explains the virtual absence of oscillations in the quantum efficiency spectra of solar cells.

3) The integral optical characteristics of solar cells such as the spectral density of the incident photon flux and short-circuit current density can be accurately determined without taking into account multiple reflections and interference effects.

4) The CdS/CdMgTe top cell demonstrates a transmission exceeding 85% in the spectral range of 850–1150 nm.

5) The optimal value of the band gap of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ for a tandem structure with a bottom CuInSe_2 solar cell is ~ 1.65 eV with the same efficiency of photoelectric conversion.

Key words: CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin-film heterostructures, CdMgTe/ CuInSe_2 tandem solar cells, electrical, optical and photoelectric characteristics, photoelectric quantum efficiency.

Список публікацій основних наукових результатів дисертації

1*. Т.І. Mykytyuk, V.Ya. Roshko L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko. Limitations on Thickness of Absorber Layer in CdS/CdTe Solar Cells // *Acta Physica Polonica* (impact factor 0,577). – 2012. – Vol. 122. № 6. – P. 1073-1076

2*. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, T.I. Mikityuk. Absorptivity of Semiconductors Used in the Production of Solar Cell Panels // *Semiconductors* (impact factor 0,937), 2012, Vol. 46, No. 4, pp. 466–470.

3*. L.A. Kosyachenko, T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, O.L. Maslyanchuk, O.S. Martinez, E.R. Pérez, X. Mathew. Electrical characteristics of thin-film CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells // *Solar Energy* (impact factor 5,742). – 2014. – 109. – P. 144–152.

4*. Т.І. Микитюк, Л.А. Косяченко, X. Mathew, І.М. Фодчук, Кульчинський В.В., Маслянчук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*. – 2014, – Т.11(4). – С. 71-80

5*. L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk, T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchinsky Optical characteristics of CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ two-terminal tandem solar cell // *Solar Energy* (impact factor 5,742). – 2015. – Vol. 116. P.399-406.

- 6*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // 2019 Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC), October 26-November 2, 2019, 2 pages.
- 7*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk Charge transport mechanismus and efficiency spectra of thin-film CdS/CdMgTe neterostructures with different mercury content // Proceedings SPIE. – 2020. – 11369. – P.1136917 (IP(2020)=0,5)).
- 8*. О.Л. Масляничук, Т.И. Микитюк, И.М. Фодчук. Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктуры CdS/CdMgTe для тандемных солнечных элементов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2019. – 17(4). – P.117-128.

Апробація матеріалів дисертації

- 9*. Т.И. Mykytyuk, V.Ya. Roshko, L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko. Limitations on Thickness of Absorber Layer in CdS/CdTe Solar Cells // The 41-th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, 8-15 June 2012: Book of Abstracts – Krynica-Zdroj, Poland. – 2012. – P. 183.
- 10*. V. Ya. Lytvynenko, T. I. Mykytyuk, L. A. Kosyachenko. Effect of Optical Losses on Efficiency of Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells // The 14-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, 24-27 October 2013: Book of Abstracts – Kyiv, Ukraine. – 2013. – P. 139.
- 11*. Т.И. Mykytyuk, L.A. Kosyachenko, X. Mathew, V.M. Sklyarchuk Current-Voltage Characteristic and Efficiency Spectrum of Thin-Film CdS/CdMgTe Heterostructure for Tandem Solar Cells // Abstract of 42nd International School and Conference on the physics of Semiconductors, Wisla, Poland, June 22-27, 2013, P. 229.
- 12*. Микитюк Т.І., Косяченко Л.А., Фодчук І.М., Кульчицький В.В., Масляничук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. Тези доповідей 6-тої Міжнародної науково-технічної конференції

«Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р. - С. 93.

13*. T.I. Mykytyuk, V.Ya. Lytvynenko, L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk. Theoretical Description of Quantum Efficiency Spectra of Thin Film CuInSe_2 and Cu(In,Ga)Se_2 Solar cells // Abstract of XXXXIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica-Zdroj, Poland, June 7-12, 2014. - P. 209.

14*. Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2015 Дніпропетровськ 25-27 листопада 2015р.

15*. T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchynsky, O.L. Maslyanchuk, X. Mathew. Photoelectrical properties of CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells. Abstract of XXXXV International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 18th - 24th, 2016. – P. 180.

16*. Т.І. Микитюк, І.М. Фодчук, В.В. Кульчинський, О.Л. Маслянчук. Механізм фотоелектричного перетворення в тонкоплівкових сонячних елементах на основі CdS/CdMgTe . Тези доповідей Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 26 – 30 вересня 2016 р.) С. 291-292.

17*. Olena Maslyanchuk, Ihor Fodchuk, Taras Mykytyuk, Mykhailo Motsak. Charge Transport Mechanisms and Efficiency Spectra of Thin-Film CdS/CdMgTe Heterostructures// Program of the 14th International Conference on Correlation Optics (16-19 September 2019, Chernivtsi, Ukraine). – M 25.

18*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // Abstracts of 26th Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor X- and Gamma-Ray Detectors Workshop, Manchester, UK, October 26-November 2, 2019. Poster Number: R-04-421. Paper ID: 1823.

ЗМІСТ

ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. ТОНКОПЛІВКОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ – ПЕРСПЕКТИВА СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ	22
1.1. Перспективи та проблеми сонячної енергетики	22
1.2. Вимоги до матеріалу фотоперетворювача	25
1.2.1. Фундаментальні характеристики напівпровідникових матеріалів	26
1.2.2. Електромагнітне випромінювання Сонця	33
1.3. Основні технології та стан розробок сонячних елементів на основі CdS/CdTe і CdS/CdMgTe	35
1.3.1. Методи виготовлення сонячних елементів на основі CdS/CdTe	36
1.3.2. Характеристики сонячних елементів на основі CdTe/CdS	43
1.3.3. Твердий розчин CdMgTe як поглинаючий шар сонячного елемента	44
1.4. 1.4. Тандемні сонячні елементи	44
Висновки до розділу 1	46
РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ CdS/Cd _{1-x} Mg _x Te	48
2.1. Поглинальна здатність CdTe у порівнянні з іншими тонкоплівковими матеріалами	48
2.2. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента	52
2.3. Об'єкти для досліджень	55
2.4. Темнова вольт-амперна характеристика	58
2.5. Теорія рекомбінації у збідненому шарі	58
2.6. Теорія Саа-Нойса-Шоклі	64
2.6.1. Зіставлення розрахунків з експериментальними даними	67
2.6.2. Вплив температури на вольт-амперну характеристику	71
2.6.3. Вплив шунтування на вольт-амперну характеристику	73
Висновки до розділу 2	75
РОЗДІЛ 3. СПЕКТРАЛЬНИЙ РОЗПОДІЛ КВАНТОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ CdS/CdMgTe	76
3.1. Оптичне пропускання шарів ІТО і CdS	76

3.2. Теорія фотоелектричного перетворення та переносу заряду в гетероструктурі CdS/CdMgTe	80
3.2.1 Перенос заряду	80
3.2.2. Густина електронного та діркового струму	84
3.2.3. Дифузія неосновних носіїв заряду	85
3.2.4. Електростатика <i>p-n</i> переходу	86
3.2.4. Граничні умови для сонячних елементів	90
3.2.5. Ступінь генерації та рівняння дифузії неосновних носіїв заряду	92
3.3. Зіставлення розрахунків з спектральним розподілом квантової ефективності	93
Висновки до розділу 3	96
РОЗДІЛ 4. МОЖЛИВОСТІ ЗБІЛЬШЕННЯ КВАНТОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ CdS/CdMgTe СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА В СУКУПНОСТІ З CdS/CuInSe ₂	98
4.1. Сонячні елементи на основі CdS/CuInSe ₂	99
4.1.1. Способи виготовлення сонячних елементів	99
4.1.2. Параметри матеріалу	101
4.1.3. Продуктивність сонячного елемента	101
4.1.4. Вплив домішок на властивості плівок CuInSe	103
4.2. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se ₂	104
4.2.1. Зразки і параметри матеріалів	104
4.2.2. Експериментальні дані	107
4.2.3. Криві поглинання CdMgTe	108
4.2.4. Оптичне пропускання верхнього сонячного елемента	111
4.2.5. Густина струму короткого замикання в сонячних елементах	114
4.2.6. Пропускання верхнього сонячного елемента з урахуванням багаторазових відбивань	116
Висновки до розділу 4.	118
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ	119
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	121

ВСТУП

Актуальність теми

Упродовж останніх десятиліть швидко розвивається тонкоплівкова фотовольтаїка з меншими витратами матеріалу і вищою продуктивністю виробництва порівняно з традиційною технологією на кремнієвих пластинах. Однак, рекордні значення ефективності сонячних елементів на основі CdTe (22%) [1] далекі від теоретичного ліміту Шоклі-Квайссера для сонячних елементів (28-30%), в основному, через малу напругу холостого ходу [2]. Серед інших факторів, однією з важливих характеристик, що визначають ефективність сонячної батареї, є спектральний розподіл квантової ефективності, який враховує вплив дрейфової та дифузійної складових фотоструму і, зрештою, густину струму короткого замикання. Кількісний опис спектрів квантової ефективності тонкоплівкових сонячних елементів CdS/CdMgTe з урахуванням рекомбінаційних втрат на інтерфейсі CdS-CdMgTe і та тильній поверхні шару поглинача CdMgTe дозволяє сформулювати причини недостатньої ефективності сонячної батареї, а також рекомендації щодо її покращення. Тому дослідження можливостей підвищення ефективності гетероструктур на основі CdTe є актуальними як з наукової, так і економічної точок зору.

Один із способів підвищення квантової ефективності є використання монолітних послідовно сполучених тандемних структур, в яких шари з різною шириною забороненої зони фотоелектрично активного шару (поглинача) накладаються один на одного. Ширина забороненої зони верхнього компонента більша, ніж нижнього, тому частина довгохвильового випромінювання, що пройшло крізь верхній шар, поглинається в нижньому, у результаті чого ефективність тандемної структури стає вищою, ніж одиничного сонячного елемента. За теоретичними прогнозами ефективність тандема з двома поглинаючими шарами може досягти ~25 % (AM1.5) при оптимальному співвідношенні ширини забороненої зони та оптимальній ефективності обох компонентів тандема [3]. Твердий розчин $Cd_{1-x}Mg_xTe$ є одним з кандидатів для верхнього елемента тандемного сонячного елемента за умови досягнення

необхідного значення ширини забороненої зони, яку, як відомо, можна змінювати в межах від 1,5 до 3,5 еВ ($x=0\div 1$). Це дозволяє охопити всю область видимого спектра при зміні сталої ґратки CdTe всього лише на 0,7% [4]. Ще однією перевагою CdMgTe є можливість легування домішками *p*- та *n*-типу. В літературі повідомляється про виготовлення тонких плівок CdMgTe методом молекулярно-променевої епітаксії і методом напилення. Для нижнього сонячного елемента в тандемі, згідно з теоретичними розрахунками, придатний напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g \approx 1-1,1$ еВ, яким є добре освоєний диселенід міді-індію CuInSe_2 з $E_g \approx 1$ еВ.

Експериментальні дослідження і комп'ютерні розрахунки електричних і фотоелектричних характеристик гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, знаходження оптимального значення ширини забороненої зони верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe сонячного елемента, аналіз співвідношення густини струмів короткого замикання верхнього Cd_{1-x}Mg_xTe і нижнього CuInSe_2 сонячних елементів із врахуванням оптичного пропускання шарів було основною метою представленої дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Результати представлені у дисертаційній роботі, виконано відповідно до програм наукової тематики кафедри інформаційних технологій та комп'ютерної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, зокрема:

- «Розробка методів прецизійної X-променевої дифрактометрії деформаційних станів епітаксціальних наноструктур з гетеровалентними переходами A_3B_5/A_2B_6 » (№0114U003702, 2014-2015 рр.).
- «Нові підходи у розвитку структурно-чутливої X-променевої спектрометрії та дифрактометрії складних кристалічних сполук, тонкошарових та нанорозмірних шаруватих систем» (№0119U100731, 2019-2021 рр.).
- «Особливості X-променевої діагностики наноструктурної релаксації і дефектоутворення в складних за кристалічною будовою гетеросистемах, тонких плівках та нанокомпозитах» (№0121U112391, 2021-2024 рр.).

Метою дисертаційної роботи є: експериментальні та теоретичні дослідження електричних, оптичних та фотоелектричних процесів у тонкоплівкових напівпровідникових гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te, з'ясування можливостей підвищення ефективності фотоелектричного перетворення, зокрема, пошук оптимальних параметрів гетероструктури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe для ефективного застосування у тандемі з гетероструктурою CdS/CuInSe₂.

Досягнення поставленої мети потребувало розв'язання таких **задач**:

1. Експериментальні дослідження вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з різним вмістом магнію (0-8%) при різних температурах. Визначення електричних параметрів CdTe і Cd_{1-x}Mg_xTe, зокрема: опору підкладки R_s , питомого опору матеріалу підкладки ρ , концентрації дірок у валентній зоні p , енергії термічної активації електропровідності ΔE , енергії рівня Фермі $\Delta\mu$.

2. З'ясування механізмів переносу заряду в гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te при прямому і зворотному зміщенні.

3. Комп'ютерне моделювання вольтамперних характеристик, визначення основних параметрів гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te, а саме: концентрації некомпенсованих домішок $N_a - N_d$; часу життя електронів і дірок (τ_{n0} і τ_{p0}), висоти потенціального бар'єра ϕ_{bi} , енергії генераційно-рекомбінаційного центру E_t . Зіставлення експериментальних залежностей, отриманих при різних температурах, з теорією генерації рекомбінації в області просторового заряду Саа-Нойса-Шоклі.

4. Експериментальні дослідження спектрів оптичного пропускання гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з різним вмістом магнію (0-8%), розрахунок спектрів коефіцієнта поглинання, визначення значень ширини забороненої зони шару Cd_{1-x}Mg_xTe.

5. Модифікація алгоритму розрахунку спектрів фотоелектричної квантової ефективності гетероструктур CdS/CdTe ір врахуванням експериментальних кривих оптичного пропускання для теоретичного опису

квантової ефективності гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe.

6. Формулювання умов отримання гетероструктури на основі та CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe з максимально можливою квантовою ефективністю та з мінімальними рекомбінаційними втратами в області просторового заряду.

7. Розрахунок струму короткого замикання у верхньому і нижньому елементах тандемної структури Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂ ір врахуванням пропускання спектрів шарів скло/SnO₂/CdS/CdMgTe та у нижньому елементі із врахуванням спектрів пропускання шарів CdMgTe/ZnTe/SnO₂:F/ZnO/CdS.

8. Визначення оптимального значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe, при якій струми короткого замикання однакові для обох елементів тандемної структури.

Об'єкт досліджень: серія тонкоплівкових гетероструктур CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію, виготовлених методом вакуумного випаровування; гетероструктури CdS/CuInSe₂.

Предмет досліджень: закономірності та процеси, які впливають на квантову ефективність фотоелектричного перетворення, процесів переносу та рекомбінацію носіїв заряду в гетероструктурах CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Поглинання та відбивання оптичного випромінювання в шарах CdS/CdTe та тандемній структурі на основі шарів Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe₂

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що *вперше*

1. Аналіз вольт-амперних характеристик структур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te при різних температурах та співставлення з результатами розрахунків згідно теорії генерації-рекомбінації в області просторового заряду Саа-Нойса-Шоклі дозволило пояснити особливості струмопереносу і визначити ключові параметри досліджуваних гетероструктур CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, енергію генераційно-рекомбінаційного центру $E_t = 0,79 - 0,80 \text{ eV}$, час життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0} \approx 10^{-9} \text{ с}$, висоту енергетичного бар'єра $\phi_{bi} = 0,642 \text{ eV}$.

2. Експериментально визначено спектральні залежності оптичного пропускання гетероструктур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з вмістом магнію 0-8% в діапазоні довжин хвиль 300-1200 нм. На основі отриманих кривих, із урахуванням коефіцієнтів поглинання та відбивання на межах поділу шарів гетероструктур, розраховані спектральні залежності коефіцієнтів поглинання $\alpha(\lambda)$, які були використані для обчислення спектрів квантової ефективності за формулами, модифікованими для випадку $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Співставлення експериментального спектра фотоелектричної квантової ефективності $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ із спектром, розрахованим з використанням вимірних спектрів пропускання показало, що фізичні моделі, розроблені для інтерпретації спектрів квантової ефективності тонкоплівкових CdS/CdTe , придатні для структур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ при концентраціях магнію 0-8%. Це дозволило визначити ключові параметри гетероструктури: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та час життя електронів у поглинаючому шарі $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$.

3. Розраховано інтегральні характеристики елементів тандемної структури, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання із врахуванням спектрів пропускання шарів скло/ SnO_2 / CdS/CdMgTe (для верхнього) та $\text{CdMgTe}/\text{ZnTe}/\text{SnO}_2:\text{F}/\text{ZnO}/\text{CdS}$ (для нижнього елемента). Доведено: через те, що коефіцієнт відбивання на контакті $\text{CdMgTe}/\text{ZnTe}$ у монолітній тандемній структурі на 2-3 порядки менший, ніж на межі поділу повітря/ CdMgTe , інтегральні характеристики тандемного сонячного елемента можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів, а осциляції, які спостерігаються в спектрах пропускання, практично відсутні у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

4. Експериментально визначено ширину забороненої зони 1,47 еВ для CdTe , 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ на ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні у плівках $\text{SnO}_2:\text{F}$, CdS і CdTe

значно послаблена. Визначено оптимальне значення ширини забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ для тандемної структури з нижнім CuInSe_2 сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення: $E_g = 1,65$ eВ. Показано, що пропускання верхнього сонячного елемента у спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

Практичне значення одержаних результатів

Отримані результати можуть бути використані при проектуванні високоефективних сонячних елементів на основі CdS/CdTe і $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, а також тандемних сонячних елементів $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}/\text{CuInSe}_2$ з оптимальними параметрами для повномасштабного промислового виробництва сонячних електростанцій.

Результати, отримані у дисертації також можуть бути використані у навчальному процесі, зокрема у таких спецкурсах: "Дефекти в кристалах", "Фізика твердого тіла", "Фізика напівпровідників", "Фізичні основи твердотільної електроніки" тощо.

Достовірність та обґрунтованість одержаних результатів викладених у дисертації, базується на застосуванні сучасних фізичних методів досліджень електричних, оптичних і фотоелектричних характеристик напівпровідникових тонкоплівкових гетероструктур, а також відповідних математичних методів обробки експериментальних результатів із використанням достовірних даних (зокрема, оптичних констант матеріалів) та використанні сучасного програмного забезпечення для моделювання фізичних процесів.

Особистий внесок здобувача. Дисертант брав активну участь у постановці задач, обговоренні та інтерпретації результатів в усіх опублікованих у співавторстві роботах [1*-18*].

У працях [1*, 4*-8*] особистий внесок полягає у проведенні експериментальних досліджень спектрів оптичного пропускання гетероструктур CdS/CdTe та $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, комп'ютерній обробці отриманих результатів, у роботі [5*] - у розрахунках густини струму короткого замикання тандемних сонячних елементів, у роботі [2*] - в теоретичних розрахунках

поглинальної здатності напівпровідникових матеріалів, у роботах [5*, 7*, 8*] експериментальні спектри квантової ефективності були співставлені дисертантом із спектрами квантової ефективності розрахованими за модифікованим алгоритмом, у роботі [6*] дисертант брав участь в обговоренні експериментальних результатів та підготовці статті до друку, у публікаціях [3*, 7*, 8*] – у вимірюваннях темнових вольт-амперних характеристик гетероструктур CdS/CdTe та CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe та у їх зіставленні із теорією генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі.

У всіх роботах, де дисертант є співавтором, він брав участь у постановці задачі, аналізі отриманих результатів, виборі фізичних наближень та теорій для опису властивостей досліджуваних зразків, формуванні висновків та практичних рекомендацій на їх основі, підготовці публікацій та участі в конференціях.

Публікації. У дисертації узагальнено наукові результати, опубліковані у 18 працях, з них – 8 статей у міжнародних та вітчизняних фахових виданнях [1*-8*] та 10 тез доповідей на міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях [9*-18*].

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, викладені в дисертації, доповідались і обговорювались на:

1. XXXXI Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 7-12 червня 2014 р. Криниця-Здруй, Польща.
2. 14-й Міжнародній конференції молодих вчених Оптика і Високотехнологічне матеріалознавство, 24-27 жовтня 2013 р., Київ, Україна.
3. XXXXII Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 22-27 червня 2013 р., Вісла, Польща.
4. XXXXIII Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 7-12 червня 2014 р., Криниця-Здруй, Польща.
5. Міжнародній науково-технічній конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», 29 вересня – 3 жовтня 2014 р., Одеса, Україна.
6. Всеукраїнській науково-практична конференція «Перспективні напрямки

сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2015 Дніпропетровськ 25-27 листопада 2015р.

7. XXXXV Міжнародній конференції з фізики напівпровідників, 18-24 червня 2016 р., Щирк, Польща.

8. VII Українській науковій конференції з фізики напівпровідників (УНКФН-7), 26 – 30 вересня 2016 р., Дніпро, Україна.

9. XIV Міжнародній конференції з кореляційної оптики, 16-19 вересня 2019 року, Чернівці, Україна.

10. XXVI міжнародна конференція з медичної візуалізації та семінар із напівпровідникових детекторів X- і гамма- випромінювання, що функціонують при кімнатній температурі, 16-23 жовтня 2021 р., Манчестер, Велика Британія.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, які присвячені основним результатам роботи, висновків, списку цитованої літератури. Загальний обсяг роботи – 131 сторінок машинописного тексту, містить 9 таблиць та 68 рисунків. Список цитованої літератури містить 163 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ТОНКОПЛІВКОВІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ – ПЕРСПЕКТИВА СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

1.1. Перспективи та проблеми сонячної енергетики

Однією з найважливіших проблем людства є забезпечення зростаючих потреб споживання енергії. Станом на 2015 рік людство споживало 17.4 ТВт енергії. Навіть у XXI столітті основним її джерелом є спалення викопного палива – нафти, газу і вугілля, їх частка складає близько 80% від всієї енергії, ще 5% припадає на атомну енергетику і 10% на відновлювальні джерела енергії [5]. Незважаючи на те що запаси традиційних джерел енергії далекі від вичерпання, близько 170 країн розробили стратегію застосування відновлювальних джерел енергії, а більше 150 країн залучають значні інвестиції для їх впровадження [6]. 90% цих інвестицій припадають на вітрову та сонячну енергетику, з 2009 по 2017 рік ціна на сонячні модулі та вітрові електростанції впала на 80% [6].

Потужність сонячної енергетики зросла на 34% між 2000 і 2021 роками [7], загальний обсяг виробництва енергії досяг 302 ГВт і складає 1.8% від всієї виробленої енергії. Хоча загальний обсяг енергії, що отримує Земля від Сонця за одну годину перевищує енергію, яку людство споживає за цілий рік [8, 9], для того щоб сонячна енергетика змогла замінити традиційну, їй потрібно вирішити ряд проблем:

1. В першу чергу для здешевлення фотовольтаїки слід підвищувати *ефективність фотоелектричного перетворення*.

Основним матеріалом (на ~90%) у сучасній сонячній енергетиці є кремній – монокристалічний (c-Si), полікристалічний (m-Si), аморфний (a-Si). Станом на 2017 рік ефективність монокристалічного кремнію складає 26.7% [7, 10]. Незважаючи на зусилля вчених і технологів у багатьох установах світу впродовж півстоліття, кремнієва енергетика не може забезпечити бажаних високих обсягів виробництва через занадто високу енергоємність, трудомісткість і матеріалоемність, а отже, – зависоку вартість продукції. В

зв'язку з цим посилились пошуки альтернативних матеріалів які зможуть бути економічно вигіднішими. Особливу цікавість викликають напівпровідникові матеріали з прямими міжзонними переходами, у яких для поглинання сонячного випромінювання потрібен шар напівпровідника мікронної товщини, тобто на 2 порядки тонший порівняно з c-Si чи m-Si. Тоді й вимоги до чистоти й кристалічної досконалості матеріалу значно послаблюються. Адже для «збирання» фотогенерованих носіїв заряду їх довжина дифузії може бути на 2 порядки, а час життя – на 4 порядки меншими (!). Прикладом перспективних тонкоплівкових матеріалів є аморфний кремній (a-Si), телурид кадмію (CdTe), діселенід міді-індію (CuInSe₂), діселенід міді - галію (CuGaSe₂).

Але пошук нових напівпровідникових матеріалів - це не єдиний варіант розвитку у напрямку збільшення ефективності. Для збільшення ефективності також використовують досягнення нанотехнологій, зокрема сонячні елементи на основі органічних барвників. Такі сонячні елементи складаються з чотирьох основних компонентів: напівпровідникового електрода (n-тип TiO₂, p-тип NiO), сенсibiliзуючого барвника, з великою концентрацією електронів, окислювально-відновлювальне середовище та тильний електрод (карбон або платина) [11]. Основними перевагами цих систем є простота виготовлення (їх можна друкувати), гнучкість та дешевизна [12]. Але для виходу на ринок потрібно вирішити проблему швидкої деградації. Також слід зазначити, що ефективність таких пристроїв сильно обмежується їх малою поглинальною здатністю [13].

Останнім часом відбувається стрімкий прогрес у розвитку сонячних елементів на основі перовскітів - сполук, які визначаються формулою ABX₃, де X - це галоген, А та В - це катіони різних розмірів. Такі сонячні елементи можуть мати ефективність до 31% [14]. Головним недоліком, який перешкоджає виходу на ринок, є нестабільність таких сонячних елементів [15].

Іншим способом підвищення ефективності сонячних елементів є застосування концентраторів випромінювання. Ці пристрої забезпечують попадання на приймач максимальної енергії за допомогою дзеркал, без

фокусування на ньому чіткої картинки джерела . Це дозволяє значно зменшити площу сонячних елементів, що в свою чергу робить вигіднішим застосування дорожчих високоефективних матеріалів, які без застосування концентраторів були б економічно не вигідними. Станом на 2017 рік потужність окремих систем з концентраторами світла (CPV) становить 30 МВт, а загальна потужність таких систем складає 370 МВт [16]. Головними недоліками, які суттєво обмежують можливості використання CPV, є значне зменшення ефективності при відсутності прямого сонячного випромінювання (в хмарну погоду, а також те, що система, яка відслідковує положення Сонця та повертає дзеркала, збільшує вартість та складність інсталяції. Для таких систем дуже важливим є очищення поверхонь для мінімізації втрат. Ще одним важливим недоліком є обмежений ринок, ці системи можуть бути вигідними лише в місцевості з високим рівнем сонячного випромінювання.

2. Головною причиною високої вартості сонячної енергії та багатьох інших відновлюваних джерел є *потреба зберігання енергії*. Сонячні батареї не працюють вночі, тому в денний період, окрім безпосереднього споживання енергії вдень, слід створити її запас. Енергію можна зберігати за допомогою літій-іонних батарей. Вони є досить ефективними для побутової електроніки, але для промислового зберігання енергії потрібні набагато більші батареї, ефективність яких спадає із їх збільшенням, крім того розмір, сам по собі, теж стає проблемою. Тому їх масове використання на даний час є дуже дорогим рішенням. Крім того, літій-іонні батареї мають небезпеку самозапалення, їх час експлуатації складає не більше трьох років, після чого виникає проблема утилізації.

Ще одним способом зберігання енергії є перетворення електричної енергії в механічну енергію обертання супермаховика. Перевагами цього способу є високий термін роботи маховика та його ефективність, низький вплив на довкілля, можливість збереження мегаджоулів енергії [17]. Важливим недоліком є небезпека того, що колесо зірветься з осі обертання і спричинить руйнування. Також енергію можна зберігати шляхом стискування повітря. В час,

коли споживання енергії низьке, її надлишок витрачається на стиснення повітря у малий об'єм (зазвичай 4-8 МПа) [18]. Для вивільнення енергії повітря випускають з резервуару і змішують з паливом. При цьому обертається турбіна, яка виробляє електроенергію. Головним недоліком такого методу є його низька ефективність (менше 45%) [19], що не дозволяє значно здешевити ціну електроенергії, а також те, що така система не є екологічно чистою.

Також джерелом енергії може бути гідроген. В паливних елементах електрична енергія може бути перетворена в його хімічну енергію, а потім навпаки. Паливні елементи зазвичай застосовуються разом з літій-іонними батареями. Такі системи зручні у віддалених районах, де електромережа недоступна. Паливні елементи розглядаються не тільки як стаціонарний засіб зберігання енергії але й мобільний [20], у такому випадку можуть бути недоліком вага та розміри елемента, тому ведуться роботи з їх мініатюризації [21]. Зрозуміло, що повний перехід на відновлювані джерела енергії неможливий без вирішення проблеми зберігання енергії. Ці системи повинні поєднувати в собі дешевизну, простоту в обслуговуванні та ефективність.

3. Із зростанням сонячної енергетики постає проблема *утилізації відпрацьованих сонячних панелей*. Їх час експлуатації коливається в межах 20-25 років [22]. У Європі для боротьби з відходами сонячної енергетики була створена PV Cycle Association - група фірм, яка підписала зобов'язання збирати на переробку відпрацьовані сонячні панелі і контролює 80% ринку європейської фотовольтаїки [23]. Важливим є те, що практично у кожному сонячному елементі є рідкісні матеріали, які важливо переробляти, а не утилізувати. Наразі відпрацьованих сонячних панелей недостатньо для того, щоб зробити бізнес з їх переробки вигідним.

1.2. Вимоги до матеріалу фотоперетворювача

Сонячні елементи можуть бути виготовлені із різноманітних напівпровідникових матеріалів, таких як GaAs, GaInP, Cu(InGa)Se₂ та CdTe, але найширше використовується Si (кремній) – кристалічний та аморфний [24]. Матеріали для сонячних елементів обираються з огляду на їх поглинальну

здатність, відповідність спектру сонячного випромінювання та вартість виготовлення. Кристалічний кремній зайняв лідируючі позиції у фотовольтаїці ще з 50-их років [25] завдяки тому, що його поглинальна характеристика доволі добре співпадає із спектром сонячного випромінювання, а також налагодженій технології виробництва, яка є результатом широкого використання кремнію у електроніці. Незважаючи на це, тонкоплівкові матеріали поступово відвойовують своє місце на ринку фотовольтаїка, і в майбутньому їх частка буде тільки зростати [26].

1.2.1. Фундаментальні характеристики напівпровідникових матеріалів

Напівпровідники, що застосовуються в електроніці, є дуже чистими кристалічними матеріалами, тобто атоми в кристалічній ґратці розташовані у чіткій послідовності. Кремній має 4 валентних електрони, які зумовлюють ковалентний зв'язок з сусідніми атомами. Це, разом із властивостями атомів напівпровідника, зумовлює його електронні властивості. В кристалічному кремнії атоми згруповані в ґратку типу алмазу з тетраедричною структурою – чотири зв'язки з кутом 109.5° між ними. Така послідовність атомів може бути представлена у вигляді двох гранецентрованих ґраток (*fcc*), в яких одна комірка зсунута по діагоналі на одну чверть довжини відносно іншої. Подібну будову має сфалеритова ґратка, яка властива багатьом III-V (наприклад, GaAs) та II-VI (наприклад, CdTe) сполукам. У GaAs та CdTe одна із підґраток повністю складається із атомів галію (кадмію), а інша - з атомів арсену (телуру).

З точки зору фізики сонячних елементів важливо, як кристалічна ґратка напівпровідника впливає на його електронні властивості. Рух електрона у напівпровіднику може бути представлений як рух у системі із складною внутрішньою структурою, яка визначається полями, створеними атомними ядрами компонентів і електронами, зв'язаними із ядрами. Динамічна поведінка електронів може бути представлена через хвильову функцію ψ , яка отримується із розв'язку стаціонарного рівняння Шредінґера [27]:

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{h^2} [E - U(\vec{r})] \psi = 0, \quad (1.1)$$

де m - маса електрона, h - стала Планка, E - енергія електрона, $U(\vec{r})$ - періодична потенціальна енергія всередині кристалу. Розв'язок цього рівняння дає зонну структуру напівпровідника. У кристалі маса електрона m замінена на ефективну масу m^* , яка враховує взаємодію електрона з кристалом.

Як відомо, ефективна маса електрона визначається кривизною енергетичної зони [27]:

$$m^* \equiv \left[\frac{d^2 E}{dp^2} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{h^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right]^{-1}. \quad (1.2)$$

Поблизу максимуму валентної зони ефективна маса негативна. Електрони заповнюють стани від нижнього до верхнього, біля вершини валентної зони вони порожні через термічні переходи електронів у зону провідності. Ці незаповнені стани можуть бути представлені як позитивно заряджені квазічастинки (дірки), які мають позитивну ефективну масу. Треба зазначити, що, згідно (1.2), ефективна маса електрона m_e^* і ефективна маса дірки m_p^* не є сталими в межах енергетичної зони. Натомість поблизу екстремумів зон ефективні маси електронів і дірок можна вважати константами. Це дуже практичне припущення, яке значно спрощує моделювання процесів у сонячному елементі.

Утворення електронно-діркових пар суттєво важливе для функціонування сонячних елементів. Збудження електрона із валентної зони (на його місці залишається дірка) в зону провідності під дією випромінювання називається *фундаментальним поглинанням*. Повна енергія та імпульс усіх частинок, задіяних у цьому процесі, зберігаються. Якщо мінімум енергії у зоні провідності і максимум енергії у валентній зоні розташовані в одній точці зони Бріллюена (характеризуються одним значенням хвильового вектора) (рис 1.1), то напівпровідник є прямозонним. Якщо екстремуми зон не співпадають, то напівпровідник непрямоzonний. Прямозонним напівпровідникам характерне

краще поглинання. Процес поглинання для таких напівпровідників, як GaAs, GaInP, CdTe, та $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$, схематично показаний на рис 1.1, а. У процесі переходу повинні зберігатись як енергія, так і момент імпульсу. Кожен початковий рівень енергій E_1 та момент імпульсу p_1 у валентній зоні, відповідають кінцевому рівню в зоні провідності з енергією E_2 та моментом імпульсу p_2 .

В непрямозонних напівпровідниках, таких як Si чи Ge, де максимум валентної зони і дно зони провідності мають різні значення хвильового вектора, закон збереження моменту імпульсу для електрона вимагає участі третьої частинки (фонона), як це проілюстровано на рис 1.1, б.

Оскільки і фонон, і електрон необхідні для поглинання в непрямозонному напівпровіднику, то коефіцієнт поглинання залежить не тільки від заповнення початкових станів електронів та вільного місця кінцевих, а й від доступності фононів (як поглинутих так і емітованих) з необхідним квазіімпульсом. Таким чином, у порівнянні із прямими переходами, для непрямозонних напівпровідників коефіцієнт поглинання відносно малий. Як результат, світло в непрямозонних напівпровідниках проникає глибше, ніж в прямозонних. Це проілюстровано на рис 1.3 для Si та GaAs.



Рис 1.1. Поглинання фотонів з енергією $h\nu = E_2 - E_1 > E_g$ у прямозонному (а) та фотонів з енергіями $h\nu < E_2 - E_1$ та $h\nu > E_2 - E_1$ у непрямозонному (б) напівпровіднику [27].

Прямі переходи без участі фононів, можливі в непрямозонних напівпровідниках, якщо енергія фотона достатньо висока (для Si це 3.3 eV). Також слід зазначити, що у прямозонних напівпровідниках у процесі поглинання фотонів можуть приймати участь фонони.

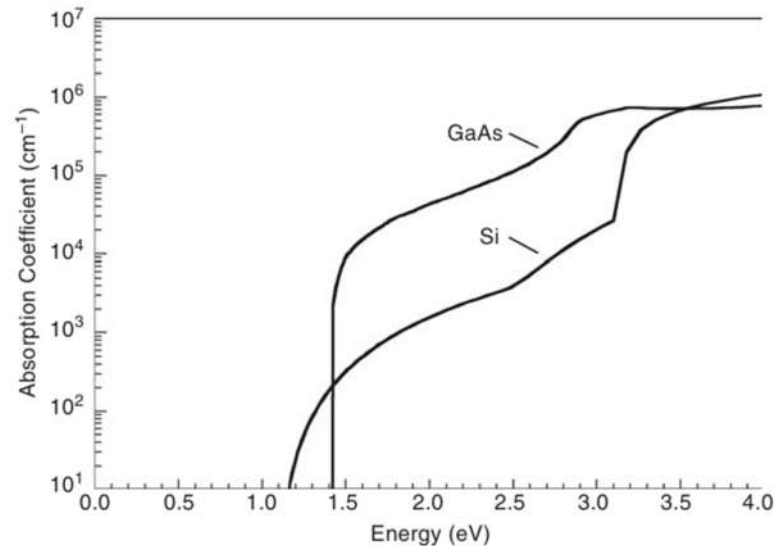


Рис 1.2. Коефіцієнт поглинання як функція енергії фотона, для кремнію Si (непрямозонний) та GaAs (прямозонний) при температурі 300 К. Ширина забороненої зони 1.12 та 1.42 eV, відповідно [27].

Окрім зазначених вище, при оптичному поглинанні у напівпровідниках можуть спостерігатися й інші механізми, наприклад, поглинання за присутності електричного поля (ефект Франца-Келдиша), поглинання домішками або дефектами, особливо у сильно легованих напівпровідниках.

Рівень генерації електронно-діркових пар (число електронно-діркових пар на cm^3 за секунду), можна представити як функцію від координати в сонячному елементі [27]:

$$G(x) = (1 - s) \int_{\lambda} (1 - r(\lambda)) (f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha x}) d\lambda \quad (1.3)$$

де s - фактор затінення сіткою, $r(\lambda)$ - коефіцієнт відбивання, $\alpha(\lambda)$ - коефіцієнт поглинання, $f(\lambda)$ - потік фотонів (число фотонів, падаючих на одиницю площі за одиницю часу). За початок відліку ($x = 0$) прийнято поверхню, на яку падають фотони. Запишемо коефіцієнт поглинання через довжину хвилі використавши вираз $h\nu = hc/\lambda$. Потік фотонів отримується шляхом ділення падаючої потужності на кожній довжині хвилі на відповідну енергію фотона.

Поглинання вільними носіями, при якому електрони в зоні провідності отримують енергію фотона і переміщуються на вищий рівень в тій же зоні (аналогічно для дірок у валентній зоні), помітне тільки для фотонів з енергією $E < E_g$, тому коефіцієнт поглинання вільними носіями зростає із збільшенням довжини хвилі [27]:

$$\alpha_{fc} \propto \lambda^\gamma \quad (1.4)$$

де $1.5 < \lambda < 3.5$ [28]. У одноперехідних сонячних елементах, це не впливає на утворення електронно-діркових пар, і може бути проігнороване (також поглинання вільними носіями може бути використане для визначення концентрації носіїв у сонячному елементі, що в свою чергу дозволить обчислити рекомбінаційні параметри). Однак поглинання вільними носіями слід враховувати у тандемному сонячному елементі, де елемент з більшою шириною забороненої зони розташований, над елементом з вузкою. Фотони з енергією, замалою для поглинання у верхньому елементі ($h\nu < E_{g1}$), будуть поглинуті нижнім, якщо ($h\nu > E_{g2}$). Звичайно, кілька сонячних елементів можна розташувати послідовно: $E_{g1} > E_{g2} > E_{g3}$. Кількість фотонів, які проникатимуть крізь верхні сонячні елементи, зменшуватиметься внаслідок поглинання вільними носіями.

Як вже зазначалося, основним матеріалом (на $\sim 90\%$) у сучасній сонячній енергетиці є кремній – монокристалічний (c-Si), полікристалічний (m-Si), аморфний (a-Si) [29]. Пристрої на монокристалічному кремнії доволі досконалі, і, як наслідок, їх ефективність сягає 24.7% [30]. Однак кремній є непрямозонним напівпровідником (поглинання фотонів потребує участі фонона [28]) з шириною забороненої зони E_g 1.1 eV, в нього низький коефіцієнт поглинання і тому для ефективного сонячного елемента на основі кремнію треба використовувати шар товщиною ~ 200 мкм високої якості (для високої дифузійної довжини неосновних носіїв заряду). Технологія виробництва кремнієвих модулів давно налагоджена і тому важко знаходити додаткові шляхи покращення і здешевлення матеріалу [31]. Незважаючи на зусилля вчених і технологів у багатьох установах світу впродовж півстоліття, кремнієва

енергетика не може забезпечити бажаних високих обсягів виробництва через занадто високу енергоємність, трудомісткість і матеріалоємність, а отже, – зависоку вартість продукції.

Ці обмежуючі фактори значно послаблюються при переході від кремнію до напівпровідників з прямими міжзонними переходами, коли для поглинання сонячного випромінювання потрібен шар напівпровідника мікронної товщини, тобто на 2 порядки тонший порівняно з *c-Si* чи *m-Si*. Тоді й вимоги до чистоти й кристалічної досконалості матеріалу значно послаблюються [32]. Також важливим є те, що тонкоплівкові сонячні елементи на основі полікристалічних сполук не зазнають деградації, викликані тривалим опроміненням [33]. Найбільш багатообіцяючими кандидатами є гідрогенізований аморфний кремній, діселенід міді індію та телурид кадмію.

Перший тонкоплівковий сонячний елемент на основі гідрогенізованого аморфного кремнію був виготовлений у 1976 році [34]. Гідрогенізований аморфний кремній (*a-Si:H*) значно відрізняється від монокристалічного чи полікристалічного кремнію, він є прямозонним із шириною забороненої зони приблизно 1.7 eV (ширина зони може варіюватися в межах від 1.6 eV до 1.8 eV в залежності від способу напилення). В результаті коефіцієнт поглинання для (*a-Si:H*) приблизно на порядок вищий, ніж для монокристалічного та полікристалічного кремнію, а отже для повного поглинання падаючого випромінювання потрібна тонка плівка матеріалу. Також слід зазначити, що коефіцієнт поглинання фотонів з енергією, більшою за ширину забороненої зони, теж вищий, ніж у кристалічного кремнію. Були отримані моно переходи на основі (*a-Si:H*) з ефективністю 9.5% [30], але обсяг їх виробництва й надалі поступається монокристалічному та полікристалічному кремнію.

Через малий час життя носіїв заряду для їх ефективного збирання потрібне електричне поле. Тому сонячні елементи на основі аморфного кремнію виготовляють на основі *p-i-n* переходу, де роль поглинаючого шару виконує збіднений шар з вбудованою напругою [34, 35].

Наявність гідрогену потрібна для нейтралізації багатьох дефектів, пов'язаних із розташуванням атомів кремнію (наприклад обірвані зв'язки). Також зміною концентрації гідрогену можна регулювати ширину забороненої зони [31]. Деколи крім водню в поглинаючому аморфному шарі використовуються також домішки германію (a-SiGe:H) [31].

Крім використання у сонячній енергетиці цей матеріал застосовується у детекторах кольору та тонкоплівкових транзисторах для плоских дисплеїв. Така багатосторонність застосування досягається використанням технологій, які спочатку були розроблені у кремнієвій індустрії [34].

Діселенід міді індію (CIS) - багатообіцяючий матеріал для поглинаючого шару завдяки своїй прямозонності при ширині забороненої зони 1.04 eV, що забезпечує поглинання значної частини сонячного спектру. Ширину зони можна варіювати у межах від 1.0 eV до 1.7 eV шляхом заміни галію індієм, що призводить до утворення твердого розчину діселеніду міді індію галію (CIGS). Включення галію дозволяє оптимізувати ширину зони щодо сонячного спектру і досягти ефективності пристрою 19.9% [34]. Це - найвищий показник ефективності серед тонкоплівкових матеріалів для сонячних елементів. Для модулів цей показник сягає 13.4%.

Телурид кадмію (CdTe) - прямозонний полікристалічний матеріал, який є перспективним насамперед через ширину забороненої зони 1.5 eV, що є близьким до ідеального значення, та через свій високий коефіцієнт поглинання (шар телуриду кадмію товщиною 1 мкм поглинає близько 90% падаючого сонячного випромінювання). Він зазвичай застосовується у парі з шаром CdS, який використовують як вікно для формування гетеропереходу. Перший такий пристрій у 1972 році виготовили Баннет і Рабенхост [36], його ефективність становила близько 5%. Насьогодні ефективність лабораторних зразків становить 16,5% [37].

Для ефективної роботи напівпровідникового сонячного елемента необхідне інтенсивне поглинання випромінювання в діапазоні енергій фотонів які призводять до утворення електронно-діркових пар, тобто $h\nu \geq E_g$, де

E_g - ширина забороненої зони напівпровідника. Оцінюючи необхідну товщину напівпровідника, її часто пов'язують з значенням глибини ефективного проникнення випромінювання в матеріал α^{-1} , де α - коефіцієнт поглинання в області міжзонних переходів. При цьому не враховується те, що сонячне випромінювання поглинається в спектральному діапазоні, де α змінюється дуже широко, що особливо помітно для непрямозонних напівпровідників. Також слід пам'ятати, що сонячне випромінювання також має складний розподіл по енергії.

1.2.2. Електромагнітне випромінювання Сонця

Енергія, яка випромінюється Сонцем, попадає на Землю головним чином у формі електромагнітного випромінювання широкого спектрального діапазону - від рентгенівських променів ($\lambda \approx 10^{-10}$ м) до коротких радіохвиль ($\lambda \approx 30$ м). Основна частка енергії при цьому припадає на інфрачервоне, видиме і ультрафіолетове випромінювання в спектральному інтервалі 0.2-6 мкм. В цьому діапазоні випромінювання Сонце має неперервний спектр, на який накладаються фраунгоферівські лінії поглинання. Температура поверхні Сонця складає 5762 К, і його спектр може бути описаний як спектр абсолютно чорного тіла даної температури. Випромінювання Сонця, як і у абсолютно чорного тіла ізотропне. Через велику відстань від Землі до Сонця падаючі на поверхню Землі промені можна вважати паралельними. Досягнувши земної поверхні, спектр випромінювання Сонця сильно видозмінюється в залежності від погодних умов, висоти Сонця над горизонтом, висоти місцевості над рівнем моря тощо. Найточніше вивчене випромінювання Сонця над земною атмосферою (так зване «позаатмосферне Сонце»). Хоча Земля рухається навколо Сонця по еліптичній орбіті, сезонні зміни віддалі становлять 1-2%, чим можна знехтувати в порівнянні з іншими похибками при спектральних вимірах.

Спектр позаатмосферного Сонця протабульований і представляється графічно звичайно в координатах «поверхнева спектральна густина потоку випромінювання ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{мкм}^{-1}$) – довжина хвилі (мкм)» [38]. Як спектральний

склад, так і енергетичне опромінення земної поверхні сильно залежить від висоти Сонця над горизонтом θ . У зв'язку з цим уведена спеціальна величина, яка називається *атмосферною масою* m

$$m = \frac{1}{\sin \theta} = \operatorname{cosec} \theta \quad (1.6)$$

Ця формула враховує те, що при збільшенні θ сонячні промені проходять все менший і менший шлях. Опромінення послаблюється, крім того, при збільшенні атмосферного тиску p . Його збільшення еквівалентне збільшенню атмосферної маси, що враховується введенням у формулу (1.6) додаткового множника:

$$m = \frac{p}{p_0} \frac{1}{\sin \theta} = \frac{p}{p_0} \operatorname{cosec} \theta \quad (1.7)$$

де p_0 - нормальний тиск, який дорівнює 1.013×10^4 Па. Помітне послаблення сонячного випромінювання відбувається завдяки розсіюванню - релеевському й аерозольному, а також поглинанню, особливо парами води. В ряді випадків цими оптичними втратами можна знехтувати і для ясного неба без хмар приймається справедливою формула (1.7), а для атмосферного тиску, близькому до нормального - формула (1.6).

Згідно формулам (1.6) і (1.7) m може набувати неперервний набір значень. Проте спектральний розподіл і інтегральний потік сонячного опромінення протабульований тільки для дискретного набору m : 1, 1.5, 2, 3, 5 [39]. Атмосферній масі $m = 1$ відповідає, згідно (1.6), розташування Сонця в зеніті ($\theta = 90^\circ$); $m = 1.5$ - $\theta = 41^\circ 49'$; $m = 2$ - $\theta = 30^\circ$; $m = 3$ - $\theta = 19^\circ 27'$; $m = 5$ - $\theta = 11^\circ 32'$. У відповідності із приведеними значеннями m умови Сонячного опромінення позначаються АМ1, АМ1.5 і т.д. (рис. 1.3). Умови опромінення позаатмосферним Сонцем позначаються АМ0 (Таблиця 1.1).

Таблиця 1.1

Атмосферна маса в залежності від кутової висоти Сонця

АМ	1	1.5	2	3	4	5
θ	90°	42°	30°	19.5°	14.5°	11.5°

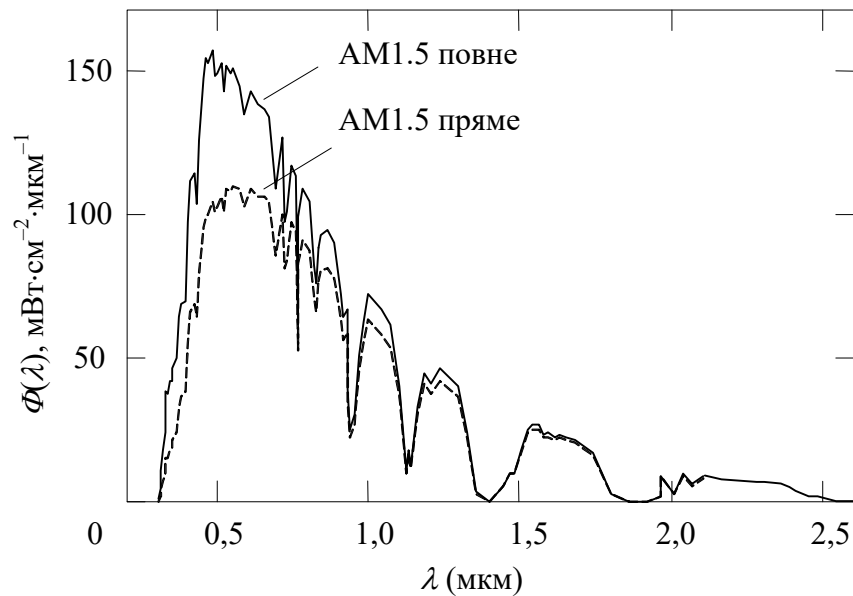


Рис. 1.3. Спектральна густина потужності випромінювання Сонця за умов прямого і повного опромінення AM1.5.

1.3. Основні технології та стан розробок сонячних елементів на основі CdS/CdTe і CdS/CdMgTe

Телурид кадмію (CdTe) - полікристалічний матеріал, який довгий час розглядався як перспективний для тонкоплівкового поглинаючого шару, зважаючи на його ширину забороненої зони 1.5 eV (яка є близькою до ідеальної) та високий коефіцієнт оптичного поглинання (шар товщиною 1 мкм зазвичай поглинає до 90% падаючого випромінювання). Наразі існує 14 способів напилення CdTe [40], а завдяки властивостям матеріалу стехіометрична форма сполуки може бути вирощена при температурах більших за 400°C [41]. Однак гомопереходи на основі телуриду кадмію не знаходять практичного застосування через високий рівень поверхневої рекомбінації [42]. На початку 1970-их років Боннет та Рабенхост застосовували CdS в якості «вікна» (пропускаючого шару) у гетеропереході на основі CdTe [43], і це згодом стало традиційним для сонячних елементів на основі CdTe. Незважаючи на неузгодженість параметрів ґратки між CdS та CdTe (~ 10%), гетероперехід CdS/CdTe має хороші електричні характеристики, які дозволяють отримати ефективність сонячного елемента близько 5% [43] та фактор заповнення до 0.77

[44, 45]. На сьогодні технологія виготовлення таких структур значно вдосконалилась, в лабораторних умовах були виготовлені зразки з ефективністю 16.5% [46]. Наразі проводиться велика кількість наукових досліджень, присвячених сонячним елементам на основі телуриду кадмію та запущено повномасштабне виготовлення продукції. Телурид кадмію - це перший тонкоплівковий сонячний елемент, який перейшов межу нижче 1\$ за один ватт виробленої енергії [46].

Важливим питанням для кожного виробництва є його вплив на довкілля. Головним ризиком при впровадженні сонячних елементів на основі телуриду кадмію є токсичність кадмію та телуру. Кадмій є побічним продуктом при виплавці цинку та свинцю. Окрім того, і кадмій, і телур отримуються при очищенні міді. Багаторічні дослідження показали, що сполука CdTe не є канцерогеном [47]. Проте вода, зібрана з відпрацьованих модулів CdTe, містить вищу концентрацію кадмію, ніж дозволено німецькими стандартами якості питної води [48]. У зв'язку з цим потрібно по-новому підійти до проблеми розподілу та утилізації шкідливих речовин з відпрацьованих CdTe модулів [49].

1.3.1. Методи виготовлення сонячних елементів на основі CdS/CdTe

Виготовлення CdS/CdTe гетероструктур може бути описано як послідовність кількох основних технологічних процесів (рис. 1.4):

1. Напилення на скляну підкладку шару провідного оксиду (TCO), який виконує роль фронтального контакту пристрою.

Для сонячних елементів використовуються скляні підкладки, на які послідовно напилюються шари пристрою. Важливо обирати таке скло, яке витримує високі температури, при яких здійснюються всі технологічні процеси створення сонячного елемента. Традиційно для цього застосовуються вапняно-натрієві, алюміній-силікатні та боро-силікатні види скла з температурами плавлення 695°C, 820°C і 915°C відповідно [39, 42]. Товщина скляної підкладки важливий параметр, оскільки якась частина падаючого світла буде поглинута ним [50]. Важливо мінімізувати її товщину, зберігаючи при цьому термічну та механічну стабільність.

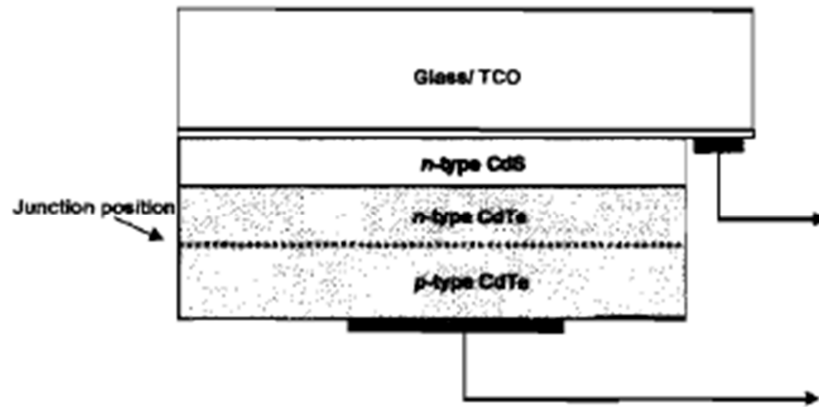


Рис 1.4. Структура одноперехідного сонячного елемента CdTe [42].

Найбільш часто застосовуються шари TCO, виготовлені із оксидів олова та індію, часто у вигляді легованих фтором (FTO) чи індієм з меншим поверхневим опірм (ITO), обидва успішно виготовляються методом іонного напилення.

Принциповою вимогою до шару провідного оксиду (TCO) як фронтального контакту до пристроїв на основі CdTe/CdS є велика електропровідність і оптичне пропускання (>80%). Пропускання у 88% можна досягти шляхом збільшення вмісту кисню в суміші газів (Ar+O₂) до 3%, та зменшенням потужності напилення до 1500 мВт/см², натомість її зменшення до 1200 мВт/см² призводить до зростання поверхневого опору [51].

Під час застосування високотемпературних методів напилення часто зростає поверхневий опір ITO без збільшення оптичного пропускання [51], що спричинено дифузією індію [52]. Для запобігання дифузії зі скла та шару ITO в шари CdTe та CdS перед напиленням провідного оксиду на скло часто напилюють SiO₂ [42, 53]. Альтернативою є застосування більш термостабільного FTO замість ITO. Також, багатообіцяючим є шар станату кадмію Cd₂SnO₄ [37, 54], який також може бути використаний для виготовлення високоефективних пристроїв, показуючи при цьому кращі значення пропускання та електропровідності ніж традиційні TCO [44].

Перед напиленням шарів CdS та CdTe, фронтальний шар TCO ретельно промивають струменями води та обезжирюють струшуючи їх спиртом та ультрафіолетовим випромінюванням [53].

2. Напилення шару CdS на структуру скло/TCO

У переважній більшості сонячних елементів на основі CdTe, широкозонним вікном для випромінювання є сульфід кадмію (CdS) *n*-типу. У нього задовільна ширина забороненої зони $E_g = 2.4$ eV і фотопровідність $\sigma = 10^2$ Ом⁻¹см⁻¹, причому ці характеристики не змінюються під впливом зростання температури сонячного елемента [45]. Ще однією особливістю цього матеріалу є відсутність у ньому діркової провідності внаслідок рекомбінації акцепторних домішок і точкових дефектів. Ефективний час життя основних носіїв дуже великий (10–100 мс), що призводить до підсилення первинного фотоструму до 10^5 разів [55].

CdS є природнім матеріалом з провідністю *n*-типу, тому у більшості випадків не потребує легування домішками. Він має широку заборонену зону (~ 2.4 eV) при кімнатних температурах, що означає високе значення оптичного пропускання для світла довжиною хвилі більше за 520 нм. Також було експериментально показано, що в гетероструктурі *n*-CdS/*p*-CdTe носії заряду, генеровані в результаті поглинання фотонів в шарі CdS, не потрапляють у зовнішнє коло. Це підтверджується різким спаданням зовнішньої квантової ефективності сонячного елемента на основі *n*-CdS/*p*-CdTe у короткохвильовій частині спектра [53]. Тим не менше, мінімізація поглинання в шарі CdS є важливою технологічною задачею. Зазвичай це досягається використанням тонкого (< 100 нм) шару CdS, що дозволяє значно покращити генерацію при довжинах хвиль < 520 нм [55]. Але також слід пам'ятати, що значне потоншення шару CdS призводить до появи проколів в CdS і утворенню контакту CdTe/ITO [55], що при зростанні струму короткого замикання J_{sc} призводить до зменшення фотовольтаїчної напруги V_{oc} та фактору заповнення, а отже - погіршення роботи сонячного елемента. Ці негативні ефекти мінімізувати шляхом зменшення розмірів зерен CdS [56], що збільшує охоплення підкладки при нижчій товщині шару CdS.

Спосіб створення шару CdS принципово визначає його структуру та морфологію зерен. Різноманітні методи включають в себе осадження з хімічних ванн (CBD) [57], напилення [58], металорганічне осадження з парової фази

(MOCVD) [58], сублімація в малому об'ємі (CSS) [59]. Більш високотемпературні методики (такі як CSS) використовуються для виготовлення зерен більшого розміру порівняно з низькотемпературними методиками (наприклад CBD [60]).

3. Нанесення поглинаючого шару CdTe на CdS, створення гетеропереходу *p*-CdTe/*n*-CdS

Телурид кадмію є перспективним матеріалом для масового виробництва тонкоплівкових модулів методом магнетронного напилення та сублімації в малому об'ємі, що дозволяє отримати гомогенні плівки з великою площею (1 м² і більше) [42]. З економічної точки зору важливим є те, що стандартом чистоти CdTe для промислового виробництва сонячних елементів є 99.999%, що вважається відносно «брудним» порівняно з іншими напівпровідниками [55].

Поглинаючий шар структури *n*-CdS/*p*-CdTe - CdTe є напівпровідником *p*-типу, який має високий коефіцієнт поглинання ($> 5 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$), і при товщині шару 2 мкм поглинається близько 99% падаючих на гетероперехід фотонів з енергією $> 1.5 \text{ eV}$. Це спричиняє набагато менші *необхідні* витрати матеріалу, ніж у випадку кремнієвих сонячних елементів, де товщина поглинаючого шару зазвичай $> 200 \text{ мкм}$. Слід однак враховувати, що при надмірному потоншенні шару CdTe можуть виникнути проблеми, пов'язані із формуванням проколів як наслідок негомогенності тонкого шару CdTe. Це може призвести до шунтування та значного зменшення працездатності приладу. Тому оптимальною технологічно обґрунтованою товщиною шару CdTe для наукових досліджень та промислового виробництва вважається 5-8 мкм [42].

Тонкоплівковий CdTe - полікристалічний матеріал, тому властивості межі поділу між зернами мають значний вплив на ефективність роботи пристроїв на основі CdTe/CdS. Оскільки на межах зерен наявна як висока концентрація дефектів (обірваних зв'язків, дислокацій ґратки), так і домішок, границі зерен у напівпровідниках є потужними центрами рекомбінації [61]. Окрім того, границі зерен можуть слугувати бар'єрами на шляху проходження струму [62] або спричинити значну втрату струму як результат гранулярної структури [63]. Тому

для мінімізації впливу процесів на границях між зернами та покращення роботи пристрою використовують високотемпературні методи створення шару CdTe (зокрема CSS), оскільки розміри зерен у шарі CdTe сильно залежать від температури напилення [37, 64]. Більшість високоефективних пристроїв на основі CdTe було виготовлено методами CSS [37, 64], імпульсно-лазерної епітаксії [65], MOCVD [66], напилення [58], друку [67] та електронапилення [68].

Відомо, що вакансії Cd та Te є власними дефектами в CdTe, які впливають на концентрацію носіїв заряду та електропровідність CdTe [69]. Двічі позитивно заряджена вакансія Cd ($V_{Cd}^{..}$) є акцептором в CdTe. При високій температурі тиск парів кадмію перевищує тиск парів телуру та результуючий надлишок телуру сприяє утворенню провідності *n*-типу. І навпаки, надлишок Cd складає двічі негативно заряджені вакансії Te ($V_{Te}^{..}$), які є донорами.

Для створення гетеропереходів з контрольованою концентрацією домішок, використовується метод MOCVD для вирощення шару CdTe:As. У тестових вирощених зразках була виявлена домішка *p*-типу [66], і для покращення характеристик сонячного елемента CdTe/CdS легування As було комбіноване з травленням з додаванням Cl. У випадках, коли рівень домішок не вдається контролювати, може утворитися контакт *n*-CdTe/*p*-CdTe, що призводить до погіршення працездатності пристрою через високий ступінь поверхневої рекомбінації.

4. Обробка структури CdTe/CdS/TCO/скло хлоридом кадмію CdCl₂

Для сонячних елементів на основі CdTe Базоль [70] емпірично обґрунтував процес травлення за участю хлору (так звана «активація»), що є важливим для покращення характеристик сонячного елемента. Домішка Cl_{Te} є донором, Скоріше за все власні дефекти $V_{Cd}^{..}$ стабілізуються утворенням одноакцепторного комплексу з Cd ($V_{Cd}^{..} - V_{Te}^{\cdot}$) [71]. Тонкий (зазвичай 50-200 нм) шар осаджується з розчину CdCl₂ в метанолі або наноситься методом вакуумного випаровування на тильну поверхню CdTe, після чого вся структура відпалюється для забезпечення дифузії хлору у шар CdTe. Цей етап може бути

проведено як за присутності оксисену, який виконує ролі ізоелектронного акцептора [72], так і без нього [40]. Вважається, що травлення CdCl_2 сильно впливає на концентрацію домішок. Крім прямого впливу на електричні властивості, воно спричиняє додаткові фізичні ефекти: посилює дифузію на межі поділу шарів CdTe та CdS [73] та посилює ріст зерен та рекристалізацію в дрібнозернистих шарах [74]. Важливим є підбір оптимальних значень часу травлення, температури відпалу та товщини шару CdCl_2 . Межа поділу між CdTe та CdS зазвичай це області гетероструктури, яка складається з твердих розчинів, утворених шляхом дифузії Te в шар CdS (формується $\text{CdS}_{1-y}\text{Te}_y$ [75]), та S в шар CdTe (утворюється твердий розчин $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ [76]). Ступінь дифузії між двома шарами залежить від багатьох факторів, таких як температура напilenня CdTe (чим більша температура тим сильніша дифузія), розміри зерен CdS (чим вони менші тим дифузія більша) та процес активації CdCl_2 (травлення посилює процес дифузії). Властивості і характеристики сонячного елемента залежать від ступеня дифузії, при його оптимальному значенні спостерігається зростання фотогенерованої напруги та фактору заповнення [77]. Ступінь дифузії також може вплинути на фотовідгук CdTe/CdS сонячного елемента, через варіації у ширині заборонених зон утворених під час дифузії шарів.

5. Травлення шару CdTe для забезпечення якісної тильної поверхні. Створення тильного металевого контакту до CdTe.

Слід зазначити, що через високу спорідненість електрона в CdTe , для омичних контактів потрібні метали з роботою виходу > 5.7 eV (рис. 1.5) [39].

Оскільки для більшості металів це не так, то зазвичай на тильному контакті з шаром CdTe формується бар'єр Шоттки. Це призводить до утворення діода, який має протилежну порівняно з переходом CdTe/CdS полярність, що в свою чергу погіршує працездатність приладу [78] і вносить свій вклад в збільшення послідовного опору. В літературі описуються дві стратегії подолання цієї проблеми:

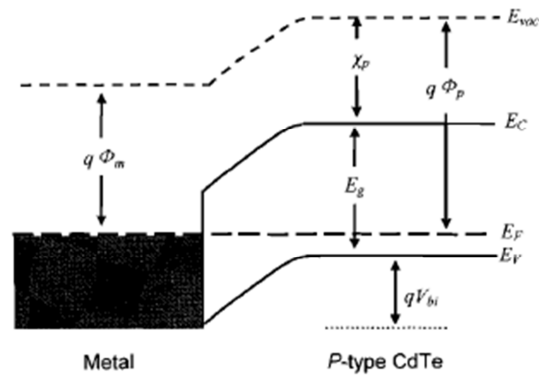


Рис 1.5. Енергетична діаграма контакту метал/*p*-CdTe: Φ_m та Φ_p – робота виходу металу та напівпровідника, χ_p - спорідненість електрона до напівпровідника [29].

а) Створення p^+ шару на тильній поверхні CdTe. Цей крок призводить до зменшення контактного опору, потоншення ширини бар'єру, що в свою чергу збільшує імовірність тунельного ефекту для електронів. На практиці це досягається використанням контактних матеріалів, які містять мідь (Cu добре відомий як домішка *p*-типу), таких як Cu/графіт, Cu/Mo, Au/Cu та чисто мідних контактів [79]. Такі матеріали, які забезпечують створення високоякісних контактів, та в більшості випадків покращують працездатність сонячних елементів (було показано що збільшення концентрації Cu приводить до зростання фактору заповнення [80]), також можуть викликати шунтування через дифузію атомів Cu через межі поділу зерен в шар CdS [81]. Тому часто дослідники надають перевагу методам, в яких не використовується мідь, зокрема, легування арсеном для створення легованого p^+ шару [82].

б) Використання інших матеріалів для створення тильного контакту до гетероструктури CdTe/CdS, наприклад CdTe/напівпровідник або CdTe/напівметал. Часто цьому передуює створення на тильній поверхні CdTe шару, збагаченого телуrom і утворення вакансій кадмію (шляхом хімічного травлення). Відомо, що вакуумне напилення шарів телуrom веде до погіршення якості контактів, в той час як утворення збагаченого телуrom шару шляхом хімічного травлення - навпаки веде до її покращення [83]. На практиці використовуються два різні методи травлення: у розчині бром-етанолу та у розчині азотно-фосфорної кислоти (NP). Обидва ефективні, але NP часто вважається агресивнішим особливо до країв зерен [84].

1.3.2. Характеристики сонячних елементів на основі CdTe/CdS

На сьогодні максимальна зареєстрована ефективність для CdTe/CdS сонячного елемента становить близько 16.5% [57] (Таблиця 1.2). З метою підвищення ефективності в цьому пристрої використано ряд нових матеріалів: фронтальний контакт був виготовлений з більш оптично прозорого та електропровідним станату кадмію (CdSnO_4 або СТО) замість стандартних ІТО чи FTO. Для запобігання утворенню локальних переходів CdTe/TCO, які погіршили б працездатність сонячного елемента, був напилений буферний шар високоомного оксиду олова-цинку (ZTO) поверх СТО. Замість полікристалічного шару CdS був використаний наноструктурований шар CdS:O [85]. Він був напилений методом магнетронного розпилення при кімнатній температурі в середовищі заповненому O_2 і Ar. Утворені шари мали високу концентрацію O_2 та малі зерна розміром < 5 нм. Ширина забороненої зони матеріалу теж зростає при більших концентраціях O_2 (5%), досягаючи значення 3.17 еВ. Це дозволило забезпечити поглинання ширшої області сонячного спектра, що, в свою чергу, дало значне збільшення генерації струму фотонами з довжиною хвилі < 400 нм. Результатом таких інновацій було отримання високого значення фактору заповнення FF (74.45%) та напруги холостого ходу V_{oc} (845 мВ). Шар CdTe був напилений методом CSS, який є найбільш широко застосовуваним методом виготовлення високоефективних CdTe сонячних елементів. При використанні метода CSS при створенні шару CdTe та методів CBD [79] та CSS [65] для напилення CdS було отримано пристрої з ефективністю 15.8%, а при використанні метода MOCVD – з ефективністю 16% [80].

Таблиця 1.2.

Рекордні параметри CdTe/CdS сонячного елемента*

η (%)	J_{sc} (мА/см ²)	FF (%)	V_{oc} (мВ)	R_{sh} (Ом·см ²)	R_s (Ом·см ²)
16.5	25.86	74.45	845.0	$(3-5) \cdot 10^3$	~1

* площа тильного контакту 1 см²

1.3.3. Твердий розчин CdMgTe як поглинаючий шар сонячного елемента

Теоретичні розрахунки показують, що оптимальним значенням ширини забороненої для поглинаючого шару сонячного елемента, при AM1.5 є 1.6-1.8 eВ [4]. Очевидним у пошуках сполуки з такими параметрами є дослідження твердих розчинів на основі CdTe. Потрійний сплав CdMgTe (СМТ) - перспективний матеріал для оптоелектроніки - вперше був вирощений методом епітаксії Ваггом [85]. Широкий діапазон ширини забороненої зони при зміні концентрації Mg в CdTe дозволяє охопити всю область видимого спектра при зміні сталої ґратки при цьому не більше ніж на 1% [86]. Ще однією перевагою СМТ є можливість легування домішками як *p* так і *n*-типу [87, 88]. Отже, СМТ може бути оптимізований для застосування в тандемних сонячних елементах з ефективністю, що наближається до 25% при AM1.5. В літературі повідомляється про виготовлення тонких плівок СМТ методом молекулярно променевої епітаксії [89, 90], і методом напилення [91].

Проте пристрої на основі гетеропереходу СМТ/CdS знаходяться лише на стадії дослідження. Метью [92, 93] запропонував використовувати CdMgTe в якості поглинаючого шару для верхнього елемента в тандемному сонячному елементі, Гупта [94] обговорював можливість застосування цього матеріалу в одноперехідних сонячних елементах. Як результат були презентовані способи оптимізації напилених шарів твердого розчину СМТ за різних технологічних умов. Ці експериментальні результати можуть бути корисними для оптимізації умов створення тонких плівок та для визначення факторів, що обмежують ефективність одноперехідних сонячних елементів на основі СМТ/CdS.

1.4. Тандемні сонячні елементи

На сьогодні одноперехідні сонячні елементи можуть досягати ефективності 28.8%, а при застосуванні концентраторів світла - до 40% [95] е ще в 1955 році була висунута ідея застосування багатоперехідних структур. Такі тандемні структури складаються із шарів різних матеріалів з різною

шириною забороненої зони, які часто вирощують один на одному. Вони можуть бути виготовлені шляхом метало-органічної (MOCVD), рідко фазної або молекулярно-променевої епітаксії. Важливо, щоб значення сталих ґратки різних шарів були якомога ближчими, це веде до обмеження вибору матеріалів-компаньйонів, а отже і значень ширини забороненої зони. Метод MOCVD роками вдосконалювався у напрямку досягнення гомогенності, досконалості ґратки та поверхні [96]

Окремі елементи в тандемі можуть бути з'єднані як паралельно так і послідовно. Приклад найпростішої конфігурації при послідовному з'єднанні показаний на рис. 1.6, а, така конфігурація називається двох термінальною. Також окремі елементи можуть бути з'єднані паралельно, така структура вимагає третього електрода який приєднується до зовнішнього кола, така структура називається трьохтермінальною (рис. 1.11, б).

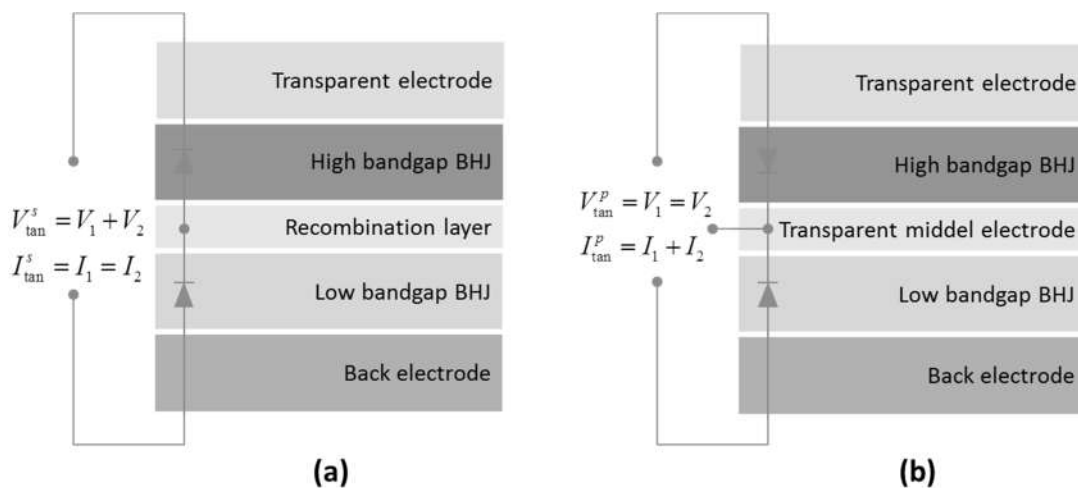


Рис. 1.6. Схема 2-термінального (а) та 3-термінального (б) сонячного елементів.

Як видно, струм та напруга тандема залежать від вольтамперних характеристик окремих елементів та виводиться із законів Кірхгофа. Для декількох тандемів можна записати:

$$V_{oc.tan} = V_{oc.1} + V_{oc.2} \quad (1.8)$$

Для покращення ефективності такої структури потрібні хороші омичні контакти між окремими терміналами. Згідно закону збереження заряду, струм у тандемі буде обмежений найменшим серед окремих елементів значенням струму короткого замикання [97] Таким чином, слід підібрати збалансовану

комбінацію різних елементів та товщин шарів, так щоб їхні параметри призвели до максимальної ефективності тандема. Для розрахунку оптимальних струмів використовуються оптичні симуляції [98, 99] випадку паралельно з'єднаних елементів для струму короткого замикання справедливе співвідношення співвідношення:

$$I_{sc.tan} = I_{sc.1} + I_{sc.2} \quad (1.9)$$

Аналогічно можна зазначити, що при послідовному з'єднанні найнижча напруга буде обмежена мінімальним серед окремих елементів значенням напруги холостого ходу, а на ефективність буде впливати співпадіння цих напруг окремих елементів тандема. Тому при виборі паралельної чи послідовної конфігурації слід звернути увагу, який з параметрів - струм чи напругу вдається узгодити найкраще.

Головною проблемою тандемних сонячних елементів, що складаються з шарів з різною шириною забороненої зони, є відбивання на межах поділу між поверхнями. Ця проблема була вирішена шляхом створення антивідбиваючого покриття на кожній межі поділу, що дозволило зменшити оптичні втрати. Спочатку така технологія використовувалась у структурах з товстими шарами [100, 101], але потім знайшла застосування для тонкоплівкових сонячних елементів [102].

Висновки до розділу 1

Тонкоплівкові сонячні елементи на основі CdMgTe та CdTe є досить перспективними з точки зору розвитку сонячної енергетики за рахунок простішої і дешевшої технології виробництва порівняно з іншими сонячними елементами. Причиною є не тільки товщина плівок (а отже і менші витрати на матеріали), а й досить висока ефективність цих матеріалів. Також витрати на виробництво зменшуються за рахунок дешевизни підкладки, на яких створюються модулі: скла, полімерні плівки чи металева фольга. Це призвело до широкого їх розповсюдження, за останні десятиліття було побудовано багато електростанцій на їх основі.

Проте їх ефективність не досягає теоретичної межі 28-30%, тому роботи по з її підвищення є актуальними, і потребують дослідження фізики процесів, які відбуваються у сонячному елементі. Для досягнення високої ефективності сонячних елементів особливо важливим є з'ясування фотоелектричних процесів, механізмів переносу заряду та втрат. При правильному підборі всіх параметрів сонячного елемента можна добитись оптимальних результатів для співвідношення між ціною та якістю сонячного елемента.

Окремої уваги потребує дослідження можливості використання CdMgTe у тандемних структурах в парі з CuInSe_2 та CuInGaSe_2 з метою збільшення росту ефективності сонячних елементів.

РОЗДІЛ 2. МЕХАНІЗМИ ПЕРЕНОСУ ЗАРЯДУ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТАХ CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe

У розділі наведено аналіз механізмів переносу заряду в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, з'ясовано вплив концентрації некомпенсованих акцепторів, енергії іонізації генераційно-рекомбінаційних центрів і часу життя неосновних носіїв у поглинаючому шарі Cd_{1-x}Mg_xTe, рекомбінації в області просторового заряду, на межі поділу CdS і Cd_{1-x}Mg_xTe та на тильній поверхні шару Cd_{1-x}Mg_xTe. Основні результати проведених досліджень опубліковані в наукових працях [3*, 7*, 8*, 16*, 17*].

2.1. Поглинальна здатність CdTe у порівнянні з іншими тонкоплівковими матеріалами

Поглиналина здатність матеріалу повинна бути описана характеристикою, яка враховує як спектр поглинання матеріалу, так і спектральний розподіл сонячного випромінювання. Далі приведені результати саме такої інтегральної характеристики для напівпровідників, які використовуються у масовому виробництві сонячних панелей (c-Si, a-Si, CdTe, CuInSe та CuGaSe). Розрахунки проведені з урахуванням кривих поглинання даних матеріалів (коефіцієнт поглинання та екстинції), які містяться в літературі та даних міжнародної організації стандартизації для спектрального розподілу сонячного випромінювання при AM 1.5 [38]. Поставимо собі за мету вивчення поглинальної здатності, не відволікаючись на інші оптичні характеристики. Перш ніж випромінювання досягне поглинаючого шару, частина випромінювання буде відбита від фронтальної поверхні сонячного елемента. В тонкоплівкових сонячних елементах відбувається також відбивання на межі поділу різних шарів пристрою. Крім того, значна частина випромінювання поглинається у фотоелектрично неактивних шарах. Одним із способів вирішення цієї проблеми є текстурування поглинаючих поверхонь сонячного

елемента з метою збільшення шляху променів, що в свою чергу збільшує поглинання.

Розглядаючи таку характеристику як поглинання, будемо говорити про поглинання випромінювання, яке пройшло фронтальну поверхню поглинаючого шару сонячного елемента:

$$A(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} d\right) \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i + \Phi_{i-1}}{2} \Delta\lambda_i} \quad (2.1)$$

Криві поглинання для a-Si:H, CdTe, CuInSe₂, та CuGaSe₂ взяті з робіт [103-109]. Криві поглинання кристалічного кремнію в різних джерелах можуть сильно відрізнятися, тому на рис. 2.1 приведені граничні варіанти. Необхідна для розрахунків ширина забороненої зони кристалічного кремнію прийнята 1.12 eV (300 К), а відповідна їй гранична довжина хвилі $\lambda_g = 1106$ нм. Значення E_g для a-Si:H, CdTe, CuInSe₂, та CuGaSe₂ прийняті такими, що дорівнюють 1.7, 1.48, 1.0, 1.68 eV, що відповідає довжинам хвиль $\lambda_g = 729, 837, 1240$, та 737 нм [110, 111].

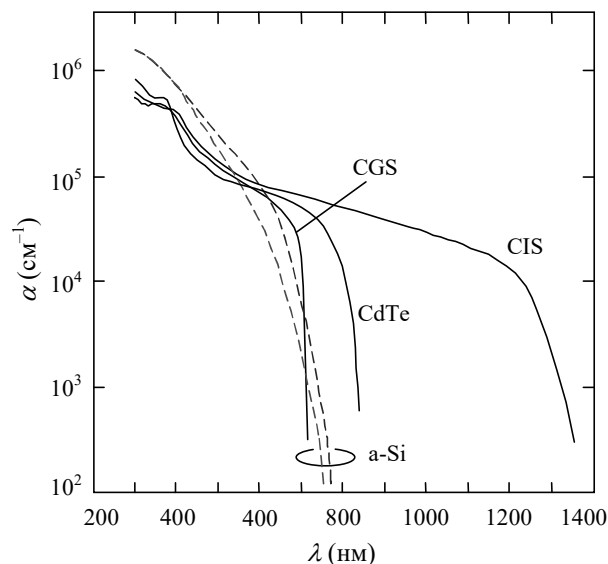


Рис. 2.1. Криві поглинання для a-Si:H, CdTe, CuInSe₂, та CuGaSe₂ [104-110].

На рис. 2.2 показана залежність поглинальної здатності від товщини шару кристалічного кремнію, розрахована по формулі (2.1). Звертає на себе увагу той факт, що для повного поглинання потрібний шар товщиною 6-7 мм.

Слід зазначити, що ці дані можна використати і для полікристалічного та стрічковидного кремнію, які застосовуються у виробництві. У роботі [112] показано, що їх криві поглинання практично співпадають з кривими для кристалічного кремнію у широкому діапазоні.

Кількість електронно-діркових пар, а отже і фотогенерований струм у сонячному елементі не буде пропорційний потужності поглинутого випромінювання.

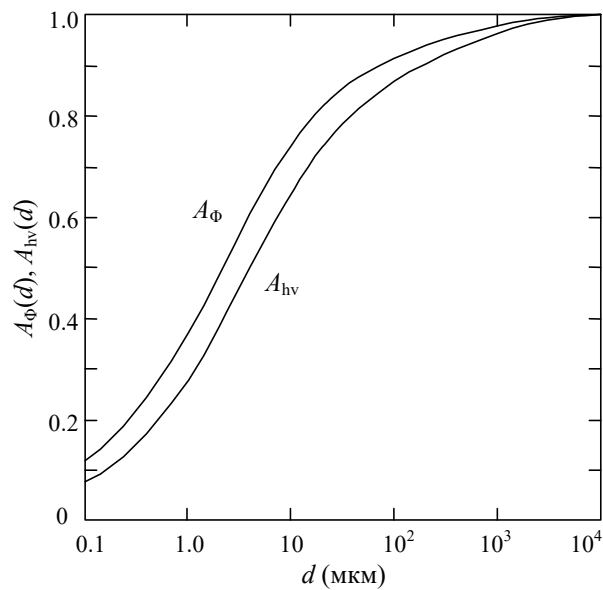


Рис. 2.2. Поглинальна здатність потужності сонячного випромінювання A_{Φ} та поглинальна здатність потоку фотонів A_{hv} в залежності від товщини шару кристалічного кремнію d .

Кількість фотонів в спектральному інтервалі $\Delta\lambda_i$ отримаємо, розділивши потужність випромінювання в цьому інтервалі $(1/2)(\Phi_i - \Phi_{i-1})\Delta\lambda_i$ на енергію фотона $h\nu_i$. В результаті ми отримаємо залежність *поглинальної здатності потоку фотонів* від товщини поглинаючого шару:

$$A_{hv}(d) = \frac{\sum_i \frac{\Phi_i - \Phi_{i-1}}{2h\nu_i} \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha_i - \alpha_{i-1}}{2} d\right) \right] \Delta\lambda_i}{\sum_i \frac{\Phi_i - \Phi_{i-1}}{2h\nu_i} \Delta\lambda_i} \quad (2.2)$$

Як видно (рис. 2.2), при малих значеннях товщини частка поглинутого потоку фотонів менша за частку поглинутої потужності випромінювання. Це пояснюється тим, що імовірність поглинання високоенергетичних фотонів у тонкому шарі більша, ніж низькоенергетичних, а їх концентрація на одиницю потужності менша. В області повного поглинання криві A_{Φ} та A_{hv} практично співпадають.

Більшість компаній-виробників зійшлись в компромісній товщині поглинаючого шару кремнію 150-200 мкм [27, 113], який, згідно рис. 2.1, поглинає 93-94% падаючого випромінювання. При нанесенні на тильну поверхню дзеркального контакту цей відсоток зростає до 95-96%. Додаткове збільшення ефективності спричиняє антивідбиваюче покриття, за відсутності якого від фронтальної поверхні відбивається 30% падаючих фотонів.

На рис. 2.3 показано залежності поглинальної здатності прямозонних напівпровідників a-Si:H, CdTe, CuInSe₂, та CuGaSe₂ від потоку фотонів при АМ 1.5, розраховані за формулою (2.2). Як і очікувалось, поглинальна здатність прямозонних матеріалів значно перевищує таку для кремнію. Але і між собою вони сильно відрізняються, що суперечить відомому твердженню про достатність для прямозонного напівпровідника шару мікронної товщини для повного поглинання.

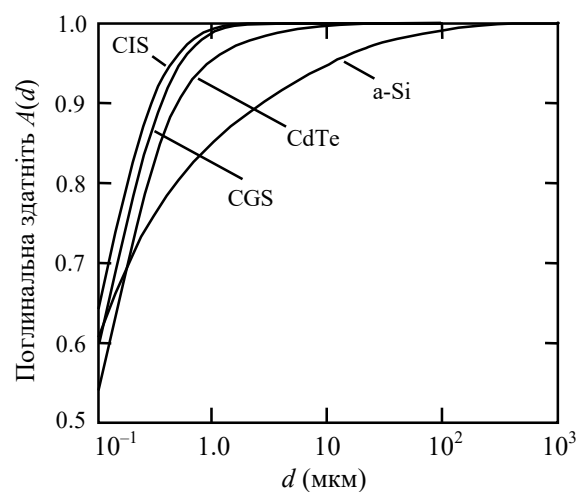


Рис 2.3. Залежність поглинальної здатності A сонячного випромінювання на ділянці $h\nu > E_g$ від товщини поглинаючого шару d для a-Si, CdTe, CuInSe₂ і CuGaSe₂.

Результати розрахунку поглинальної здатності залежно від товщини шару кристалічного кремнію (с-Si), аморфного кремнію (а-Si), телуриду кадмію (CdTe), діселеніду міді-індію (CuInSe₂) і діселеніду міді-галію (CuGaSe₂) показують, що:

- повне поглинання сонячного випромінювання відбувається, коли товщина пластини кристалічного кремнію (с-Si) наближається до 1 см (!), а 95% випромінювання – при $d = 300-400$ мкм;
- повне поглинання сонячного випромінювання аморфним кремнієм (а-Si) відбувається, коли його товщина становить кілька сотень мікронів (!), а 95% – випромінювання при $d \approx 10$ мкм (вважалося, що для повного поглинання достатньо мікронної товщини а-Si);
- поглинальна здатність телуриду кадмію CdTe значно вища порівняно з а-Si. Повне поглинання сонячного випромінювання спостерігається, якщо його товщина дещо перевищує 10 мкм, а 95% випромінювання – при $d \approx 1$ мкм;
- поглинальні здатності CuInSe₂ і CuGaSe₂ близькі і значно вищі порівняно з розглянутими напівпровідниками. Повне поглинання сонячного випромінювання відбувається при товщині цього матеріалу меншій ~ 2 мкм, а 95% випромінювання – при $d \approx 0.4-0.5$ мкм (!).

При виготовленні тонкоплівкових сонячних елементів на основі прямозонних напівпровідників не потрібно вирощувати дорогі високоякісні очищені кристали, що є необхідним при виготовленні кремнієвих модулів.

2.2. Вольт-амперна характеристика сонячного елемента

Струм, продукований сонячним елементом можна записати як [27]:

$$I = I_{sc} - I_{01} \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right), \quad (2.3)$$

де I_{01} - темновий струм насичення, який відповідає рекомбінації в квазінейтральних регіонах, а I_{02} - темновий струм, що відповідає рекомбінації в збідненому шарі. Струм короткого замикання та темнові струми насичення залежать від структури сонячного елемента, матеріалів з яких він виготовлений та від зовнішніх умов в яких він працює.

З точки зору електричних схем сонячний елемент може бути представлений як джерело струму з двома, паралельно підключеними до нього в прямому напрямку, діодами 1 та 2 (рис. 2.4).

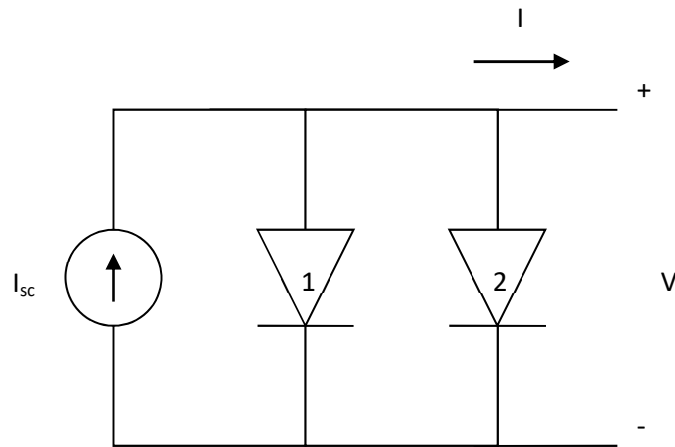


Рис. 2.4. Спрощена схема електричного кола сонячного елемента.

Діод 1 відповідає рекомбінаційному струмові у квазінейтральних регіонах, а діод 2 рекомбінаційному струмові у збідненому шарі [27].

На рис. 2.5 зображено вольт-амперну характеристику кремнієвого сонячного елемента. З неї можна отримати важливі характеристики, такі як: струм короткого замикання, напруга холостого ходу, та фактор заповнення.

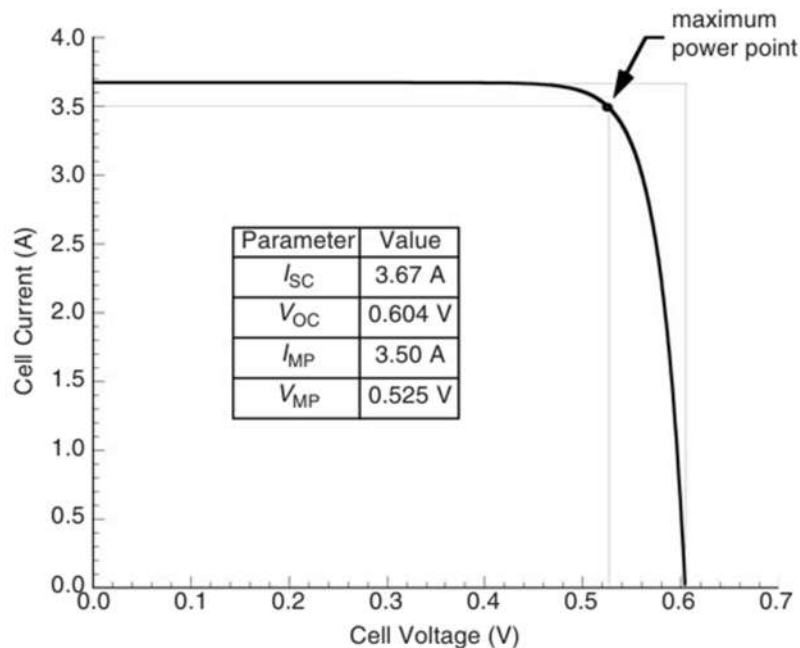


Рис. 2.5. Вольт-амперна характеристика кремнієвого сонячного елемента [27].

Напруга розімкненого кола ($I=0$), при якій увесь струм збуджений випромінюванням I_{SC} проходить через діод 1 (рекомбінацією у збідненому шарі можна знехтувати), може бути представлена як [27]:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc} + I_{01}}{I_{01}} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_{01}} \quad (2.4)$$

Максимальна потужність P_{MP} , на рис. 2.5 вона представлена точкою якій відповідають V_{MP} та I_{MP} . На цю точку графіку спирається прямокутник найбільшої площі. Для знаходження цієї точки потрібно розв'язати рівняння [27]:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_{MP}} = \left. \frac{\partial (IV)}{\partial V} \right|_{V=V_{MP}} = \left[I + V \frac{\partial I}{\partial V} \right] \Big|_{V=V_{MP}} \quad (2.5)$$

Струм I_{MP} знаходять підстановкою V_{MP} у рівняння (2.3).

Фактор заповнення, FF , показує міру «квадратності» вольт-амперної характеристики, (чим від вищий тим вища ефективність) :

$$FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{oc} I_{oc}} = \frac{P_{MP}}{V_{oc} I_{oc}} \quad (2.6)$$

Найважливішою характеристикою сонячного елемента є коефіцієнт корисної дії η :

$$\eta = \frac{P_{MP}}{P_{in}} = \frac{FF V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (2.7)$$

P_{in} - потужність падаючого випромінювання. Іншою важливою величиною є ефективність збирання заряду, яка може бути представлена як зовнішня [27]:

$$\eta_c^{ext} = \frac{I_{sc}}{I_{inc}}, \quad (2.8)$$

де

$$I_{inc} = qA \int_{\lambda < \lambda_g} f(\lambda) d\lambda \quad (2.9)$$

це максимально можливий фотострум, який був би створений падаючим випромінюванням, при повному збиранні усіх електронно-діркових пар.

Внутрішня ефективність збирання заряду [27]:

$$\eta_c^{int} = \frac{I_{sc}}{I_{gen}} \quad (2.10)$$

де фотогенерований струм I_{gen} описується формулою [27]:

$$I_{gen} = qA(1-s) \int_{\lambda < \lambda_G} \left[1 - r(\lambda)f(\lambda)(1 - e^{-\alpha(W_N + W_P)}) \right] d\lambda, \quad (2.11)$$

де I_{gen} показує, яким був би струм короткого замикання якби кожен фотон, з енергією $\geq E_g$, був поглинутий і створив електронно-діркову пару. Якби можливо було б повністю позбутися затінення сіткою, втрат на відбивання, а сонячний елемент мав безмежну оптичну товщину то: $I_{gen} = I_{inc}$.

2.3. Об'єкти для досліджень

Зразки плівок $Cd_{1-x}Mg_xTe$ були напилені на скляну підкладку, покриту шаром SnO_2F (Тес7), яка була надана Pilkington Group Limited. Для того, щоб якомога краще узгодити між собою ширину забороненої зони $Cd_{1-x}Mg_xTe$ та нижнього елемента в тандемі та зменшити збурення, викликані введенням Mg у ґратку CdTe, було вибрано вміст магнію $x = 0.08$. Плівки $Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te$ з шириною забороненої зони близькою до 1.6 eV та товщиною 1.3 мкм були виготовлені методом сумісного вакуумного випаровування CdTe та Mg на підкладку CdS/Тес7 нагріту до температури 300-400°C. Плівка CdS товщиною 0.1 мкм була отримана методом осадження при температурі 250°C. Тильними контактами зразків були 3 нм Cu/30 нм Au. Аналогічно до зразків на основі CdTe, зразки $CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe$ показали залежність характеристик від температурного відпалу у хлоридному середовищі та дифузії атомів Cu [92, 113, 114], який був проведений у печі при температурі 387°C за умов чистого потоку повітря протягом 5-10 хвилин.

Ширина забороненої зони вирощених шарів $Cd_{1-x}Mg_xTe$ була визначена шляхом вимірювання їх оптичного пропускання та врахування того факту що коефіцієнт поглинання α при наближенні до краю поглинання є пропорційним до $(h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$, у випадку прямо зонного напівпровідника, та справедливе для $Cd_{1-x}Mg_xTe$ при концентраціях магнію до $x \approx 0.7$ [115]. На рис. 2.6 приведений спектр оптичного пропускання $T(\lambda)$ досліджуваної структури скло/ $SnO_2:F/CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe$. Як видно, значення $T(\lambda)$ при $\lambda > 850$ нм складає 63-

65%. Оптичні втрати через відбивання від фронтальної поверхні складають 4%, відбивання на межі поділу скло/SnO₂:F, SnO₂:F/CdS и CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe додає декілька відсотків втрат.

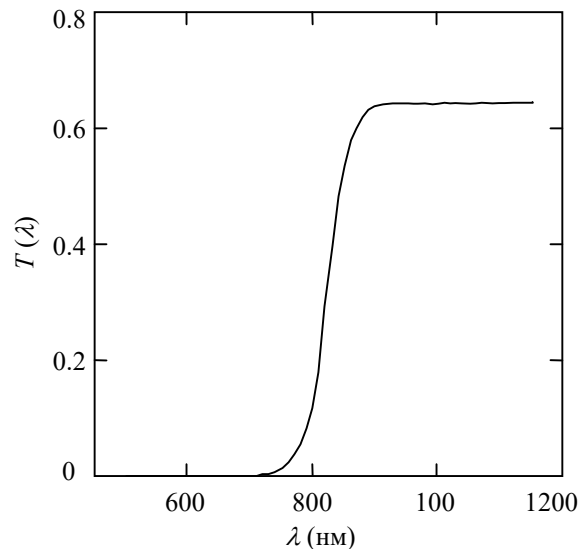


Рис. 2.6. Оптичне пропускання структури скло/SnO₂:F/CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe.

Набагато більші втрати виникають на межі поділу Cd_{1-x}Mg_xTe з повітрям. Приймаючи, для $\lambda > 850$ нм показник заломлення n Cd_{1-x}Mg_xTe буде таким же, як для CdTe, тобто 2.67, можна отримати коефіцієнт відбивання $R = (n - 1)^2 / (n + 1)^2 = 0.207$. Звідси слідує, що досліджені шари Cd_{1-x}Mg_xTe в спектральній області $\lambda > 850$ нм досить прозорі, що важливо для їх використання в тандемних сонячних елементах.

Залежність α від $h\nu$ отримано з оптичного пропускання плівки Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te при урахуванні теорії для прямозонних напівпровідників. Як видно з рис. 2.7 теорія добре узгоджується з експериментальними даними, що дозволяє досить точно визначення ширини забороненої зони:

В літературі співвідношення яке описує залежність ширини забороненої зони та вмісту Mg в Cd_{1-x}Mg_xTe досить суперечливі [4, 115, 116], можна припустити, що це пов'язано з особливостями методу осадження та подальшої термічної обробки полікристалічних шарів Cd_{1-x}Mg_xTe. Так у випадку чистого CdTe, протягом широковживаного травлення у CdCl₂ досить помітна рекристалізація призводить до росту зерен та їх згортання у плівках Cd_{1-x}Mg_xTe. Не менш важливо зазначити що морфологія зразка має форму впорядкованих

колон перпендикулярних до площини підкладки, це було помічено як у зразках CdTe так і для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ [27, 117].

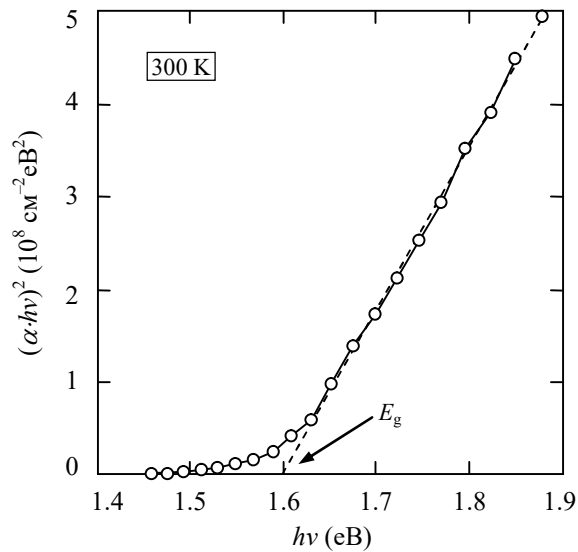


Рис. 2.7. Зіставлення експериментальної залежності α від $h\nu$ з із залежністю $\alpha \sim (h\nu - E_g)^{1/2}/h\nu$ шарів $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ при кімнатній температурі.

Для визначення вмісту Mg в плівці було використано результати досліджень представлені в [119]. Було показано що ширина забороненої зони помітно звужується під дією травлення CdCl_2 (від 1.529 до 1.476 eV при кімнатній температурі), в основному через зміни в стехіометрії пов'язані із спорідненістю Mg до окисену, релаксації деформацій, збільшенні розмірів зерен, зменшенню ширини границь зерен, окисленню на межі плівок, покращенню однорідності та повторюваності комірок [119-122]. В [119] було показано що при вмісті Mg $x=0.15$ та 0.3 значення E_g під дією травлення CdCl_2 змінювалося в межах від 1.71 до 1.98 eV відповідно. Для вищих значень x починаються відхилення від лінійної залежності. Лінійна апроксимація при $E_g=1.71$ та $x=0.15$ дає нам формулу [27] :

$$E_g = 1.476 + 1.56x \quad (2.12)$$

З неї для зразка $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ із шириною забороненої зони 1.6 eV ми отримуємо значення $x=0.08$.

2.4. Темнова вольт-амперна характеристика

Вольт-амперна характеристика сонячного елемента, є найпростішим способом оцінити якість бар'єру, та значення опору сітки і контактів сонячного елемента. Співвідношення, яке описує темнові вольт-амперні характеристики сонячного елемента повинен враховувати послідовні та шунтуючі опори:

$$I = I_S \left[\exp\left(\frac{q}{nkT}(V - IR_S)\right) - 1 \right] + \frac{(V - R_S I)}{R_{sh}}, \quad (2.13)$$

де k - стала Больцмана, T - абсолютна температура I_S , n , R_S , R_{sh} - струм насичення діода, фактор ідеальності, послідовний опір та опір шунта, відповідно.

Електричні властивості, отримані з темної вольт-амперної характеристики надають важливу інформацію для розрахунку ефективності сонячного елемента та його втрат. З темної характеристики можна отримати: послідовний опір, шунтуючий опір, струми насичення та фактор ідеальності. Вище згадана дводіодна модель сонячного елемента краще підходить для пояснення механізмів переносу заряду при відсутності освітлення.

2.5. Теорія рекомбінації у збідненому шарі

Коли напівпровідник виведено з термодинамічної рівноваги, наприклад під дією випромінювання чи інжекцією носіїв заряду, концентрації електронів (n) та дірок (p) намагаються релаксувати до рівноважних значень через процес який називають *рекомбінацією*, в якому електрони повертаються із зони провідності у валентну зону, знищуючи там дірку. Рекомбінація є одним з основних факторів, які зменшують ефективність сонячних елементів, тому дослідження способів її зменшення є актуальною задачею.

Існує кілька механізмів рекомбінації, важливих для роботи сонячних елементів – рекомбінація через дефекти в забороненій зоні, випромінювальна рекомбінація (із зони провідності у валентну зону) та Оже-рекомбінація (рис. 2.8).

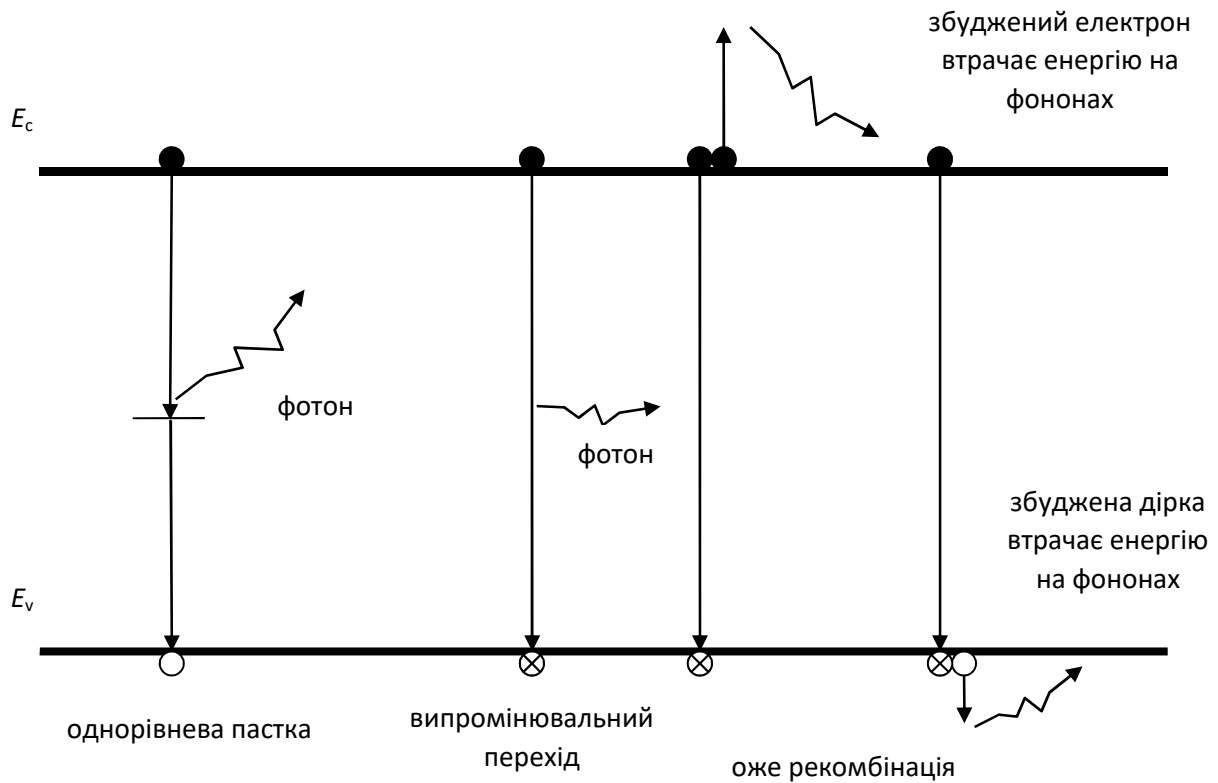


Рис. 2.8. Рекомбінаційні процеси у напівпровідниках [27].

Сумарна інтенсивність рекомбінації на одиницю об'єму за одиницю часу через одиничний рівень (SLT) розташований при енергії $E = E_T$ в забороненій зоні, деколи називається рекомбінацією Шоклі-Ріда-Хола, описується [27]:

$$R_{SLT} = \frac{pn - n_i^2}{\tau_{SLT,n} (p + n_i e^{(E_i - E_T)/kT}) + \tau_{SLT,p} (n + n_i e^{(E_T - E_i)/kT})} \quad (2.14)$$

де час життя носіїв заряду:

$$\tau_{SLT} = \frac{1}{\sigma v_{th} N_T} \quad (2.15)$$

де σ - ефективний переріз захоплення (σ_n для електронів σ_p для дірок), v_{th} - термічна швидкість носіїв, N_T - концентрація домішок (пасток). Ефективний переріз захоплення може бути представлений як розмір мішені для носіїв заряду, які проходять через напівпровідник із швидкістю v_{th} . Малі часи життя відповідають високій інтенсивності рекомбінації. Якщо пастка представляє собою мішень великих розмірів то інтенсивність рекомбінації буде високою

(малий час життя носіїв). Якщо швидкість носіїв висока, то носій заряду має більше можливостей зустріти пастку за одиницю часу, і відповідно час життя менший. Також, імовірність поглинання носіїв пасткою росте із ростом концентрації пасток, а час життя носіїв заряду обернено пропорційний концентрації пасток [27].

Деякі важливі припущення для рівняння (2.14) дозволяють спростити його. Якщо напівпровідник p -типу то ($p \approx p_0 \gg n_0$), при слабкій інжекції ($n_0 \leq n \ll p_0$), а енергія пастки приблизно на рівні середини забороненої зони ($E_T \approx E_i$), інтенсивність рекомбінації можна виразити співвідношенням [27]:

$$R_{SLT} \approx \frac{n - n_0}{\tau_{SLT,n}} \quad (2.16)$$

Варто звернути увагу на те що, інтенсивність рекомбінації залежить виключно від концентрації *неосновних* носіїв.

Якщо напівпровідник знаходиться в умовах сильної інжекції ($p \approx n \gg p_0, n_0$) формула переписеться:

$$R_{SLT} \approx \frac{n}{\tau_{SLT,p} + \tau_{SLT,n}} \approx \frac{p}{\tau_{SLT,p} + \tau_{SLT,n}} \quad (2.17)$$

В цьому випадку час життя при ефективній рекомбінації складається із суми часів життя двох видів носіїв заряду. В той час, як інтенсивність рекомбінації висока завдяки тому що наявна велика кількість надлишкових електронів та дірок, час носіїв заряду є довшим ніж при слабкій інжекції. Цей факт може бути визначним для базового регіону сонячних елементів, особливо для сонячних елементів з концентраторами випромінювання, оскільки база це мінімально легований шар [27].

Випромінювальна рекомбінація (із зони в зону) є процесом, протилежним до оптичної генерації і значно помітніша в прямозонних напівпровідниках, ніж у непрямозонних. Коли відбувається випромінювальна рекомбінація, енергія рекомбінуючого електрона передається фотону, що випромінюється - це принцип роботи лазерів та фотодіодів. У непрямозонному матеріалі деяка частина цієї енергії передається фонону. Сумарна інтенсивність рекомбінації [27]:

$$R_{\lambda} = B(pn - n_i^2) \quad (2.18)$$

Якщо напівпровідник n-типу ($n \approx n_o \gg p_o$) при низькій інжекції ($p_o \leq p \ll n_o$), тоді сумарна інтенсивність рекомбінації може бути представлена через ефективний час життя $\tau_{\lambda,p}$ [27]:

$$R_{\lambda} = \frac{p - p_o}{\tau_{\lambda,p}}, \quad (2.19)$$

де

$$\tau_{\lambda,p} = \frac{1}{n_o B} \quad (2.20)$$

Аналогічний вираз можна записати для напівпровідника p-типу. Для умов високої інжекції ($p \approx n \gg p_o, n_o$):

$$R_{\lambda} \approx Bp^2 \approx Bn^2 \quad (2.21)$$

Оскільки фотони з енергіями, близькими до ширини забороненої зони, були випромінені при рекомбінації, то можливо що вони будуть повторно поглинуті до того, як покинуть напівпровідник. Добре спроектований сонячний елемент має перевагу у вигляді повторного поглинання фотонів, та збільшує ефективний час життя [122].

Оже-рекомбінація - рекомбінація в чомусь подібна до випромінювальної, за виключенням того, що енергія передається іншому носію заряду (як у валентній зоні, так і у зоні провідності), що показано на рис. 2.9. Цей електрон (або дірка) релаксує термічно (віддаючи свою енергію та імпульс фононам). Як і випромінювальна рекомбінація, це - зворотний до оптичного поглинання процес. Оже-рекомбінація є зворотною і до ударної іонізації, у якій високоенергетичний фотон врізається у атом ґратки, створюючи електронно - діркову пару. Сумарна інтенсивність Оже-рекомбінації [27]:

$$R_{Auger} = (C_n n + C_p p)(pn - n_i^2) \quad (2.22)$$

В матеріалі n-типу при низькому рівні інжекції (та припускаючи що C_n та C_p знаходяться у порівняних значеннях), сумарну Оже-рекомбінацію можна представити [27]:

$$R_{Auger} \approx \frac{p - p_0}{\tau_{Auger.p}} \quad (2.23)$$

$$\tau_{Auger.p} = \frac{1}{C_n n_0^2} \quad (2.24)$$

аналогічний вираз можна вивести з часу життя неосновних електронів у матеріалі р-типу. За умов високого ступеня інжекції ($p \approx n \gg p_0, n_0$):

$$R_{Auger} \approx (C_n + C_p)p^3 \approx (C_n + C_p)n^3 \quad (2.25)$$

В той час як SLT рекомбінація може бути послаблена шляхом зменшення густини однорівневих пасток та випромінювальна рекомбінація може бути зменшена шляхом повторного поглинання фотонів, інтенсивність Оже-рекомбінації є фундаментальною властивістю напівпровідника [27].

Усі ці рекомбінаційні процеси відбуваються одночасно. Може бути декілька розподілених у забороненій зоні пасток [27] – у такому випадку сумарна рекомбінація складається із суми внесків кожної пастки $\sum_{trapsi} R_{SLT,i}$. Таким чином, інтенсивність рекомбінації може бути представлена як сума інтенсивностей кожного з процесів [27]:

$$R = \left[\sum_{trapsi} R_{SLT,i} \right] + R_\lambda + R_{Auger} \quad (2.26)$$

Ефективний час життя неосновних носіїв заряду при низькому рівні інжекції :

$$\frac{1}{\tau} = \left[\sum_{trapsi} \frac{1}{\tau_{SLT,i}} \right] + \frac{1}{\tau_\lambda} + \frac{1}{\tau_{Auger}} \quad (2.27)$$

Розподіл пасток у забороненій зоні для напівпровідників може піддаватись впливу особливих умов росту, домішок, та кристалографічних дефектів [27].

Межі поділу між двома різними матеріалами, такі як та що з'являється на фронтальній поверхні сонячного елемента, мають високу концентрацію дефектів через обрив кристалічної ґратки. Вони самі по собі є безперервною сукупністю пасток (поверхневі стани) у забороненій зоні біля поверхні сонячного елемента, електрони та дірки взаємодіють з ними так само як із пастками у товщі матеріалу. Ці поверхневі стани проілюстровані на рис. 2.9 Замість того щоб вимірювати ступінь поверхневої рекомбінації через одиницю

об'єму за секунду її вимірюють в актах рекомбінації на одиницю площі за одиницю часу. Загальний вираз для поверхневої рекомбінації:

$$R_S = \int_{E_V}^{E_C} \frac{pn - n_i^2}{(p + n_i e^{(E_i - E_t)/kT}) / s_n(E_t) + (n + n_i e^{(E_t - E_i)/kT}) / s_p(E_t)} D_{\Pi} E_t dE_t \quad (2.28)$$

де E_t рівень енергії пастки, $D_{\Pi} E_t$ це поверхневий стан (концентрація пасток ймовірно варіюється в залежності від енергії пасток), $s_n(E_t)$ та $s_p(E_t)$ швидкості поверхневої рекомбінації, аналог часу життя для пасток в товщі матеріалу. Ступінь поверхневої рекомбінації можна записати простіше [123] для матеріалу p -типу:

$$R_S = S_p (p - p_0) \quad (2.29)$$

для n -типу:

$$R_S = S_n (n - n_0) \quad (2.30)$$

S_p та S_n це ефективні швидкості поверхневої рекомбінації. Варто зазначити що ці швидкості не обов'язково є константами, вони можуть залежати від концентрації носіїв заряду.

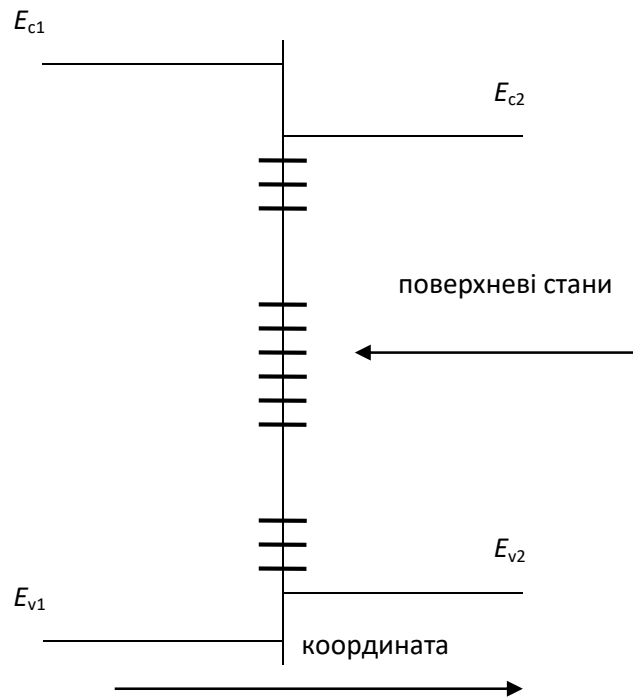


Рис. 2.9. Поверхневі стани на поверхні напівпровідника між різними матеріалами такими як напівпровідник та ізолятор (наприклад антивідбиваюче покриття), два різні напівпровідники (гетероперехід) чи метал і напівпровідник (контакт Шотткі) [27].

2.6. Теорія Саа-Нойса-Шоклі

На рис. 2.10 показано типову вольт-амперну характеристику тонкоплівкової гетероструктури $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$. Як видно прямий струм при напругах $V > 0.5$ В перевищує обернений струм на 4-5 порядків, тобто гетероструктура показує хороші випрямляючі властивості. Експоненційне зростання прямого струму із ростом напруги $I \propto \exp(qV/nkT)$ з фактором ідеальності $n \approx 2$ у межах $V = 0.05 - 0.45$ В, є основною характеристикою цього та інших досліджуваних зразків. При напругах $V > 0.45$ В, вольт-амперна характеристика відхиляється від експоненційної залежності що, зазвичай, пояснюється падінням напруги на послідовному опорі R_s нейтральної частини поглинаючого шару.

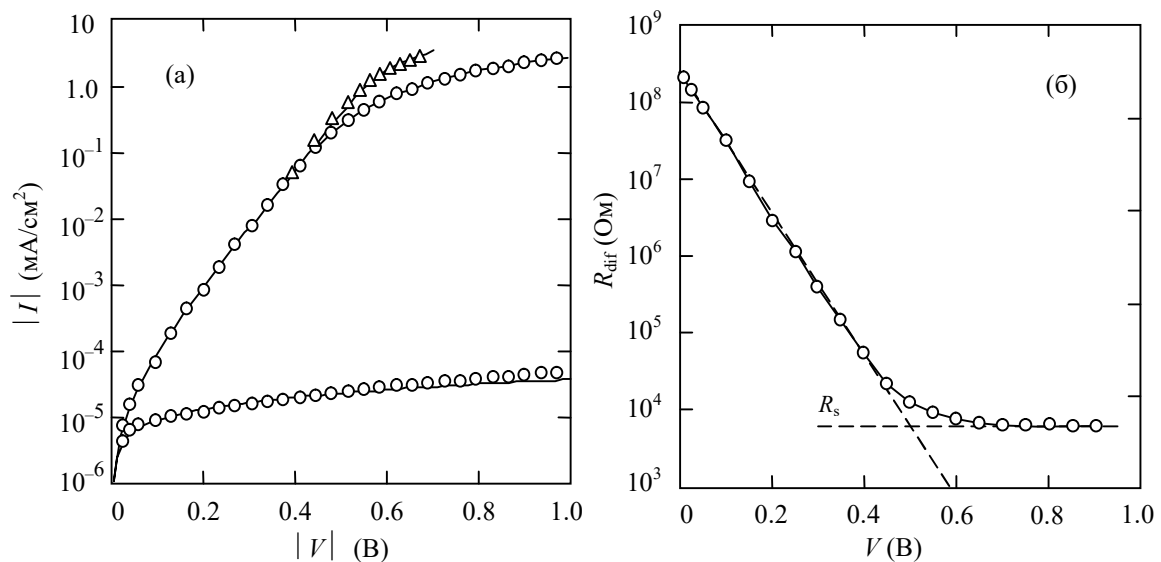


Рис. 2.10. а) - Вольт-амперна характеристика $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ при кімнатній температурі. Значення струму, отримані експериментально, та з урахуванням падіння напруги на послідовному опорі, показані кругами та трикутниками відповідно. Суцільні лінії відповідають теоретично розрахованим кривим; б) - Залежність диференційного опору зразка від напруги при прямому включенні, горизонтальна відсічка якого дає диференційний опір R_s .

Значення послідовного опору можна визначити R_s із залежності диференційного опору $R_{dif} = dV/dI$ діоду при прямому струмові, як показано на рис. 2.10 для досліджуваного зразка. Як видно при $V > 0.7$ В, можна виділити

горизонтальну частину залежності $R_{\text{dif}}(V)$ на рівні 6.3×10^3 Ом. При такому високому значенні прямої напруги область просторового заряду практично зникає. При таких умовах залежність струму від напруги лінійна, значення R_{dif} стає константою, яка рівна значенню послідовного опору R_s шару $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$.

Із урахуванням послідовного опору, при прямій напрузі $V > 0.45$ В крива змінює поведінку, як показано трикутниками на рис. 2.10. У результаті експоненційна залежність продовжується приблизно на порядок, тим не менше при $V > 0.55$ В з'являється відхилення від експоненційної залежності.

Останнє пояснюється в рамках теорії рекомбінації поступовим звуженням області просторового заряду, коли напруга V наближається до дифузійного потенціалу $V_{bi} = \varphi_{bi} / q$. Значення φ_{bi} - це висота бар'єра зі сторони напівпровідника (що дорівнює значенню згину зони шару CdTe поблизу поверхні), що є одним з найважливіших параметрів гетероструктури на основі CdTe чи $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Чим більша висота бар'єра φ_{bi} , тим ширший збіднений шар та, в свою чергу, сильніше електричне поле, яке розділяє фотогенеровані електрони та дірки, запобігаючи їхній рекомбінації. Також варто зазначити що зворотний струм при зростанні V , більшому ніж кілька kT/q зростає із ростом прикладеної напруги, а не залишається сталим, як у випадку термоелектронної емісії.

Генераційно-рекомбінаційний механізм переносу заряду цілком прийнятний у випадку $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ через наявність багатьох домішок та дефектів, які створюють свої енергетичні рівні близько до середини забороненої зони. Згідно статистики Шоклі-Ріда-Холла, такі домішки та дефекти є ефективними центрами рекомбінації та генерації у випадку прямого та зворотного включення. Як буде видно нижче, модель генерації-рекомбінації в області просторового заряду (ОПЗ) може досить добре пояснити експериментально отримані вольт-амперні характеристики гетероструктури $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, аналогічно як це було зроблено для гетероструктури CdS/CdTe [127, 128].

Згідно теорії Саа-Нойса-Шоклі, генерація та рекомбінація у перетині з координатою x в ОПЗ при напрузі V визначається формулою [129].

$$U(x, V) = \frac{n(x, V)p(x, V) - n_i^2}{\tau_{po} [n(x, V) + n_1] + \tau_{no} [p(x, V) + p_1]}, \quad (2.31)$$

де $n(x, V)$ та $p(x, V)$ - концентрації носіїв заряду в зоні провідності та валентній зоні в ОПЗ, відповідно; n_i - рівноважна концентрація в напівпровіднику; $\tau_{no} = 1/\sigma_n v_{th} N_t$ та $\tau_{po} = 1/\sigma_p v_{th} N_t$ - часи життя електронів та дірок у сильно легованому напівпровіднику p -типу та n -типу; σ_n та σ_p - перетини захоплення для електронів та дірок відповідно; v_{sh} - термічна швидкість носіїв заряду; N_t - концентрація генераційно-рекомбінаційних центрів.

Величини n_1 та p_1 у рівнянні (2.31) визначаються енергією іонізації генераційно-рекомбінаційного центру E_t відрахованого від вершини валентної зони:

$$n_1 = N_c \exp\left[-\frac{E_g - E_t}{kT}\right] \quad (2.32)$$

$$p_1 = N_v \exp\left[-\frac{E_t}{kT}\right] \quad (2.33)$$

де $N_c = 2(m_n kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ та $N_v = 2(m_p kT / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ - ефективні густини станів у зоні провідності та зоні валентності, m_n та m_p - ефективні маси електронів та дірок відповідно. Вирази для $n(x, V)$ та $p(x, V)$ в ОПЗ мають вигляд [127, 128]:

$$n(x, V) = N_c \exp\left[-\frac{E_g - \Delta\mu - \varphi(x, V) - qV}{kT}\right] \quad (2.34)$$

$$p(x, V) = N_v \exp\left[-\frac{\Delta\mu + \varphi(x, V)}{kT}\right] \quad (2.35)$$

де $\Delta\mu$ позначає різницю енергій між рівнем Фермі та вершиною валентної зони у товщі шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

У рівняннях (2.33) та (2.34), $\varphi(x, V)$ - потенціальна енергія носіїв заряду в ОПЗ шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Така форма потенціальної енергії може бути описана

аналогічно, як для випадку різкого асиметричного гетеропереходу за параболічним законом [29]:

$$\varphi(x, V) = (\varphi_{bi} - qV) \left(1 - \frac{x}{W}\right)^2 \quad (2.36)$$

де W - ширина ОПЗ:

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0(\varphi_{bi} - qV)}{q^2(N_a - N_d)}} \quad (2.37)$$

де ε - діелектрична проникність напівпровідника, ε_0 - діелектрична проникність вакууму, $N_a - N_d$ - концентрація некомпенсованих акцепторів у шарі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Потенціальна енергія $\varphi(x)$ у рівнянні (2.36) відраховується від вершини валентної зони у нейтральній частині шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (в рівнянні (2.37) ми нехтуємо kT у порівнянні з φ_{bi}).

Густину рекомбінаційного струму при прямому та генераційного при зворотному включенні знаходимо шляхом інтегрування $U(x, V)$ по всій товщині збідненого шару:

$$J = \int_0^W U(x, V) dx \quad (2.38)$$

2.6.1. Звіставлення розрахунків з експериментальними даними

На рис. 2.11 зображено виміряні вольт-амперні характеристики $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ сонячного елемента (кружечки) з результатами теоретичних розрахунків (лінії). Для розрахунків важливо знати положення рівня Фермі $\Delta\mu$ (використовується у рівняннях (2.4) та (2.5)) відносно валентної зони у товщі шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Значення $\Delta\mu$ може бути отримане із питомого опору ρ . Використовуючи опір шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ $R_s = 6,3 \times 10^3$ Ом, площу ділянки діода $0,031 \text{ см}^2$, товщина шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ 1.3 мкм, отримаємо значення питомого опору матеріалу підкладки: $\rho = 1.3 \cdot 10^6$ Ом. Тоді концентрація дірок у валентній зоні $p = 1/q\rho\mu_p = 1.2 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ (для $\mu_p = 40 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [125]) та енергію Фермі $\Delta\mu = kT \ln(N_v / p) = 0.45 \text{ еВ}$.

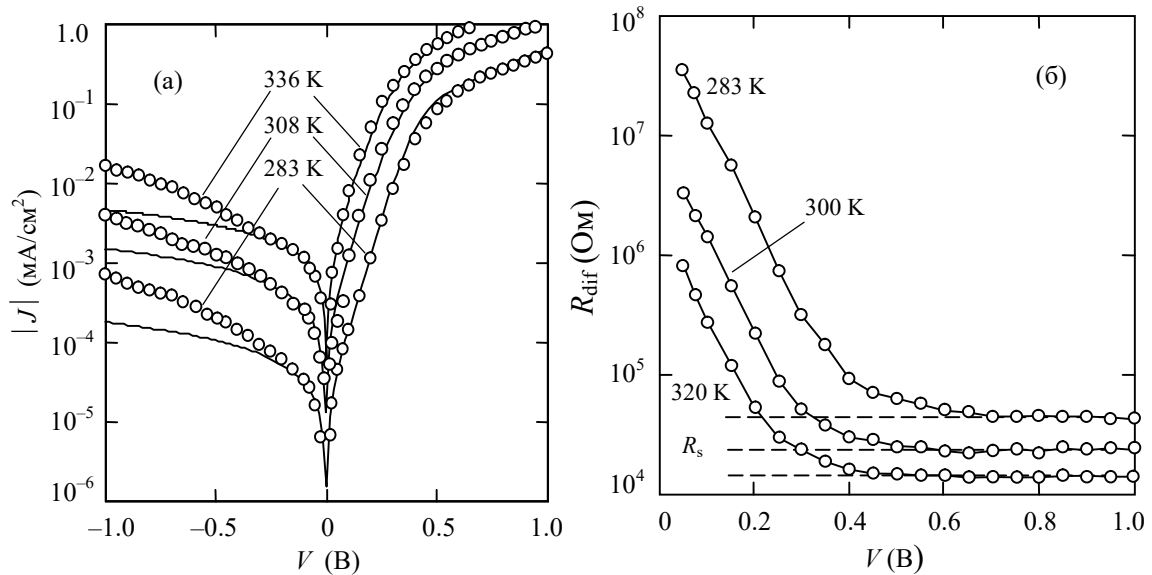


Рис.2.11. Вольт-амперні характеристики (а) та диференційний опір (б) при прямому включенні структури $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ при різних температурах.

Ключовими параметрами гетероструктури є також концентрація некомпенсованих домішок $N_a - N_d$ (яка визначає ширину ОПЗ) та часи життя носіїв заряду в ОПЗ τ_{n0} та τ_{p0} . Згідно теорії Саа-Нойса-Шоклі, прямий струм у межах ділянки вольт-амперної характеристики, де $I = \infty \exp(qV / 2kT)$, визначається величиною $[\tau_{n0}\tau_{p0}(N_a - N_d)]^{1/2}$ [132]. Щоб запобігти рекомбінаційним втратам в ОПЗ, її ширина має бути приблизно рівною, або меншою за 0.3 мкм, що згідно рівняння (2.38) залежить від концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ [132]. Прирівнявши $N_a - N_d \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, з метою співпадання експериментально отриманих значень струму з розрахованими, варто зазначити що $(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2}$ повинен приблизно дорівнювати 0.6 нс, що приблизно співпадає з часами життя носіїв заряду у плівках CdTe: від 10^{-10} до 2×10^{-9} с [124, 132]. Для співпадіння експериментальних та розрахованих кривих струму, слід $N_a - N_d$ присвоїти значення в межах від 10^{15} до 10^{17} см^{-3} .

Варто звернути увагу на те, що навіть при врахуванні спаду напруги на послідовному опорі, залишається відхилення експериментальних даних від співвідношення $I \propto \exp(qV / 2kT)$ при $V = 0.5$ В. Як було зазначено вище, коли прикладена напруга наближається за значенням до вбудованого потенціалу

$V_{bi} = \varphi_{bi} / q$, ширина ОПЗ стає досить малою, і, як наслідок, вплив рекомбінаційного струму на напругу зменшується. Очевидно, що напруга, при якій залежність зменшується, асоціюється з висотою бар'єра φ_{bi} . Це показано порівнянням експериментальних даних з результатами розрахунків при різних φ_{bi} , при $V > 0.4$ В (300 К), що показано на рис. 2.12. Як видно, найкраще узгодження спостерігається при $\varphi_{bi} = 0.652$ еВ, де навіть мала похибка ± 0.01 еВ призводить до помітного відхилення між експериментальними даними та розрахунками. Таким чином, подібні зіставлення можна розглядати як один з методів визначення висоти потенціального бар'єра з достатньою точністю.

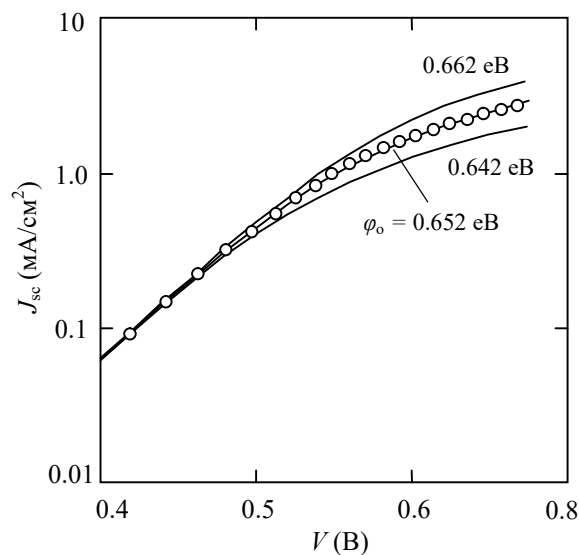


Рис. 2.12. Порівняння результатів розрахунків з експериментальними даними при прямому включенні з напругою близькою за значенням до вбудованого потенціалу $V_{bi} = \varphi_{bi} / q$.

З рис. 2.11 видно, що експериментальні результати добре узгоджуються з розрахунками при прямому включенні для $V > 0.5$ В, де струм у межах чотирьох порядків слідує залежності $I \propto [\exp(qV / nkT) - 1]$ з фактором ідеальності $n = 1.9$ (а не 2). Відхилення фактора ідеальності від 2 пояснюється тим, що згідно теорії, залежність рекомбінаційного струму від напруги визначається не лише експонентною $\exp(qV / 2kT)$, але й передекспоненційним

фактором $(E_g - 2\Delta\mu - qV)^{-1/2}$, що сприяє зростанню струму з ростом V , що в свою чергу зменшує фактор ідеальності [4, 114].

Теорія дає точний опис вольт-амперної характеристики в межах $V = 0.5 - 0.7$ еВ на рис. 2.8 (беручи до уваги падіння напруги на послідовному опорі), якщо прирівняти $\varphi_{bi} = 0.652$ еВ.

Можна сказати, що співпадання теорії та експерименту отримане шляхом підбору занадто багатьох параметрів. Але не варто забувати, що ці параметри впливають на вольт-амперну характеристику *по різному*. Насправді, значення надлишку прямого струму над експоненційною складовою вольт-амперної характеристики, визначене виключно такими параметрами як «ефективні» часи життя носіїв заряду в ОПЗ $(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2}$ та концентрацією некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d$ у поглинаючому шарі CdMgTe; енергія іонізації генераційно-рекомбінаційних центрів E_i визначає тільки зворотний струм з високою точністю. Незначне відхилення генераційно-рекомбінаційного рівня від середини забороненої зони спричиняє значне падіння зворотного струму, в той час як прямий струм при $V > 0.1$ еВ залишається практично незмінним; висота бар'єра φ_{bi} також впливає на вольт-амперну характеристику тільки при високих прямих зміщеннях, де струм відхиляється від експоненційної залежності; енергія рівня Фермі $\Delta\mu$ визначається з залежності напруги від диференційного опору при прямому зміщенні. Узгодженість розрахунків та експериментальних даних досягається завдяки добре підібраній комбінації $\Delta\mu$, φ_{bi} , E_i , $(\tau_{n0}\tau_{p0})^{1/2}$ та $(N_a - N_d)$.

Варто звернути увагу на те, що занадто висока енергія рівня Фермі $\Delta\mu = 0.45$ еВ (визначена з залежності напруги від диференційного опору) погано впливає на працездатність досліджуваних зразків CdS/CdMgTe. Фактично бар'єр φ_{bi} спадає при віддаленні рівня Фермі від валентної зони ($\varphi_{bi} \approx E_g - \Delta\mu$), що спостерігається в матеріалах з високою резистивністю. Але якщо, навпаки, зробити $\Delta\mu$ менше 0.1 еВ шляхом введення акцепторів в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, бар'єр зросте від 0,652 еВ до ~ 1 еВ. Як результат, прямий струм буде відхилятися від

експоненційної залежності $J_{sc} \propto \exp(qV/nkT)$ при вищих напругах, це досягнення сприяє зростанню струму короткого замикання J_{sc} . Крім того, коли резистивність поглинаючого шару зростає, електричні втрати в сонячному елементі зростають. Для прикладу, якщо $\rho = 10^6$ Ом·см, то спад напруги по відношенню до послідовного опору R_s при $J_{sc} = 20$ мА/см² складає 2 В (!).

Підсумовуючи вищесказане, слід зазначити, що теорія добре описує вольт-амперну характеристику як при прямому включенні, так і при зворотному. Але це не стосується зворотних напруг більше 0.5 В, в такому випадку експериментальні дані помітно перевищують результати розрахунків. Механізм спостережуваного зростання зворотного струму добре пояснюється на прикладі зразка із значним відхиленням між експериментальними та розрахунковими даними (рис. 2.11). Для кращого узгодження експериментальних та розрахункових даних, параметри матеріалів діодної структури були дещо змінені. При зростанні температури від 283 К до 336 К, час життя носіїв заряду зростає від 0.1 до 1.7 нс завдяки зміні стану зарядів на генераційно-рекомбінаційному рівні. Разом з тим висота бар'єра зменшується від 0.63 до 0.57 еВ з ростом температури, оскільки рівень Фермі зміщується приблизно на ту саму величину. Енергія іонізації генераційно-рекомбінаційних центрів E_t практично не змінюється з температурою залишаючись на рівні 0.79-0.8 еВ.

2.6.2. Вплив температури на вольт-амперну характеристику

Як видно з рис. 2.11, при різних температурах, теорія досить добре описує вольт-амперні характеристики при прямому включенні на всьому діапазоні прикладених напруг; тим не менше, при зворотному включенні теорія збігається з експериментом тільки коли напруга не перевищує 0.2-0.3 В. Зворотний генераційний струм зростає з ростом напруги сублінійно, а вимірний струм росте надлінійно. Підсумовуючи, можна сказати, що при зворотних напругах понад 0.2-0.3 В зворотний струм зростає завдяки тунелюванню, аналогічно як в сонячних елементах CdS/CdMgTe [4]. Ми не

будемо розглядати цей процес в деталях, через його не важливість для сонячних елементів.

З виміряних при різних температурах вольт-амперних характеристик, може бути отримана додаткова інформація про параметри матеріалу. Рис. 2.13, а показує температурну залежність питомого опору поглинаючого шару $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$. Як видно, експериментальні точки в координатах $\log \rho$ від $1000/T$ вкладаються чітко в пряму лінію, а нахил показує, що термічна енергія активації електропровідності $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$ ΔE дорівнює 0.185 еВ. Дірки у валентній зоні мають практично таку саму енергію термічної активації, їх концентрація з ростом температури зростає від 1.7×10^{10} до $5.4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ (рис. 2.13, б). На рис 2.14 показані температурні залежності зворотного струму I_{rev} при напрузі 0.1 В та струму насичення I_0 , що входить у рівняння діода $I = I_0 [\exp(qV/1.9kT) - 1]$. З нахилу найкраще узгодженої з експериментом прямої, була отримана термічна енергія активації $\Delta E = 0.87$ еВ. Припускаючи, що ширина забороненої зони із ростом температури спадає лінійно за законом: $E_g(T) = E_g(0) - \gamma T$, де γ - температурний коефіцієнт забороненої зони, який для CdTe дорівнює 4.52×10^{-4} еВ/К [116], для того, щоб отримати значення ширини забороненої зони $E_g = 1.6$ еВ при температурі 300 К для $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, значення $E_g(0)$ слід прирівняти до 1.74 еВ, тобто вдвічі більше, ніж значення $\Delta E = 0.87$ еВ.

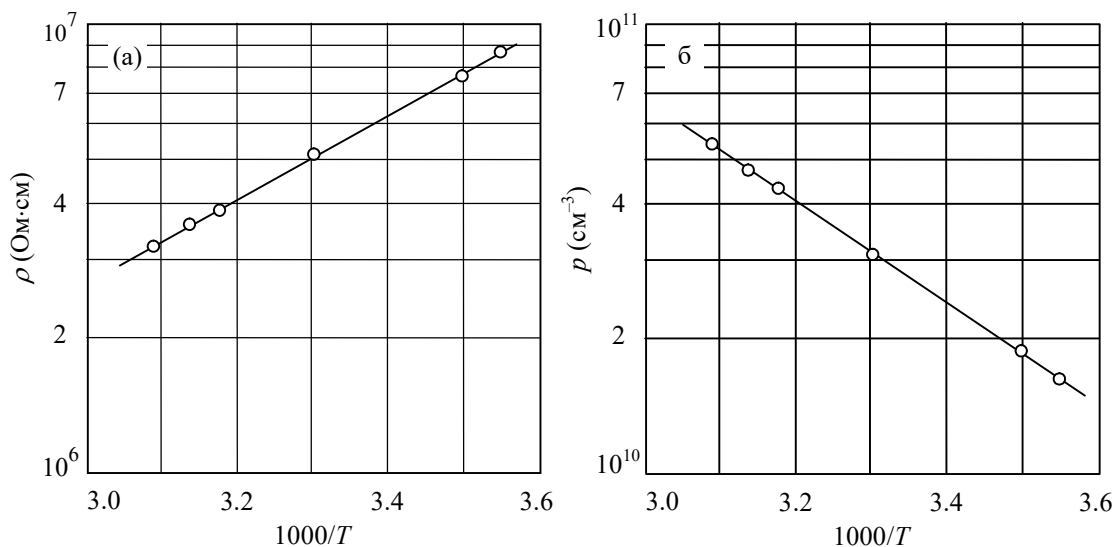


Рис. 2.13. Температурні залежності питомого опору (а) та концентрації дірок (б) в шарі $\text{Cd}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Te}$.

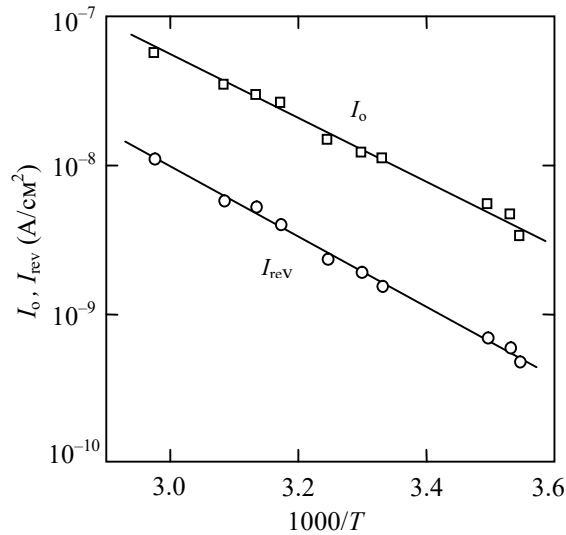


Рис. 2.14. Температурні залежності прямого I_0 та зворотного струмів I_{rev} . в гетероструктурі CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.88}Te.

Як відомо, якщо генераційно-рекомбінаційний рівень розташований посередині забороненої зони (в нашому випадку $E_i = 0.79 - 0.8$ eV), струм насичення I_0 та зворотний струм при $qV \gg kT$ є пропорційним концентрації власних носіїв заряду n_i . З іншого боку, енергія термічної іонізації асоціюється з власною провідністю напівпровідників і дорівнює половині ширини забороненої зони при $T = 0$, тобто $E_g(0)/2 = 0.87$ eV, що співпадає з отриманим значенням ΔE . Таким чином, залежність прямого та зворотного струму від температури черговий раз, підтверджена співставленням генераційно-рекомбінаційної теорії з експериментальними даними структури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe.

2.6.3. Вплив шунтування на вольт-амперну характеристику

Варто зазначити, що деякі з досліджуваних зразків CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe були шунтованими. На рис 2.15, а показані вольт-амперна характеристика такого зразка та її аналіз при температурі 300 К. Як видно, прямий струм при напрузі $V < 0.2$ В значно вищий ніж експоненційна залежність $J_{sc} \propto [\exp(qV/1.9kT) - 1]$, що чітко видно і при $V < 0.3$ В. Крім того, при напругах $V < 0.2$ В прямий і зворотний струм одного порядку. Ці ознаки показують наявність у зразку

шунта. Це підтверджується залежністю диференційного опору від напруги $R_{dif}(V)$, як показано на рис. 2.15, б. При $V > 0.8$ В присутність послідовного опору зрозуміла. Додатково, при $V < 0.1$ В горизонтальна частина кривої також показує наявність шунта, величина якого складає 1.07×10^7 Ом.

Очевидно, враховуючи шунтування, вимірний струм може бути записаний як сума генераційно-рекомбінаційного струму J_{gr} та струму через шунт:

$$J = J_{gr} + \frac{V}{R_{sh}} \quad (2.39)$$

Як видно з рис. 2.15, згідно рівняння (2.42) шунтування призводить до змін у вольт-амперній характеристиці, що показано трикутниками. Експоненційна залежність $J_{sc} \propto [\exp(qV/1.9kT) - 1]$ розширюється до найнижчих прямих зміщень, і результати розрахунків співпадають з вимірними даними. При зворотних напругах вищих за 0.3 В починає проявлятися інакший механізм (вище згадане тунелювання).

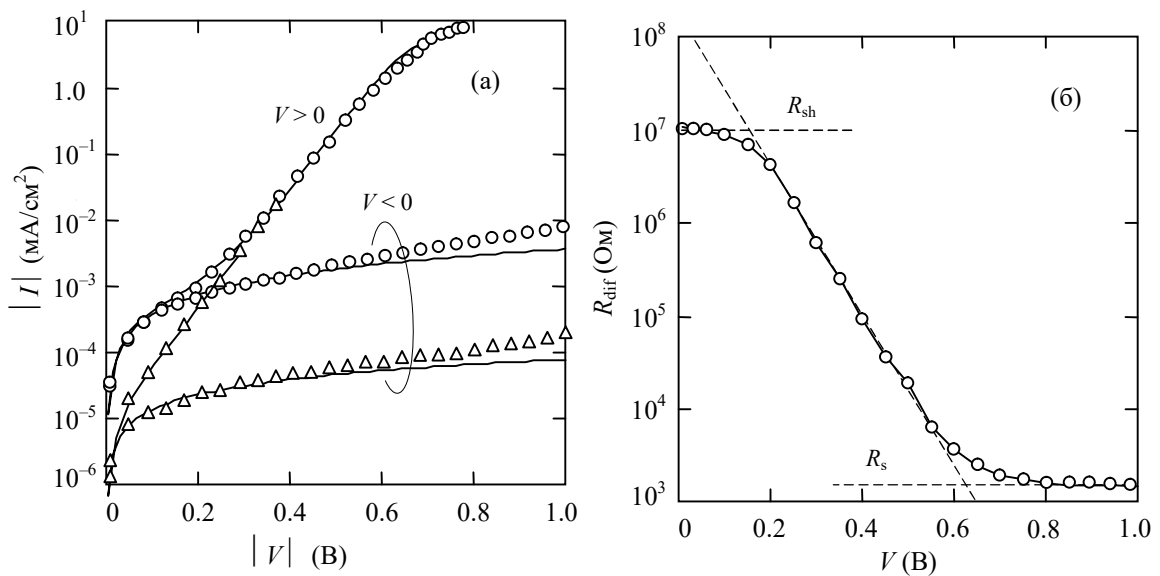


Рис.2.15. (а) - Вольт-амперні характеристики CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.88}Te з шунтом при кімнатній температурі. Трикутники показують криві, отримані шляхом віднімання шунтового струму від вимірюваного. Суцільні лінії - розрахункові криві; (б) - Залежність диференційного опору зразка при прямому включенні, яка показує опір шунта R_{sh} та послідовний опір R_s .

Висновки до розділу 2

Досліджено електричні характеристики і визначено механізми переносу заряду в тонкоплівкових гетероструктурах CdS/Cd(Mg)Te з різним вмістом магнію при різних температурах. При збільшенні концентрації магнію зростає ширина забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe, але при занадто високій його концентрації зростає питомий опір, що призводить до зменшення струму короткого замикання в сонячних елементах CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Аналіз експериментальних даних дозволяє визначити основні параметри використаного матеріалу та діодної структури, таких як: питомий опір поглинаючого шару структури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe, концентрацію дірок у валентній зоні, положення рівня Фермі, висоту потенціального бар'єра на контакті.

Детальний аналіз вольт-амперних характеристик досліджуваних гетероструктур дозволив визначити основні механізми переносу заряду. За основу для моделі була обрана теорія генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі. Співпадіння теоретично розрахованих та експериментально вимірених вольт-амперних характеристик сонячного елемента гетероструктур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe із різною концентрацією магнію та різних температурах показали, що ця теорія однаково придатна для інтерпретації електричних властивостей тонкоплівкових сонячних елементів як CdS/CdTe, так і для структури CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe. Порівняння експериментальних даних з розрахунковими дозволяє визначити основні параметри діодної структури, такі як час життя носіїв заряду, енергію іонізації генераційно-рекомбінаційних центрів та концентрацію некомпенсованих домішок.

Для того, щоб рекомбінаційні втрати в ОПЗ були мінімальними, її ширина повинна становити ~ 0.3 мкм. Потоншення ОПЗ веде до зростання внеску поверхневої рекомбінації, а занадто велике розширення спричиняє зменшення напруженості електричного поля в ОПЗ, а отже, рекомбінацію фотогенерованих носіїв заряду.

РОЗДІЛ 3.

СПЕКТРАЛЬНИЙ РОЗПОДІЛ КВАНТОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ CdS/CdMgTe

Квантова ефективність сонячного елемента залежить від довжини хвилі падаючого випромінювання. Це стає особливо важливим при створенні тандемних структур з сонячними елементами, у яких різні спектри поглинання. Їх комбінують так, щоб випромінювання, яке слабо поглинається одним сонячним елементом, дійшло до поглинаючого шару нижнього елемента, який його ефективно поглине. Крім коефіцієнта поглинання та власне ефективності фотоелектричного перетворення, слід взяти до уваги оптичне пропускання шарів, через які випромінювання потрапляє до фотопоглинача. Правильний вибір матеріалів для «вікна» може суттєво збільшити квантову ефективність.

У розділі наведено результати експериментального дослідження та комп'ютерних розрахунків спектрального розподілу фотоелектричного квантового виходу з урахуванням основних процесів, що відбуваються в тонкоплівковій CdS/ CdMgTe гетероструктурі, а саме особливостей поглинання сонячного випромінювання, участь у формуванні фотоструму дрейфової й дифузійної компонент, оптичні й рекомбінаційні втрати в області просторового заряду та на межах поділу. Основні результати проведених досліджень опубліковані в наукових працях [1*, 2*, 7*, 8*, 9*, 10*, 11*, 16*, 17*].

3.1. Оптичне пропускання шарів ІТО і CdS

Оксид індію-олова (ІТО) - це широкозонний напівпровідниковий прозорий провідний оксид, який часто використовується для плоских дисплея, сонячних елементах, морозостійких вікнах, для електромагнітного екранування завдяки високому оптичному пропусканню у видимій частині спектру (близько 80%), високій електропровідності та однорідності поверхні [134, 135]. Існує багато способів виготовлення плівок ІТО. Незважаючи на те, що оксид індію-олова широко застосовується у оптоелектронних пристроях, дефіцит індію, його необхідність для виготовлення електронних дисплеїв, зробила ціну плівок ІТО високою та створила майбутні проблеми з нестачею цього ресурсу для

інших галузей. За прогнозами, протягом наступного десятиліття ціна індію зросте на 10-40% [135]. Природньо, що йде пошук альтернативних матеріалів, які можна умовно поділити на чотири групи: 1) наноматеріали, 2) полімери, 3) метали, 4) оксиди металів. Ці групи матеріалів можуть бути суміщеними в одному пристрої.

У сонячних елементах на основі тонкоплівкових гетероструктур плівки ІТО застосовуються у якості фронтального контакту при достатній товщині плівки та в якості антивідбиваючого покриття. Для ефективного застосування ІТО в сонячних елементах слід врахувати такі його параметри як електропровідність та оптичне пропускання, щоб уникнути занадто великих значень поверхневого опору та оптичних втрат випромінювання при проходженні плівки. Також слід пам'ятати, що на кристалізацію ІТО (відбувається при 150-160 °С) впливає температура осадження [143]. Як видно (рис. 3.1) при температурах, вищих 230°C ширина забороненої зони ІТО перестає зростати із ростом температури. Поверхневий опір при нижчих температурах є високим, що є наслідком високої кристалічності ІТО [143].

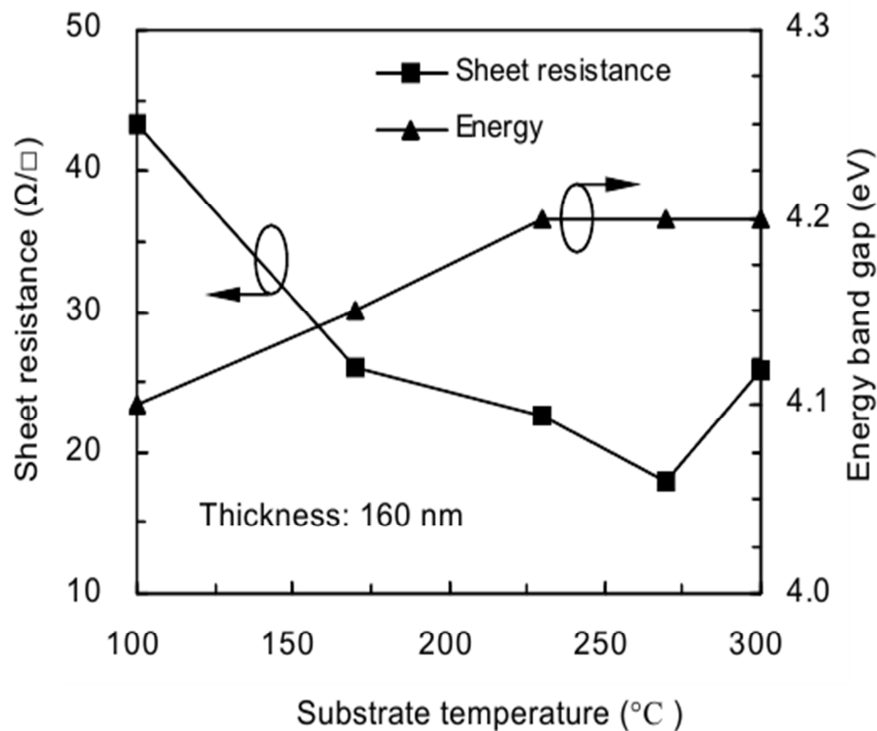


Рис. 3.1. Поверхневий опір та ширина забороненої зони ІТО в залежності від температури підкладинки [134].

Оптичне пропускання ІТО зростає із ростом температури підкладки (рис. 3.2). Її збільшення до 300°C забезпечує оптичне пропускання на довжинах хвиль 400 – 1000 нм близько 94.5% [134].

Протягом останніх десятиліть було приділено значну увагу тонкоплівковому матеріалу CdS. CdS - це прямозонний матеріал *n*-типу, завдяки високій ширині забороненої зони (~2.42 eV), малому коефіцієнту поглинання, низькому опору та простоті виготовлення омичних контактів він має великі перспективи для практичного застосування [137]. Цей матеріал вважається найбільш підходящим партнером для створення сонячного елемента на основі гетероструктури з такими матеріалами, як CdTe (*p*-типу) та CuInSe [138]. Для застосування CdS у фотовольтаїці, потрібна наявність у матеріалу певних властивостей:

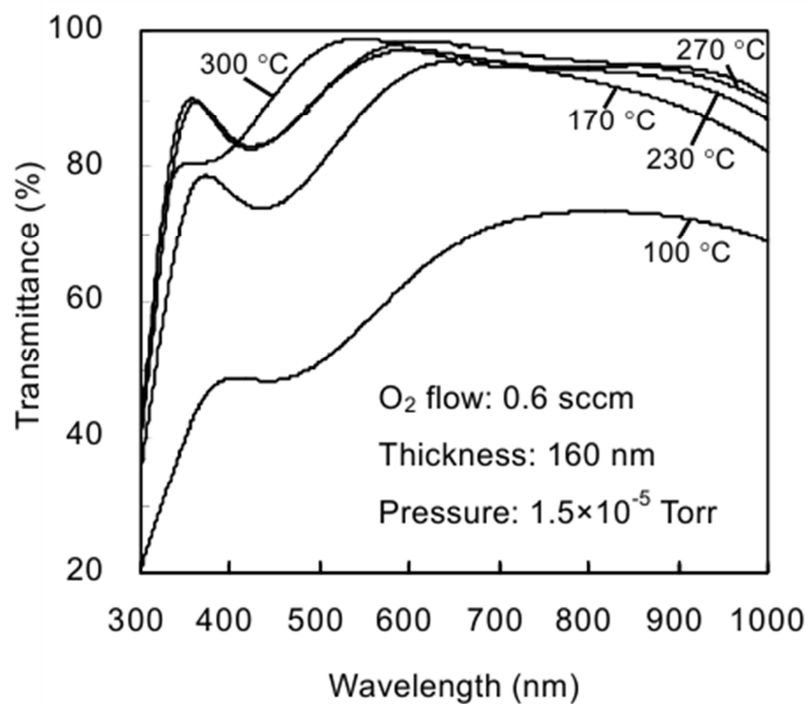


Рис. 3.2. Спектр пропускання плівки ІТО, виготовленої при різних температурах підкладки [134].

- 1) відносно високе оптичне пропускання, щоб не перешкоджати поглинанню падаючого випромінювання у шарах CdTe та CuInSe;
- 2) шар CdS має бути достатньо товстий, щоб не допустити короткого замикання;

3) достатньо висока провідність, для запобігання електричним втратам у сонячному елементі та висока фотопровідність щоб не знижувати фоточутливість сонячного елемента.

Для виготовлення плівок CdS, можна використовувати різноманітні технології, такі як: напилення, термічне випаровування, електроосадження, спрей-піроліз, хімічне осадження з ванни (CBD). На даний час перевага надається пошуку найдешевшого способу осадження. Хімічне осадження з ванни дуже привабливе у плані дешевизни, але не слід забувати що тоді якість плівок CdS буде нижча, ніж при використанні інших методів. Тим не менше, гетероструктури CdS/CdTe та CdS/CuInSe показували найвищу ефективність у випадку коли шар CdS був нанесений саме цим методом [139-142], оскільки тоді він проявляє кращу фотопровідність та морфологічні властивості.

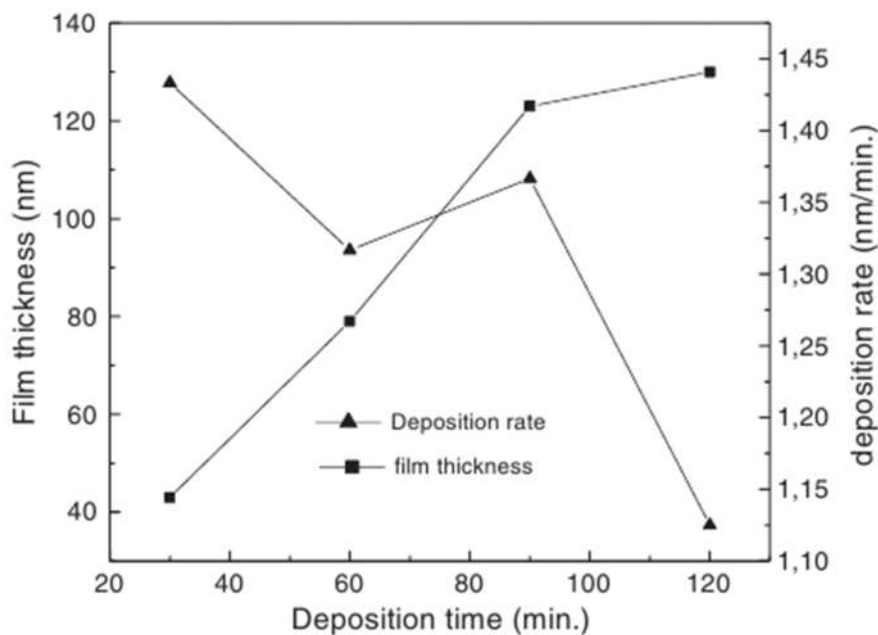


Рис. 3.3. Залежність товщини шару та швидкості напилення плівки CdS від часу [137].

Як видно, при збільшенні часу напилення оптичне пропускання плівки падає від 80 до 65% для довжин хвиль > 600 нм, що є результатом розсіювання світла на поверхні та збільшення товщини плівки (рис. 3.3) [138]. Також із збільшенням часу напилення зростає ширина забороненої зони від 2.22 еВ при 30 хвиликах до 2.32 еВ при 120 хвиликах (рис. 3.4) [138].

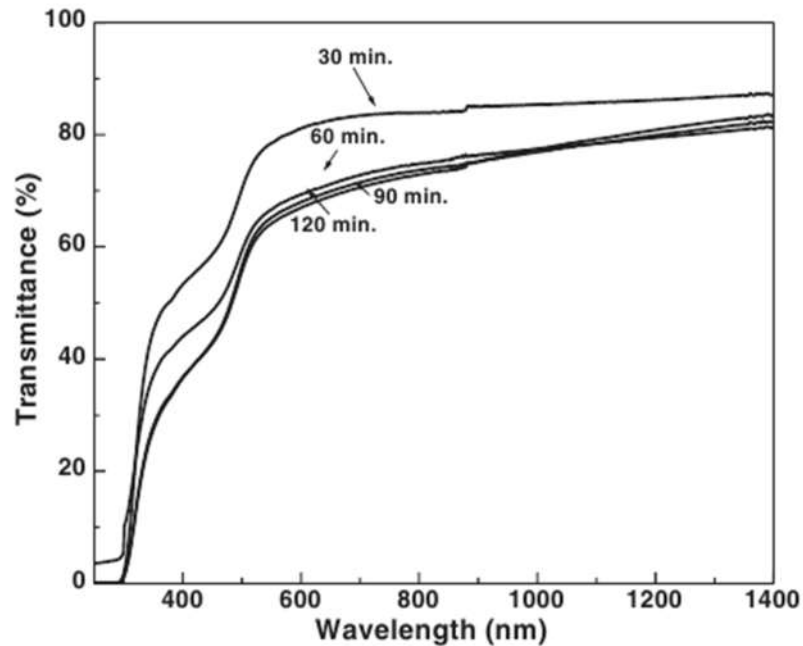


Рис.3.4 Спектри оптичного пропускання CdS при різних часах напилення [137].

3.2. Теорія фотоелектричного перетворення та переносу заряду в гетероструктурі CdS/CdMgTe

3.2.1. Перенос заряду

Як було зазначено, електрони та дірки в напівпровіднику поводять себе як вільні частинки з однаковим по модулю зарядом та різними ефективними масами, m_n^* та m_p^* відповідно. Коли електричне поле прикладене до напівпровідника з рівномірним розподілом домішок, зони вигинаються вгору у напрямку прикладеного зовнішнього електричного поля. Електрони у зоні провідності, будучи зарядженими негативно, рухаються у протилежному до поля напрямку, а дірки у валентній зоні, будучи зарядженими позитивно, у тому ж напрямку що й прикладене поле (рис. 3.5).

Якби електронам та діркам нічого не перешкоджало, вони безперервно прискорювались би, але напівпровідник - це кристал, у якому багато об'єктів, з якими носії заряду стикаються і розсіюються на них. До цих об'єктів входять атоми ґратки, домішки, дефекти ґратки, та навіть інші електрони та дірки. Носії безперервно розсіюються і стикаються, але в основному рухаються у напрямку електричного поля.

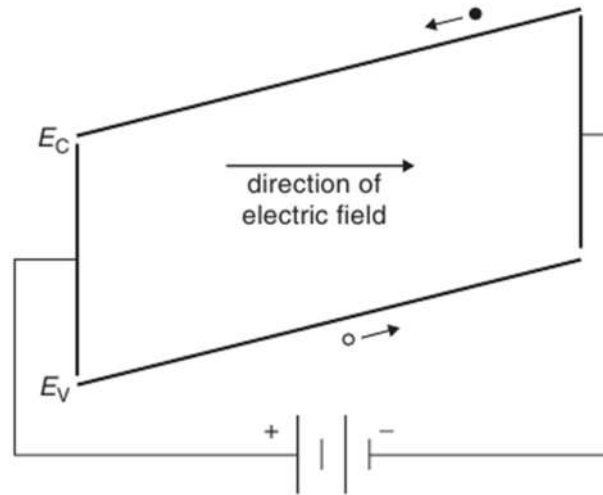


Рис 3.5. Ілюстрація концепції дрейфу у напівпровідниках [27].

Сумарний ефект полягає в тому що носії заряду рухаються на макроскопічному рівні із постійною швидкістю v_d , яка називається дрейфовою швидкістю. Дрейфова швидкість прямо пропорційна величині зовнішнього електричного поля [27]:

$$|\vec{v}_d| = |\mu \vec{E}| = |\mu \nabla \Phi| \quad (3.1)$$

де μ це рухливість носіїв заряду. Рухливість носіїв заряду у загальному випадку не залежить від величини зовнішнього електричного поля, якщо це поле не занадто сильне, що нехарактерно для сонячних елементів. Густина дрейфового струму для електронів та дірок можуть бути записані співвідношеннями [39]:

$$\vec{J}_p^{drift} = q p \vec{v}_{d,p} = q \mu_p p \vec{E} = -q \mu_p p \nabla \Phi \quad (3.2)$$

$$\vec{J}_n^{drift} = q n \vec{v}_{d,n} = q \mu_n n \vec{E} = -q \mu_n n \nabla \Phi \quad (3.3)$$

Найбільш суттєві види розсіяння в сонячних елементах - це розсіяння на фононах та іонах домішок. У цьому разі рухливості цих компонентів залежать від температури як [27] :

$$\mu_L = C_L T^{-3/2} \quad (3.4)$$

для розсіяння на коливаннях ґратки (фононах) та

$$\mu_l = \frac{C_l T^{3/2}}{N_D^+ + N_A^-} \quad (3.5)$$

для розсіяння на іонах домішок. Спільний вплив цих двох механізмів розсіяння можуть бути комбінований за правилом Меттісена [27]:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \quad (3.6)$$

Ця апроксимація ігнорує залежність механізмів розсіяння від швидкості носіїв заряду. Ці два типи рухливості можуть бути визначені експериментально через різницю у їхніх залежностях від температури і рівня домішок. Кращою апроксимацією є вираз [27]:

$$\mu = \mu_L \left[1 + \left(\frac{6\mu_L}{\mu_I} \right) \left(C_i \left(\frac{6\mu_L}{\mu_I} \right) \cos \left(\frac{6\mu_L}{\mu_I} \right) + \left[S_i \left(\frac{6\mu_L}{\mu_I} \right) - \frac{\pi}{2} \right] \sin \left(\frac{6\mu_L}{\mu_I} \right) \right) \right] \quad (3.7)$$

де C_i та S_i (не плутати із позначенням кремнію) це інтеграли синуса та косинуса.

При низькій концентрації домішок рухливість залежить від фононного розсіяння, в той час як при високій - від розсіяння на іонах домішок. При моделюванні сонячних елементів, більш правильно використовувати експериментальні дані чи емпіричні формули. Наближені рухливості носіїв заряду в кремнію при 300 К можна отримати як [143] (рис. 3.6):

$$\mu_n = 92 + \frac{1268}{1 + \left(\frac{N_D^+ + N_A^-}{1.3 * 10^{17}} \right)^{0.91}} \text{ cm}^2 / \text{V} - \text{s} \quad (3.8)$$

$$\mu_p = 54.3 + \frac{406.9}{1 + \left(\frac{N_D^+ + N_A^-}{2.35 * 10^{17}} \right)^{0.88}} \text{ cm}^2 / \text{V} - \text{s} \quad (3.9)$$

Електрони та дірки в напівпровіднику рухаються (дифундують) із зони з високою концентрацією в зону з низькою концентрацією. Дифузійний струм можна описати формулами [27]:

$$\vec{J}_p^{diff} = -qD_p \nabla p \quad (3.10)$$

$$\vec{J}_n^{diff} = -qD_n \nabla n \quad (3.11)$$

де D_p та D_n це коефіцієнти дифузії дірок та електронів відповідно. Варто зазначити що дифузійний струм є градієнтом концентрацій носіїв заряду.

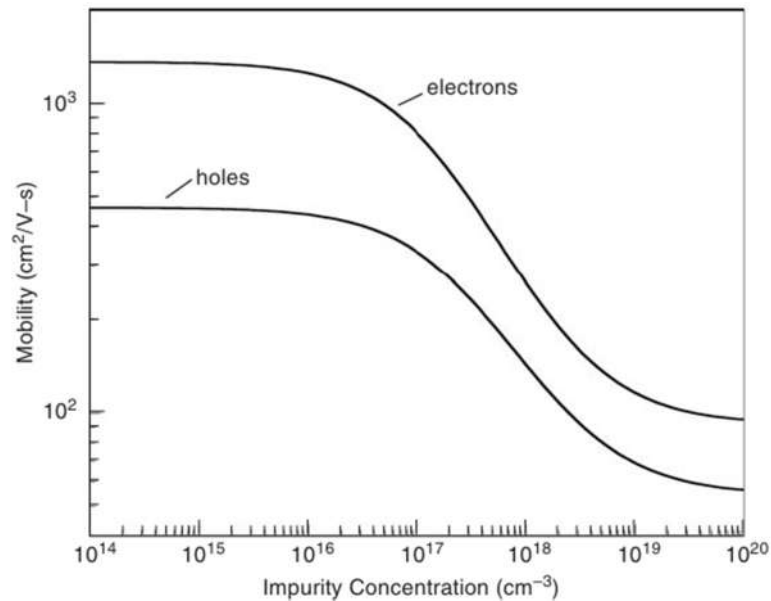


Рис. 3.6. Рухливості електронів та дірок в кремнію при температурі 300К [27].

У стані термодинамічної рівноваги, загальний струм електронів і дірок відсутній – іншими словами, дрейфова та дифузійна складові знаходяться в балансі. У невироджених матеріалах, можна записати співвідношення Ейнштейна [39]:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q}, \quad (3.12)$$

що дозволяє, знаючи рухливість, обчислити коефіцієнт дифузії. Загальні співвідношення Ейнштейна для невироджених матеріалів можна записати як [27]:

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{1}{q} n \left[\frac{dn}{dE_F} \right]^{-1} \quad (3.13)$$

$$\frac{D_p}{\mu_p} = \frac{1}{q} p \left[\frac{dp}{dE_F} \right]^{-1} \quad (3.14)$$

коефіцієнт дифузії зростає, коли досягається стан виродження.

Сумарні діркові та електронні струми (векторні величини) є сумою їх дрейфових та дифузійних складових [27]:

$$\vec{J}_p = \vec{J}_p^{drift} + \vec{J}_p^{diff} = q\mu_p p \vec{E} - qD_p \nabla p = -q\mu_p p \nabla \Phi - qD_p \nabla p \quad (3.15)$$

$$\vec{J}_n = \vec{J}_n^{drift} + \vec{J}_n^{diff} = q\mu_n n \vec{E} - qD_n \nabla n = -q\mu_n n \nabla \Phi - qD_n \nabla n \quad (3.16)$$

Тоді загальний струм :

$$\vec{J} = \vec{J}_p + \vec{J}_n + \vec{J}_{disp} \quad (3.17)$$

де J_{disp} це струм зміщення, який отримується із виразу :

$$\vec{J}_{disp} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.18)$$

Струмом зміщення у сонячних елемента можна знехтувати, оскільки це статичні пристрої [27].

3.2.2. Густина електронного та діркового струму

Роботу більшості напівпровідникових приладів, в тому числі сонячних елементів, можна описати так званими рівняннями для напівпровідникових приладів, вперше описаних Ван Розброком у 1950 [144].

$$\nabla \varepsilon \vec{E} = q(p - n + N) \quad (3.19)$$

Це форма рівняння Пуассона, в якій N це сумарний заряд, утворений домішками та іншими зарядженими дефектами. Рівняння неперервності для електронів та дірок [27]:

$$\nabla \vec{J}_p = q \left(G - R_p - \frac{\partial p}{\partial t} \right) \quad (3.20)$$

$$\nabla \vec{J}_n = q \left(G - R_n - \frac{\partial n}{\partial t} \right), \quad (3.21)$$

де G це швидкість генерації електронно-діркових пар. Термічна генерація враховується величинами R_p та R_n . Густини струмів для електронів та дірок задаються формулами [27]:

$$\vec{J}_p = -q\mu_p p \nabla(\Phi - \Phi_p) - kT\mu_p \nabla p \quad (3.22)$$

$$\vec{J}_n = -q\mu_n n \nabla(\Phi - \Phi_n) - kT\mu_n \nabla n \quad (3.23)$$

Два нові терміни були введені, φ_p та φ_n , це так звані параметри зон в яких враховується ступінь виродження та просторово змінною шириною забороненої зони (для гетеропереходів) та спорідненість електрона [145]. Ці величини можна проігнорувати у випадку невироджених одноперехідних сонячних елементів.

3.2.3. Дифузія неосновних носіїв заряду

В однорідно легovanому напівпровіднику діелектрична проникливість та ширина забороненої зони не залежить від вибору координати. У випадку однорідності рухливості носіїв заряду та коефіцієнти дифузії також не залежать від координати. Оскільки ми зацікавлені в рівномірній роботі сонячного елемента то рівняння напівпровідникових приладів спрощуються до [27]:

$$\frac{d\vec{E}}{dx} = \frac{q}{\varepsilon}(p - n + N_D - N_A) \quad (3.24)$$

$$q\mu_p \frac{d}{dx}(p\vec{E}) - qD_p \frac{d^2 p}{dx^2} = q(G - R) \quad (3.25)$$

$$q\mu_n \frac{d}{dx}(n\vec{E}) + qD_n \frac{d^2 n}{dx^2} = q(R - G) \quad (3.26)$$

У віддалені від p - n переходу в сонячному елементі (квазінейтральні регіони), електричне поле дуже мале. При врахуванні неосновних носіїв заряду при низькому рівні інжекції ($\Delta p = \Delta n \ll N_A, N_D$). Дрейфовою складовою струму можна знехтувати. При низькому рівні інжекції, R спрощується до [27]:

$$R = \frac{n_p - n_{p_0}}{\tau_n} = \frac{\Delta n_p}{\tau_n} \quad (3.27)$$

для зони p -типу, та:

$$R = \frac{n_N - n_{N_0}}{\tau_p} = \frac{\Delta n_N}{\tau_p} \quad (3.28)$$

для зони n -типу. Δp_N та Δn_p це надлишкові концентрації неосновних носіїв заряду. Часи життя неосновних носіїв заряду τ_n та τ_p задані рівнянням (2.27). Великі індекси P та N , використовуються щоб характеризувати величини в зонах з провідністю p -типу та n -типу відповідно, у випадку коли це не можливо позначити іншим способом. Малі індекси p та n , відносяться до неосновних носіїв заряду дірок та електронів відповідно. Наприклад Δn_p це концентрація електронів у зоні p -типу.

Таким чином рівняння (3.25) та (3.26) це те що розуміють під рівняннями дифузії неосновних носіїв заряду. Їх можна записати [27]:

$$D_p = \frac{d^2 \Delta p_N}{dx^2} - \frac{\Delta p_N}{\tau_p} = -G(x) \quad (3.29)$$

в матеріалі n -типу, та

$$D_n = \frac{d^2 \Delta n_p}{dx^2} - \frac{\Delta n_p}{\tau_n} = -G(x) \quad (3.30)$$

в матеріалі p -типу.

Рівняння дифузії неосновних носіїв заряду часто полегшує розуміння принципів роботи напівпровідникових пристроїв, таких як сонячні елементи.

3.2.4. Електростатика p - n переходу

p - n перехід утворюється при контакті двох напівпровідників з різним типом провідності (p -типу та n -типу). За умови термічної рівноваги сумарний електричний струм між ними відсутній, і значення енергії Фермі залишається незалежним від координати. Оскільки існує різниця концентрацій між двома зонами провідності, дірки дифундують з області p -типу в область n -типу, а електрони з області n -типу в область p -типу. При дифузії носіїв заряду, заряджені дефекти (іонізовані акцептори в області p -типу та іонізовані донори в області n -типу) вносять помітніший вклад у електричне поле на фоні основних носіїв заряду. Подальше зростання їх ролі веде до створення електричного поля, яке перешкоджає подальшій дифузії. За умови термічної рівноваги дифузійна та дрейфова складова струму для кожного типу носіїв заряду однакові, тому сумарний струм дорівнює нулю. Перехідна область між напівпровідником p -типу та напівпровідником n -типу називається *областю просторового заряду* (ОПЗ), також його часто називають збідненим шаром оскільки він збіднений на електрони та дірки. Підсумовуючи те, що області p -типу та n -типу відносно товсті, слід вказати що вони також суттєво електронейтральні на краях області просторового заряду (часто їх вважають квазінейтральними). Електростатична різниця потенціалів, яка утворюється при формування переходу, називається *вбудованою напругою* V_{bi} . Вона виникає з електричного поля, утвореного перерозподілом зарядів у області просторового заряду.

Електростатика цього процесу (припускаючи, що донорні та акцепторні рівні одинарні) підпорядкована рівнянню Пуассона [27]:

$$\nabla^2 \Phi = \frac{q}{\varepsilon} (n_0 - p_0 + N_A^- - N_D^+) \quad (3.31)$$

де Φ - електростатичний потенціал, q - заряд електрона, ε - діелектрична проникливість, p_0 та n_0 - рівноважні концентрації дірок та електронів відповідно, N_A^- - концентрація іонізованих акцепторів, N_D^+ - концентрація іонізованих донорів.

Отримати числовий розв'язок цього рівняння досить легко, приблизний його розв'язок для різкого p - n переходу проливає світло на формування області просторового заряду. Рис. 3.7 показує простий одномірний сонячний елемент на основі p - n переходу при $x = 0$, де легування ідентичне з густиною домішок N_D на стороні p -типу та N_A на стороні n -типу. Для спрощення розрахунків будемо вважати, що кожна сторона не вироджена і домішки іонізовані повністю. В цьому прикладі будемо вважати, що сторона n -типу легована сильніше (n^+) за сторону p -типу.

У межах збідненого шару ($-x_N < x < x_P$) можна припустити що p_0 та n_0 однаково непомітні на фоні $|N_A - N_D|$, тоді рівняння (3.31) переписеться [27]:

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{q}{\varepsilon} N_D \text{ для } -x_N < x < 0 \text{ та } \nabla^2 \Phi = \frac{q}{\varepsilon} N_A \text{ для } 0 < x < x_P \quad (3.32)$$

За межами збідненого шару, рівняння електронейтральності: $\nabla^2 \phi = 0$ для $x \leq -x_N$ та $x \geq x_P$.

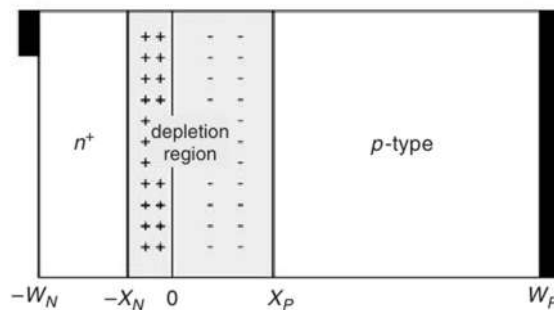


Рис. 3.7. Типова схема сонячного елемента. Вільні носії дифундували вздовж переходу ($x = 0$), залишивши область просторового заряду практично без вільних носіїв заряду. Зв'язані заряди у області просторового заряду представлені іонізованими атомами домішок [27].

Області на краях збідненого шару квазіелектронейтральні. Електростатична різниця потенціалів у діоді V_{bi} може бути отримана шляхом інтегрування електричного поля, $\vec{E} = -\nabla \phi$ [27].

$$\int_{-x_N}^{x_P} \vec{E} dx = - \int_{-x_N}^{x_P} \frac{d\phi}{dx} dx = - \int_{V(-x_N)}^{V(x_P)} d\phi = \phi(-x_N) - \phi(x_P) = V_{bi} \quad (3.33)$$

Розв'язок рівняння 3.32 та 3.33 і прирівнювання $\phi(x_P) = 0$ дасть :

$$\begin{aligned} V_{bi} , & \quad \text{при } x \leq -x_N \\ \phi(x) = V_{bi} - \frac{qN_D}{2\varepsilon} (x + x_N)^2 & \quad \text{при } -x_N < x \leq 0 \\ \frac{qN_A}{2\varepsilon} (x - x_P)^2 & \quad \text{при } 0 \leq x < x_P \\ 0 & \quad \text{при } x \geq x_P \end{aligned} \quad (3.34)$$

Електростатичний потенціал має бути неперервний при $x = 0$. Тоді з рівняння (3.34) [27]:

$$V_{bi} - \frac{qN_D}{2\varepsilon} x_N^2 = \frac{qN_A}{2\varepsilon} x_P^2 \quad (3.35)$$

При відсутності поверхневого заряду при переході, електричне поле теж неперервне у будь якій точці тому :

$$x_N N_D = x_P N_A \quad (3.36)$$

Досить очевидним є твердження що сумарний заряд на обох сторонах збідненого шару є збалансованим, і збіднений шар розширюється в напрямку слабо легованої сторони [27]. Розв'язок рівняння (3.35) та (3.36) для ширини збідненого шару W_D , дає :

$$W_D = x_N + x_P = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad (3.37)$$

У нерівноважних умовах, різниця електростатичного потенціалу вздовж переходу змінюється під дією прикладеної напруги V , яка дорівнює нулю в умовах термодинамічної рівноваги. Як наслідок, ширина збідненого шару теж залежить від прикладеної напруги [27]:

$$W_D(V) = x_N + x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_d} \right) (V_{bi} - V)} \quad (3.38)$$

Вбудована напруга, V_{bi} , може бути обрахована за умови термодинамічної рівноваги, коли сумарний потік електронів та дірок дорівнює нулю. Густина діркового струму [27]:

$$J_p = q\mu_p p_0 E - qD_p \nabla p = 0 \quad (3.39)$$

Таким чином, у одновимірному випадку, використовуючи співвідношення Ейнштейна, електричне поле може бути записане як [27]:

$$E = \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} \quad (3.40)$$

Перепишуючи рівняння (3.33) та підставивши рівняння (3.40) отримаємо:

$$V_{bi} = \int_{-x_N}^{x_p} E dx = \int_{-x_N}^{x_p} \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} = \frac{kT}{q} \int_{p_0(-x_N)}^{p_0(x_p)} \frac{dp_0}{p_0} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{p_0(x_p)}{p_0(-x_N)} \right] \quad (3.41)$$

Оскільки ми припустили невинродженість, $p_0(x_p) = N_A$ та $p_0(-x_N) = n_i^2/N_D$.

Таким чином [27]:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_A N_D}{n_i^2} \right] \quad (3.42)$$

Рис. 3.8 показує енергетичну діаграму за умов рівноваги (а), електричне поле (б), та густину заряду (с) для простого різкого p - n -переходу на основі кремнію в межах збідненого шару. Енергія зони провідності обчислюється: $E_C(x) = E_0 - q\phi(x) - \chi$, валентна зона $E_V(x) = E_C(x) - E_G$, а власна енергія за формулою [27]:

$$E_i = \frac{E_v + E_c}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (3.43)$$

E_0 , енергія вакууму, служить як точка відліку та є універсальною константою незалежною від координати. За визначенням, енергія електрона у вакуумі це енергія за відсутності дії на нього будь яких сил. Спорідненість електрона χ це мінімальна енергія яка необхідна електрону щоб покинути верхній рівень зони провідності і перейти на рівень вакууму. Електричне поле створене некомпенсованими донорами та акцепторами, воно перешкоджає дифузії

електронів та дірок в квазінейтральні регіони. Графік густини заряду показує баланс між двома сторонами з'єднаного шару.

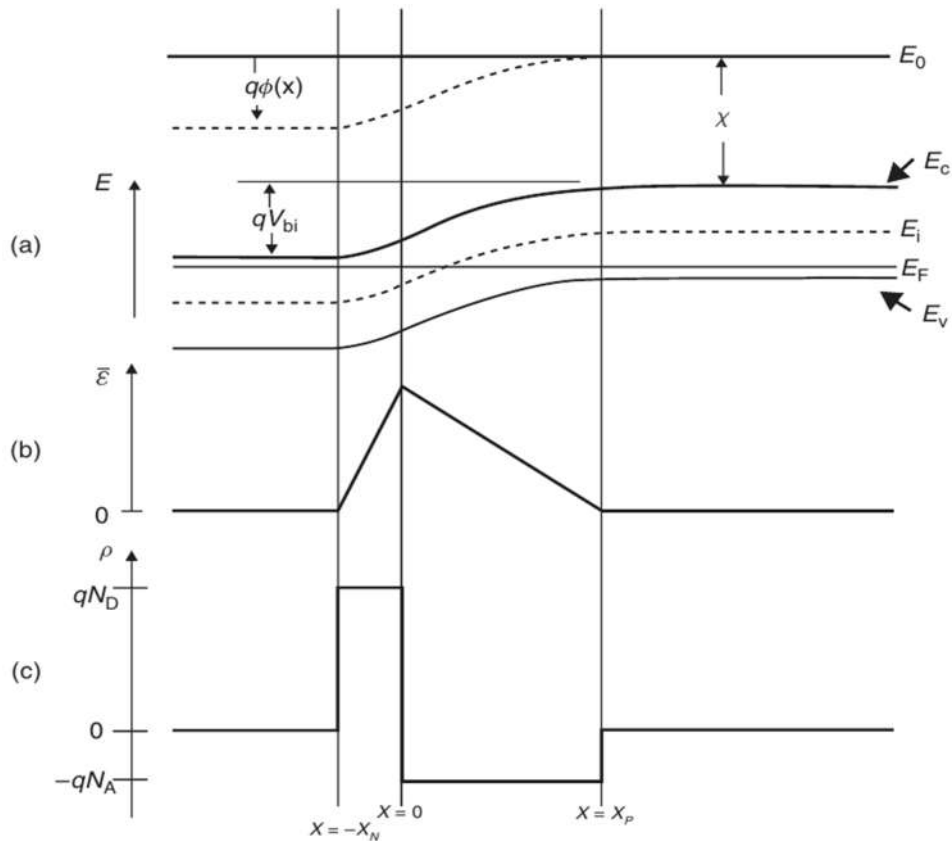


Рис. 3.8. Рівноважні умови у сонячному елементі: (а) енергетичні зони, (б) електричне поле, (с) густина заряду [27].

3.2.4. Граничні умови для сонячних елементів

На рис 3.7, при $x = -W_N$, поширеним є наближення, що передній контакт можна вважати ідеальним омичним контактом [27].

$$\Delta p(-W_N) = 0 \quad (3.44)$$

Проте зазвичай, передній контакт - це металічна сітка яка контактує з напівпровідником тільки на малому відсотку його поверхні, моделювання фронтальної поверхні з ефективною швидкістю поверхневої рекомбінації більш реалістичне. Ця модель ефективною швидкості рекомбінації враховує комбіновані ефекти омичного контакту та антивідбиваючого покриття (SiO_2 для кремнієвих сонячних елементів), у такому випадку граничні умови при $x = -W_N$:

$$\frac{d\Delta p}{dx} = \frac{S_{F,eff}}{D_p} \Delta p(-W_N) \quad (3.45)$$

де $S_{F,eff}$ ефективна поверхнева рекомбінація на фронтальній поверхні. При $S_{F,eff} \rightarrow \infty$, $\Delta p \rightarrow 0$ і граничні умови з (3.44) переходять до ідеального омичного контакту (3.43). В реальності, $S_{F,eff}$ залежить від багатьох параметрів

Тильний контакт також може бути виготовлений як ідеальний омичний контакт:

$$\Delta n(W_p) = 0 \quad (3.46)$$

Тим не менше сонячні елементи часто виготовляють з (back-surface field (BSF)), тонким сильно легованим шаром в тилу бази. Ефективніший BSF може бути утворений шляхом розширення напівпровідника з більшою шириною забороненої зони за сонячним елементом (гетероперехід). BSF утримує неосновні носії заряду на відстані від заднього омичного контакту і збільшує їх шанси бути зібраними та взяти участь у фотострумі, це може бути ефективно змодельовано ефективною та відносно невисокою швидкістю поверхневої рекомбінації.

Тоді граничні умови [27]:

$$\frac{d\Delta n}{dx} = -\frac{S_{BSF}}{D_n} \Delta n(W_p) \quad (3.47)$$

де S_{BSF} це ефективна швидкість поверхневої рекомбінації при BSF.

Залишилось визначити підходящі граничні умови при $x = -x_N$ та $x = x_p$. Ці граничні умови часто називають *законом переходу*.

При рівновазі, нульовій прикладеній напрузі та відсутності освітлення, енергія Фермі, E_F не залежить від позиції. При наявності прикладеної напруги, зручніше користуватись концепцією квазі-рівнів Фермі. Для нерівноважних напівпровідників [27]:

$$p = n_i e^{(E_i - F_p)/kT} \quad (3.48)$$

та

$$n = n_i e^{(F_N - E_i)/kT} \quad (3.49)$$

Очевидно що за рівноваги $F_p = F_n = E_F$. При нерівноважних умовах, припускаючи, що концентрації основних носіїв заряду на контактах залишаються рівноважними, прикладена напруга може бути записана:

$$qV = F_n(-W_n) - F_p(W_p) \quad (3.50)$$

При низькій інжекції, концентрації основних носіїв заряду константи в квазі-нейтральних регіонах, $p_p(x_p \leq x \leq W_p) = N_A$ та $n_n(-W_n \leq x \leq -x_n) = N_D$, $F_n(-W_n) = F_n(-x_n)$ та $F_p(W_p) = F_p(x_p)$. Підсумовуючи, що обидві квазі-енергії Фермі залишаються сталими в межах збідненого шару [27]:

$$qV = F_n(x) - F_p(x) \quad (3.51)$$

для $-x_n \leq x \leq x_p$ усюди в межах збідненого шару. Використовуючи рівняння (3.48) та (3.49) ми напряму отримуємо закон переходу, граничні умови використані на краях збідненого шару [27]:

$$p_n(-x_n) = \frac{n_i^2}{N_D} e^{qV/kT} \quad (3.52)$$

та

$$n_p(x_p) = \frac{n_i^2}{N_A} e^{qV/kT} \quad (3.53)$$

3.2.5. Ступінь генерації та рівняння дифузії неосновних носіїв заряду

Для падаючого на фронтальну поверхню світла, $x = -W_n$, оптична генерація [27]:

$$G(x) = (1-s) \int_{\lambda} (1-r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(x+W_n)} d\lambda \quad (3.54)$$

Слід пам'ятати, що в генерації носіїв заряду беруть участь лише фотони з довжиною хвилі $\lambda \leq hc/E_G$.

Використовуючи граничні умови визначені рівняннями (3.97), (3.99), (3.52), та (3.53) та ступенем генерації даним рівнянням (3.54), можна розв'язати рівняння дифузії неосновних носіїв заряду, рівняння (3.29) та (3.30), результат:

$$\Delta p_n(x) = A_n \sinh[(x+x_p)/L_n] + B_p \cosh[(x+x_n)/L_p] + \Delta p'_n(x) \quad (3.55)$$

для області n -типу, та

$$\Delta n_p(x) = A_p \sinh[(x-x_p)/L_n] + B_p \cosh[(x-x_p)/L_n] + \Delta n'_p(x) \quad (3.56)$$

для області p -типу. Часткові розв'язки, $\Delta p'_N(x)$ та $\Delta n'_P(x)$, через $G(x)$ виводяться з:

$$\Delta p'_N(x) = -(1-s) \int_{\lambda} \frac{\tau_p}{(L^2 \alpha^2 - 1)} [1 - r(\lambda)] f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(x+W_N)} d\lambda \quad (3.57)$$

та

$$\Delta n'_P(x) = -(1-s) \int_{\lambda} \frac{\tau_n}{(L^2 \alpha^2 - 1)} [1 - r(\lambda)] f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(x+W_N)} d\lambda \quad (3.58)$$

Використовуючи вищезазначений набір граничних умов A_N , B_N , A_P та B_P у рівняннях (3.57) та (3.59) ми легко їх розв'яжемо та отримаємо вольт-амперні характеристики діода [27].

3.3. Зіставлення розрахунків з спектральним розподілом квантової ефективності

При теоретичному описі спектра ефективності CdS/CdMgTe необхідно враховувати як фотогенерацію електронно-діркових пар в області просторового заряду (дрейфова компонента ефективності), так і в електронейтральній області CdMgTe (дифузійна компонента). Для дрейфової компоненти квантової ефективності гетероструктури CdS/CdMgTe можна застосовувати теорію діода Шотткі. Точний розв'язок рівняння неперервності для внутрішньої ефективності діода Шотткі з урахуванням рекомбінації на фронтальній поверхні є досить громіздким та ускладненим [146]. Але, враховуючи специфічність отриманих математичних результатів, вираз для дрейфової внутрішньої квантової ефективності можна значно спростити [147]:

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + \frac{S_f}{D_p} \left(\alpha + \frac{2 \varphi_o - qV}{W kT} \right)^{-1}}{1 + \frac{S_f}{D_p} \left(\frac{2 \varphi_o - qV}{W kT} \right)^{-1}} - \exp(-\alpha W). \quad (3.59)$$

де α коефіцієнт оптичного поглинання, S_f швидкість поверхневої рекомбінації $D_p = kT\mu_p/q$ коефіцієнт дифузії дірок, W це ширина ОПЗ.

Для дифузійного компонента квантової ефективності, слід врахувати рекомбінацію на фронтальній та задній поверхнях, для цього ми можемо використовувати вираз отриманий для p -шару [29]:

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \times \left\{ \alpha L_n - \frac{\frac{S_b L_n}{D_n} \left[\cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) - \exp(-\alpha(d-W)) \right] + \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \alpha L_n \exp(-\alpha(d-W))}{\frac{S_b L_n}{D_n} \sinh\left(\frac{d-W}{L_n}\right) + \cosh\left(\frac{d-W}{L_n}\right)} \right\}, \quad (3.60)$$

де d це товщина поглинаючого шару, S_b швидкість рекомбінації на задній поверхні, $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ це дифузійна довжина електронів.

Також, слід пам'ятати, що перед досягненням поглинаючого шару сонячне випромінювання перед потраплянням у поглинаючий шар проходить через скляне покриття, TCO, та шар CdS, спектральний розподіл яких можна визначити з оптичних констант та товщини шару [148]. Зовнішню квантова ефективність гетероструктури CdS/CdMgTe можна описати виразом:

$$\eta_{\text{ext}} = T(\lambda)(\eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}}). \quad (3.61)$$

Вимірний спектр квантової ефективності досліджуваного сонячного елемента CdS/Cd_{0.92}Mg_{0.08}Te показаний на рис. 3.9 кружками, а результати розрахунків - суцільною лінією. Розрахунок виконаний на основі теоретичної моделі, використаної для сонячних елементів CdS/CdTe [149].

При розрахунках враховувалась фотогенерація електронно-діркових пар в ОПЗ (дрейфова компонента) и в нейтральній частині поглинаючого шару CdTe (дифузна компонента). Для дрейфової складової ефективності можна використати результати теорії для діода CdTe Шоткі з урахуванням рекомбінації на фронтальній поверхні поглинаючого шару [147]:

$$\eta_{\text{drift}} = \frac{1 + S_f / D_p [\alpha + (2/W)(\phi_0 - qV)/kT]^{-1}}{1 + S_f / D_p [(2/W)(\phi_0 - qV)/kT]^{-1}} - \exp(-\alpha W). \quad (3.62)$$

де α - коефіцієнт оптичного поглинання, S_f - швидкість рекомбінації на фронтальній поверхні; $D_p = kT\mu_p/q$ - коефіцієнт дифузії дірок, $W = (2\varepsilon\varepsilon_0\phi_0/q(N_a -$

$N_d))^{1/2}$ - ширина ОПЗ, ε - відносна діелектрична проникність напівпровідника, ε_0 – електрична стала.

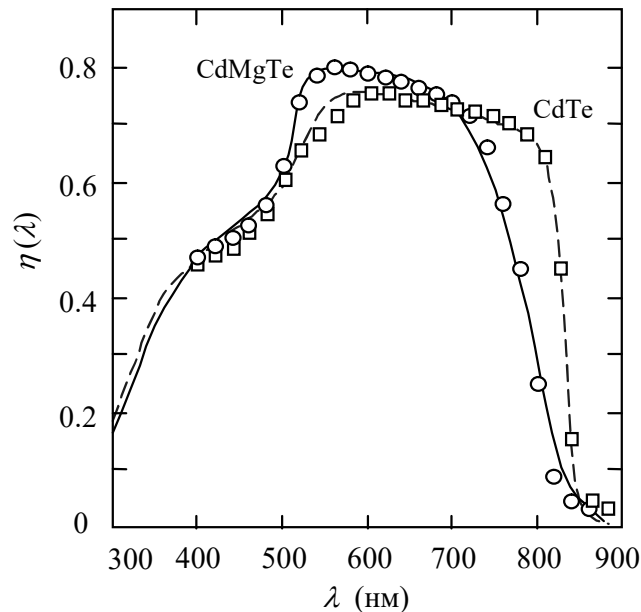


Рис. 3.9. Зіставлення результатів розрахунків спектру квантової ефективності (кружечки) із результатом вимірів (суцільна лінія).

Для дифузійної компоненти фотоелектричного квантового виходу, яка враховує поверхневу рекомбінацію на тильній поверхні шару CdTe, ми можемо використати точний вираз, отриманий для p -шару в сонячному елементі з p - n -переходом [29]:

$$\eta_{\text{dif}} = \frac{\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} \exp(-\alpha W) \times \left[\alpha L_n - \frac{S_b L_n / D_n [\cosh((d-W)/L_n) - \exp(-\alpha(d-W))] + \sinh((d-W)/L_n) + \alpha L_n \exp(-\alpha(d-W))}{S_b L_n / D_n \sinh((d-W)/L_n) + \cosh((d-W)/L_n)} \right], \quad (3.63)$$

де d - товщина поглинаючого шару, S_b - швидкість рекомбінації на тильній поверхні шару, $L_n = (\tau_n D_n)^{1/2}$ - дифузійна довжина електронів в нейтральній частині поглинача. Слід також врахувати той факт, що сонячне випромінювання до того, як досягне шару CdTe, проходить через скляну пластину, TCO та плівку CdS, спектральний розподіл яких $T(\lambda)$ можна визначити, знаючи оптичні константи використаних матеріалів та їх товщину. Таким чином, зовнішній квантовий вихід фотоелектричного перетворення сонячного елемента CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe можна записати: $\eta_{\text{ext}} = T(\lambda)(\eta_{\text{drift}} + \eta_{\text{dif}})$.

Порівняння результатів розрахунків згідно формул (3.61) і (3.62) з вимірними спектрами, показаними на рис. 3.9, вказує на правильність вибраної моделі для опису процесів. Найкраще співпадіння результатів розрахунків з експериментальними даними досягається при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d = 4 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часу життя електронів в шарі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ $\tau_n = 9 \times 10^{-11} \text{ с}$. Для найкращого співпадіння з експериментальними даними, товщина плівки CdS d_{CdS} була прийнята рівною 50 нм, хоча при виготовлення гетероструктури товщина шару була CdS близько 100 нм. Зменшення товщини плівки CdS може бути пояснено змішуванням (внутрішньою дифузією) між шарами CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. На рис. 3.9 також для порівняння показаний спектр квантової ефективності сонячного елемента CdS/CdTe, виготовленого по тій же технології. Найкраще співпадіння результатів розрахунків з експериментальними даними в цьому випадку досягається при $\tau_n = 2 \times 10^{-9} \text{ с}$ і $N_a - N_d = 1.2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Найбільш суттєвою відмінністю між спектрами ефективності сонячних елементів CdS/CdTe і CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ є зсув довгохвильового краю чутливості сонячного елемента CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в область коротких довжин хвиль, оскільки ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ більша, ніж у CdTe. Крім того, квантова ефективність $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ зростає із зменшенням λ більш плавно, тому що, край поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ досить розмитий в порівнянні із бінарним напівпровідником.

Висновки до розділу 3

Проведено розрахунки спектрів ефективності фотоелектричного перетворення тонкоплівкових гетероструктур CdS/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ та CdS/CdTe та їх порівняння із експериментальними спектрами. При теоретичному описі спектра квантової ефективності CdS/CdMgTe враховано фотогенерацію електронно-діркових пар в області просторового заряду (дрейфовий компонент ефективності), в електрично нейтральній області CdMgTe (дифузійний компонент), а також рекомбінацію на фронтальній та тильній поверхнях гетероструктури. Добре

узгодження експериментальних та розрахованих спектрів підтверджує правильність вибраного підходу для опису фотоелектричних процесів. Найкраща відповідність розрахунку та експерименту досягається при концентрації некомпенсованих акцепторів $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часі життя електронів в шарі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$. При цьому в розрахунках товщину плівки CdS було прийнято рівною $d_{\text{CdS}} = 50 \text{ нм}$, хоча реальна її товщина становить $\approx 100 \text{ нм}$. Вважається, що таке зменшення d_{CdS} може бути зумовлене змішуванням (внутрішньою дифузією) між шарами CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$. Для гетероструктури CdS/CdTe , виготовленої за тією ж технологією, найкращий збіг між розрахованими та експериментальними спектрами досягається при: $\tau_n = 2 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ і $N_a - N_d = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Найбільш суттєвою відмінністю між спектрами фотоелектричної квантової ефективності $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ CdS/CdTe та $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$, окрім зсуву довгохвильового краю чутливості $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в область коротких довжин хвиль через розширення забороненої зони при додаванні магнію, є те, що для гетероструктури $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$ зростає більш плавно із зменшенням довжини хвилі, оскільки край поглинання шару $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ є досить розмитим у порівнянні із CdTe .

РОЗДІЛ 4.

МОЖЛИВОСТІ ЗБІЛЬШЕННЯ КВАНТОВОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ CdS/CdMgTe СОНЯЧНОГО ЕЛЕМЕНТА В СУКУПНОСТІ З CdS/CuInSe₂

Упродовж останніх десятиліть швидко розвивається тонкоплівкова фотовольтаїка з меншими затратами матеріалу і вищою продуктивністю виробництва порівняно з традиційною технологією на кремнієвих пластинах. Об'єми виробництва тонкоплівкових модулів на основі CdTe і напівпровідникового твердого розчину Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) наразі сягають гігаватного рівня. Ефективність фотоелектричного перетворення в CdTe- і CIGS-модулях великої площі при масовому виробництві становить 12-14 %, а для лабораторних зразків малої площі досягнуто рекордного рівня серед тонкоплівкових сонячних елементів 20,8–20,9% [150]. Тому дослідження можливостей підвищення ефективності CIGS-модулів є актуальними як з наукової, так і економічної точок зору. Один із способів підвищення цього показника є використання монолітних послідовно сполучених тандемних структур, в яких сонячні елементи з різною шириною забороненої зони фотоелектрично активного шару (поглинача) накладаються один на одного. Ширина забороненої зони верхнього компонента більша, ніж нижнього, тому частина довгохвильового випромінювання, що пройшло крізь верхній сонячний елемент, поглинається в нижньому, в результаті чого ефективність тандемної структури стає вищою, ніж одиничного сонячного елемента. За теоретичними прогнозами ефективність тандема з двома терміналами може досягти ~ 25 % при оптимальному співвідношенні ширини забороненої зони сонячних елементів і рекордній ефективності обох компонентів тандема [3].

Ширину забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe можна змінювати в межах від 1,5 до 3,5 еВ ($x = 0-1$), тому цей напівпровідниковий матеріал є перспективним для розробки верхнього сонячного елемента в тандемних пристроях. Для нижнього сонячного елемента згідно з теоретичними розрахунками придатний напівпровідник з шириною забороненої зони $E_g = 1-1,1$ еВ, яким є добре освоєний диселенід міді-індію CuInSe₂ (CIS) з $E_g \approx 1$ еВ.

У розділі представлено результати експериментального дослідження і комп'ютерних розрахунків, які дозволяють визначити співвідношення густини струмів короткого замикання верхнього $Cd_{1-x}Mg_xTe$ і нижнього $CuInSe_2$ сонячних елементів, що важливо, оскільки у разі тандема з двома терміналами ці струми повинні бути однаковими. Щоб задовольнити цю умову, ширина забороненої зони верхнього поглинаючого шару сонячного елемента повинна бути в інтервалі 1,6-1,8 еВ [3].

Співвідношення між струмами в компонентах тандема залежить не лише від ширини забороненої зони $Cd_{1-x}Mg_xTe$, але й оптичного пропускання шарів, які передують проникненню сонячного випромінювання в поглинач $Cd_{1-x}Mg_xTe$ або $CuInSe_2$. Дослідження ускладнюються тим, що результати вимірювання спектрів пропускання цих шарів відрізняються від спектрів в реальній тонкоплівковій структурі, оскільки коефіцієнти відбивання на межі поділу напівпровідника з повітрям та іншим напівпровідником можуть значно відрізнятися. Проблему вдається вирішити проведенням розрахунків, виходячи з оптичних констант матеріалів, що дозволяє враховувати як відбивання на всіх межах поділу, так і поглинання в матеріалах. Отримано точні значення оптичного пропускання шарів в реальній тонкоплівковій тандемній структурі $Cd_{1-x}Mg_xTe/CuInSe_2$. Знайдено оптимальне значення ширини забороненої зони верхнього $Cd_{1-x}Mg_xTe$ сонячного елемента. Основні результати проведених досліджень опубліковані в наукових працях [3*, 4*, 5*, 8*, 11*, 12*, 13*, 15*].

4.1. Сонячні елементи на основі CdS/CuInSe₂

4.1.1. Способи виготовлення сонячних елементів

$CuInSe_2$ (також використовується аббревіатура CIS) це полікристалічний матеріал який відноситься до групи I-III-VI потрійних напівпровідникових сполук. Він може бути легований як домішками *p*-типу так і *n*-типу для утворення гомопереходу, але набагато ефективніше використовувати цей сплав для створення сонячних елементів з гетеропереходом, у якому частина *n*-типу з широкою забороненою зоною виконує роль вікна, яке пропускає світло до гетеропереходу в основі якого лежить шар $CuInSe_2$ *p*-типу. Зазвичай у ролі

вікна для CuInSe_2 сонячних елементів використовують шар CdS *n*-типу [150]. Останнім часом у сонячних елементах на базі CuInSe_2 використовують шар ZnO , який передує дуже тонкому шару CdS як вікно, що значно підвищує ефективність [151].

Для отримання полікристалічних тонких плівок CuInSe_2 використовується багато різних методів, але лише елементне напилення та двох-рівневі процеси дали змогу виготовити плівки, які можна застосовувати у масовому виробництві високоефективних сонячних елементів. Метод напилення полягає у випаровуванні Se , Cu та In на підігріту підкладку. Попри те, що деякі високоефективні сонячні елементи були виготовлені цим методом [152], ця техніка є високовартісною та вимагає складного контролю точності променів напилення для досягнення бажаного рівня стехіометрії.

Селенізація включає в себе два окремих процеси росту. На першому етапі виготовляється початкова структура з Cu та In . Потім цю структуру піддають хімічному селенізації в атмосфері H_2Se , що веде до формування CIS. Контроль стехіометрії та рівномірності напилення плівок CIS є факторами, які визначають продуктивність роботи CIS сонячних елементів. Ці фактори можна добре контролювати при використанні цього методу. Для отримання полікристалічних тонких плівок CuInSe_2 використовується також електроосадження Cu та In , супроводжуване нагріванням в H_2Se , реактивне іонно-променево розпилення Cu та In в атмосфері H_2Se та Ar [153].

Спрей-піроліз є потенційно недорогим методом осадження тонких плівок. Можливо осадити CIS халькопїрити у формі плівок товщиною 1-2 мікрметри з контрольованим опором, хорошою рухливістю носіїв заряду та кристалографічною орієнтацією (112). Електрофоретичне осадження полягає у виготовленні CIS дрібнозернистим, та в подальшій його суспензії в органічних рідинах. Це вимагає дуже точного дотримання оптимального розміру частинок з метою запобігання випаденню осаду на дно розчину. Рідкофазна епітаксія (LPE) - метод, який потребує рідкого розчину, з якого CIS випаровується на підкладку з такими ж параметрами ґратки.

Миттєве випаровування полягає у розміщенні дуже малих частинок на підігріту підкладку: при цьому одна частинка напильюється як одне ціле, таким чином зберігається стехіометрія на підкладці. Цей метод дешевий і позбавлений проблем з оперуванням токсичними парами, швидкий та однокроковий. Лазерний синтез: окремі шари напильні послідовно у вигляді багатошарової сандвіч структури з приблизним дотриманням стехіометричних пропорцій, потім зразок піддають інтенсивному нагріванню. Лазерно-індукована температура знаходиться на рівні температури плавлення Cu (1356 K). Молекулярно-променева епітаксія: хоча цей метод можна використовувати для виготовлення сонячних елементів CIS, він є занадто дорогим для масового виробництва.

4.1.2. Параметри матеріалу

На відміну від одиничних напівпровідників таких як Ge та Si, для яких вже налагоджене масове виробництво, більшість зразків CuInSe_2 виготовлені в лабораторних умовах, та відносно мало представлені в дослідженнях. Також варто зазначити, що значення деяких параметрів CuInSe_2 , є різними для різних лабораторій в залежності від умов кожної з них. Тому не дивно, що заявлені значення рухливості та часів життя носіїв заряду, які дуже сильно залежать від рівня домішок та дефектів, коливаються у широких межах.

Прийняті для CuInSe_2 значення ширини забороненої зони 1.02 eV при ефективній густині станів у зоні провідності та валентній зоні 6.63×10^{17} та $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ відповідно дає достатню напругу холостого ходу. Також варто зазначити, що дуже мало інформації про спорідненість електрона. Числові моделювання показали, що двохсторонній розрив у зоні провідності має незначний вплив на продуктивність CdS/ CuInSe_2 сонячних елементів [155].

4.1.3. Продуктивність сонячного елемента

На початку створення CuInSe_2 сонячних елементів, CdS вважався найкращим матеріалом для вікна, через свою широку заборонену зону (2.4 eV) і мав достатнє співпадіння сталої ґратки з CuInSe_2 . З того часу були спроби

використати багато інших матеріалів. Матеріали з одиничним вікном CdS мають відносно низькі значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання через рекомбінацію та поглинання світла в CdS. На даний момент, сонячні елементи з надтонким (близько 50 нм) шаром ZnO у вікні мають максимальні значення V_{oc} , J_{sc} та ефективності [155].

Було отримане значне покращення фактору заповнення, як тільки була розроблена технологія отримання матеріалу $CuInSe_2$ вищої якості. Тим не менше, метод випаровування все ще домінує у виготовленні тонких плівок $CuInSe_2$, були докладені значні зусилля, щоб знизити рівень домішок після травлення, наприклад шляхом відпалу. В загальному струм короткого замикання J_{sc} покращується при вдосконаленні технологій виготовлення тонких плівок. Результати розрахунків також свідчать, що тонкі шари вікна критично важливі для отримання високої продуктивності сонячного елемента. В залежності від складу $CuInSe_2$, поглинальні властивості можуть сильно відрізнятися. Були отримані коефіцієнти поглинання при різних вмістах компонентів $CuInSe_2$ [156]. Як видно (рис. 4.1), крива (d) відповідає майже стехіометричному $CuInSe_2$, в той час як криві (b) та (c) представляють бідні на індій та купрум $CuInSe_2$, відповідно. Видно, що найкращу поглинальну здатність показують зразки $CuInSe_2$ з ідеальною стехіометрією і тому вона є найбільш привабливою для виробництва сонячних елементів. При відхиленнях від ідеального значення 1:1:2, спостерігається погіршення поглинальної здатності, що видно із кривої (a). Для бідного індієм $CuInSe_2$ спостерігається значне міжзонне поглинання. Природа цього поглинання до кінця не зрозуміла, деякі дослідники вважають, що вона спричинена хвостами у валентній зоні чи присутністю іншої фази [156]. Якщо міжзонне поглинання спричинене присутністю іншої фази, $Cu_{2-6}S$, поглинання відбувається за рахунок вільних носіїв у майже металічному $Cu_{2-6}S$, і не виробляє фотогенерованих носіїв заряду.

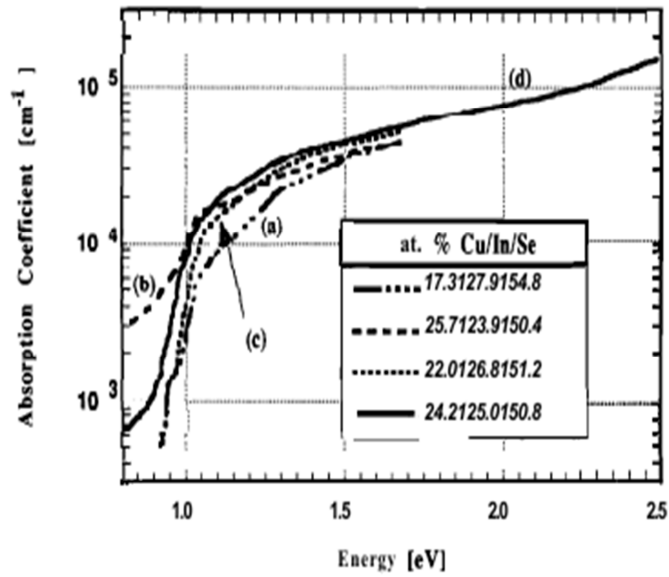


Рис. 4.1. Залежність коефіцієнта поглинання від енергії падаючого випромінювання для зразків CuInSe_2 з різною стехіометрією [156].

4.1.4. Вплив домішок на властивості плівок CuInSe

Електричні, оптичні та структурні властивості CuInSe_2 підпорядковані власним дефектам та їх скомпенсованості. За відсутності зовнішніх домішок, CuInSe_2 може бути виготовлений *p*-типу та *n*-типу шляхом зміни концентрації неосновних носіїв заряду на декілька порядків. Багато авторів погоджуються з тим, що основними електрично-активними елементами є такі точкові дефекти як вакансії, між вузлові та структурні дефекти. Дванадцять можливих власних дефектів можуть існувати в CuInSe_2 , включаючи три вакансії та три міжвузлові дефекти у вигляді атомів таких елементів як міді, індію та селену, в доповнення до шести структурних дефектів [156].

Було зроблено багато спроб з'ясувати, які з дефектів є переважаючим для стехіометричного CuInSe_2 . Ланж [157] вважав такими енергетичну позицію вакансії селену (донор), вакансію індію (акцептор), та Cu_{In} структурний дефект до 70 меВ нижче дна зони провідності та 80 меВ вище краю валентної зони, проаналізувавши фотолюмінісценсію матеріалу. Ньюман і Томлінсон [158] відмітили, що провідність *p*-типу для зразків обумовлена неглибоким акцепторним рівнем з енергією іонізації в межах 20-30 меВ для зразків $[\text{Cu}]/[\text{In}] > 1$, та акцепторним рівнем розміщеним глибше в межах 78-90 меВ.

Вони передбачили, що глибший рівень є вакансіями атомів міді, а можливими кандидатами для неглибокого рівня є Cu_{In} антиструктурні дефекти та вакансії індію.

4.2. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента $\text{CdMgTe}/\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$

4.2.1. Зразки і параметри матеріалів

Схематичний поперечний переріз досліджуваного сонячного елемента з позначеннями показників заломлення n і коефіцієнтів екстинкції κ матеріалів, а також коефіцієнтів відбивання R на межах поділу (інтерфейсах) показано на рис. 4.2.

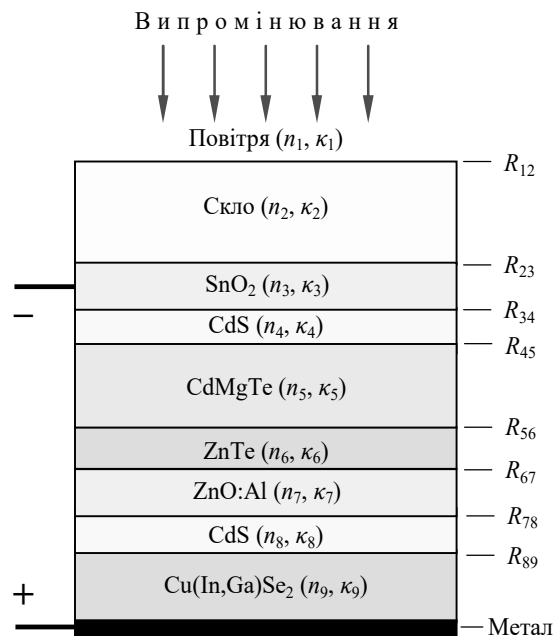


Рис. 4.2. Схематичний поперечний переріз досліджуваного тандемного сонячного елемента.

Нижній сонячний елемент – типова тонкоплівкова структура на основі p - CuInSe_2 товщиною 2 мкм з p - n гетеропереходом на контакті з n - CdS (20-50 нм) і молібденовим омічним контактом. Прозорим фронтальним контактом служить тонкий шар ZnO , легованого Al (~ 300 нм). Верхній сонячний елемент – тонкоплівкова структура на основі $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (1-2 мкм). Тонкий прошарок p - ZnTe:N (~ 100 нм) виконує функцію електричного контакту до $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і ZnO:Al , забезпечуючи монолітність пристрою, і є прозорим для

випромінювання, що проникає крізь верхній сонячний елемент (ширина забороненої зони ZnTe 2.25 eВ) [58].

Тонка плівка n-CdS і шар p-CdMgTe утворюють р-п гетероперехід верхнього сонячного елемента, а тонка плівка оксиду олова SnO₂ (~ 300 нм), легованого F, нанесеного на скляну пластину, служить прозорим верхнім контактом. Експериментальні дослідження CdMgTe сонячного елемента проводилися на зразках, виготовлених фактично за технологією CdTe сонячних елементів. Плівка CdS наносилася випаровуванням у вакуумі при температурі підкладки 250°C, а плівка Cd_{1-x}Mg_xTe – одночасним випаровуванням CdTe і Mg при температурі підкладки 300-400°C. Виготовлені структури CdS/CdMgTe відпалювалися в парах CdCl₂ у сухому проточному повітрі при температурі 380–390°C впродовж 5-10 хв.

Для подальших розрахунків необхідно знати показники заломлення n і коефіцієнти екстинкції κ всіх матеріалів. На рис. 4.3 наведено спектральні залежності n і κ для матеріалів, застосовуваних в нижньому і верхньому сонячних елементах: ZnO [159], CdS [160], CuInSe₂ [153], SnO₂:F [118] і ZnTe [161].

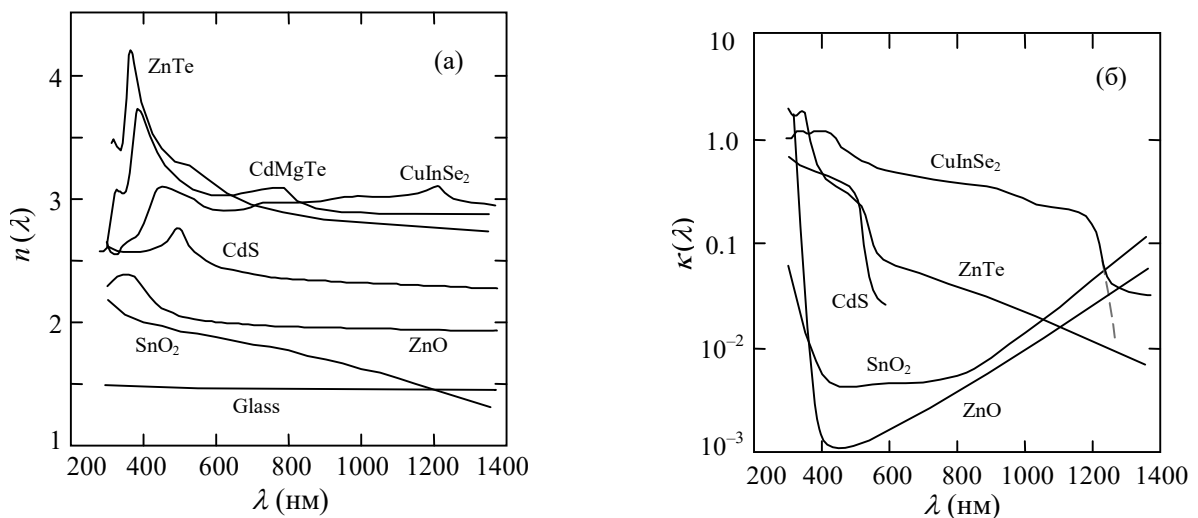


Рис. 4.3. Спектральні залежності показників заломлення (а) і коефіцієнтів екстинкції (б) CdMgTe, CuInSe₂, CdS, SnO₂, ZnO, ZnTe і скла.

Нижче буде показано, що вміст Mg в Cd_{1-x}Mg_xTe в досліджуваних сонячних елементах не перевищує 8 %, тому, не допускаючи суттєвих похибок, для показника заломлення Cd_{1-x}Mg_xTe можна скористатися даними для CdTe,

наведеними на рис. 4.10 а. Потрібну інформацію про коефіцієнт екстинкції в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ буде отримано при аналізі результатів вимірювань кривих оптичного пропускання $T(\lambda)$ структур скло/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / CdMgTe з різним вмістом Mg. Слід зазначити, що для CuInSe_2 коефіцієнт екстинкції при $h\nu < E_g$ дорівнює 0,04-0,05, що відповідає коефіцієнту поглинання $\alpha = 4\pi \kappa/\lambda = (4-5)\times 10^3 \text{ см}^{-1}$. При таких значеннях α квантова ефективність сонячного елемента повинна бути доволі високою, але, насправді, це не спостерігається: при $\lambda > \lambda_g = hc/E_g$ ефективність знижується досить швидко з довжиною хвилі до нуля в інтервалі $\lambda = 120\text{--}130 \text{ нм}$.

Поглинання при $h\nu < E_g$ можна пояснити наявністю так званих «хвостів» густини станів у забороненій зоні напівпровідника при його сильному легуванні або/і неупорядкованій кристалічній структурі. При цьому хвильові функції електронів і силові поля домішкових атомів перекриваються, в результаті чого дискретні рівні в забороненій зоні розширюються і перетворюються в домішкові зони. При деякій критичній концентрації домішкова зона зливається з зоною провідності (валентною зоною). Коефіцієнт поглинання при $\lambda > \lambda_g$ експоненційно залежить від енергії фотонів $\alpha(h\nu) \propto \exp(h\nu/E_0)$, де E_0 – спектрально-незалежна величина. Таку залежність, встановлену емпірично, називають правилом Урбаха.

Для того, щоб здійснити міжзонний перехід і взяти участь у формуванні фотоструму, електрон повинен отримати енергію, яка дорівнює або більша, ніж E_g . При $h\nu < E_g$ при наявності хвостів густини станів це все ж відбувається завдяки тому, що частку енергії $h\nu$ електрон отримує від фотона, а дефіцит $E_g - h\nu$ покривається фононами (так звані багатофононні процеси). Правило Урбаха відображає вірогідність багатофононного процесу, яка знижується зі зменшенням $h\nu$, відтворюючи спектральну криву фотоструму, але з сильнішою залежністю від енергії фотонів порівняно з кривою поглинання [162]. Виходячи з цього, при розрахунках будемо користуватися кривою $\kappa(\lambda)$, корегованою в довгохвильовій області, як показано на рис. 4.10, б штриховою лінією. Зазначимо, що частина спектру $h\nu < E_g$ дає порівняно невеликий внесок у струм короткого замикання [125].

4.2.2. Експериментальні дані

На рис. 4.4 показано криві оптичного пропускання $T(\lambda)$ трьох зразків структури скло/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ (в інтервалі 300–730 нм $T(\lambda) = 0$), для одного з яких $x = 0$ (CdTe), а для двох інших вміст Mg відмінний від нуля.

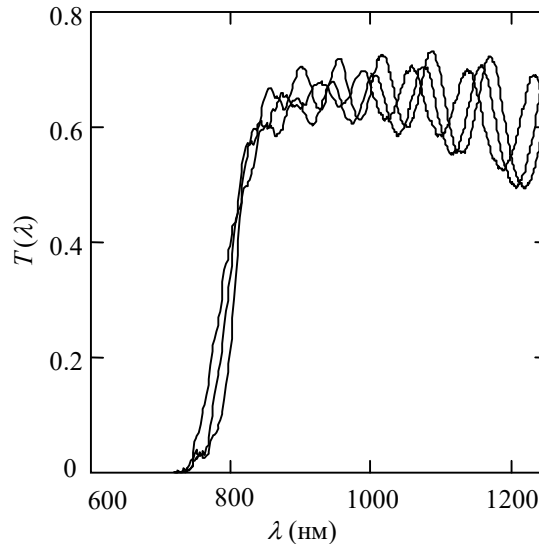


Рис. 4.4. Спектральні криві оптичного пропускання структури скло/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdMgTe}$ з різним вмістом Mg в $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Як видно з рис. 4.4, у спектральній області $\lambda > 800$ нм спостерігається періодичні зміни пропускання (осциляції), що є результатом інтерференції світла при багаторазовому відбиванні в тонких плівках $\text{SnO}_2\text{:F}$, CdS і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

Для того щоб осциляції спостерігалися, значення коефіцієнтів відбивання R_{ij} мають бути достатньо високими для обох поверхонь плівки (чим більші R_{ij} , тим більша амплітуда осциляцій), а для цього показники заломлення контактуючих матеріалів n мають значно відрізнятися. Наведені на рис. 2а дані показують, що на інтерфейсі повітря/ CdMgTe показники заломлення відрізняються найбільше, але й на межах поділу CdMgTe/CdS і CdS/SnO_2 значення n різняться достатньо. На межі поділу $\text{SnO}_2\text{:F}$ зі склою різниця показників заломлення найменша, а при $\lambda \approx 1200$ нм їх різниця дорівнює нулю. Отже, через малу різницю показників заломлення для інтерфейсу $\text{SnO}_2\text{:F/скло}$ осциляції в спектрах пропускання формуються завдяки інтерференційним ефектам при багаторазовому відбиванні лише в плівках CdMgTe і CdS.

Плівка $\text{SnO}_2\text{:F}$ все-таки проявляє себе у формуванні осциляцій, оскільки її сильне легування фтором (для виконання функції прозорого електрода) супроводжується поглинанням випромінювання вільними носіями заряду (електронами) в інфрачервоній області спектра. Для $\text{SnO}_2\text{:F}$ при $\lambda > 800$ нм коефіцієнт поглинання вільними електронами зростає при збільшенні довжини хвилі (рис. 2б), що призводить до помітного зменшення оптичного пропускання плівки. Якраз цим можна пояснити спостережуваний спад *середнього* значення пропускання при збільшенні λ (рис. 4.4).

Ще один ефект, пов'язаний з плівкою $\text{SnO}_2\text{:F}$, полягає в тому, що її показник заломлення, як показано на рис. 4.3, а, при збільшенні довжини хвилі помітно зменшується, а це приводить до зростання різниці показників заломлення $\text{SnO}_2\text{:F}$ і CdS . В результаті, коефіцієнт відбивання світла від нижньої поверхні CdS зростає більше ніж у 2 рази, що супроводжується спостережуваним на рис. 3 зростанням амплітуди осциляцій зі збільшенням довжини хвилі.

4.2.3. Криві поглинання CdMgTe

Вочевидь, поглинання в плівці, де формуються осциляції, призводить до зменшення їх амплітуди, а при значному поглинанні – осциляції взагалі можуть зникнути. Цей ефект особливо виявляє себе в спектрах пропускання при зменшенні довжини хвилі і наближенні до краю фундаментального поглинання CdMgTe . Як показано на рис. 4.4, при низькому пропусканні осциляції ледь-ледь себе проявляють, а при $T < 0,15-0,2$, коли коефіцієнт поглинання перевищує $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$, осциляції практично непомітні. При такому коефіцієнті поглинання, нехтуючи набагато слабкішим поглинанням у $\text{SnO}_2\text{:F}$ і відбиваннями від інтерфейсів, можна без значної похибки визначити ширину забороненої зони, зіставивши знайдену з експерименту криву поглинання $\alpha(h\nu) = \ln(1/T)/d$ (d – товщина плівки CdMgTe) з формулою для дозволених міжзонних прямих оптичних переходів у напівпровіднику [68]:

$$\alpha = \alpha_0 \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu}. \quad (4.1)$$

де α_0 – спектрально-незалежна величина.

Результати зіставлення експериментальних даних з формулою (4.1) наведено на рис 4.5. Побудовані в координатах $(\alpha hv)^2$ від hv залежності апроксимуються прямими лініями, а екстраполяція прямолінійних ділянок до перетину з віссю енергії фотонів дає значення ширини забороненої зони 1,47 еВ для CdTe, а також 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків CdMgTe.

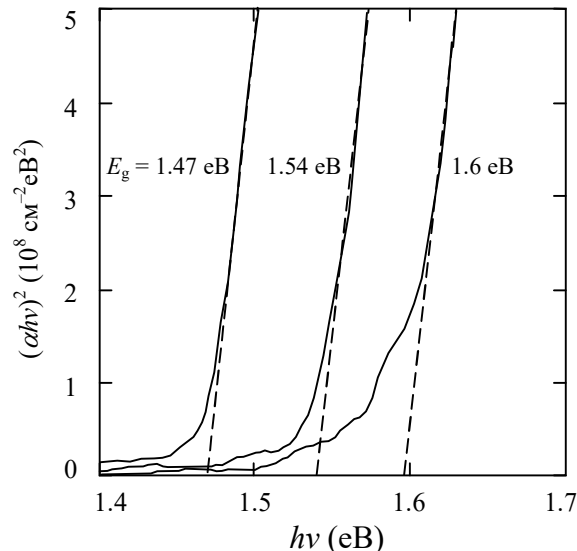


Рис. 4.5. Зіставлення кривих оптичного поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з формулою (4.1) для дозволених прямих оптичних переходів у прямозонному напівпровіднику.

Для визначення вмісту Mg у зразках скористаємося результатами ретельних досліджень, представлених в роботі [148], в якій показано, що оптична ширина забороненої зони полікристалічних плівок CdMgTe (як і CdTe) значно зменшується після термічної обробки в CdCl_2 (наприклад, від 1,529 до 1,476 еВ для CdTe при 300 К) завдяки покращенню стехіометрії плівки, релаксації механічних напруг, збільшенню розміру зерен. Було встановлено, що ширина забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з $x = 0,15$ після термічної обробки дорівнює 1,71 еВ. З цього випливає, що при лінійній апроксимації залежність ширини забороненої зони $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ від вмісту Mg описується формулою:

$$E_g(x) = 1.476 + 1.56x, \quad (4.2)$$

тобто для знайдених значень $E_g = 1,54$ і $1,6$ еВ x дорівнює відповідно 0,04 і 0,08.

Для розрахунків необхідно знати криві поглинання $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ в усьому спектральному діапазоні 300–1240 нм. Це можна зробити, аналізуючи криві поглинання $\alpha(\lambda)$, знайдені з кривих пропускання як $\alpha(\lambda) = \ln(1/T)/d$, що показано на рис. 4.6 разом з кривою поглинання $\alpha(\lambda)$ для кристала CdTe . Для плівки CdTe крива $\alpha(\lambda)$, знайдена зі спектра пропускання, практично збігається з кривою поглинання кристала CdTe в інтервалі зміни α від $(7-8)\times 10^3$ до $\sim 5\times 10^4$ cm^{-1} , а для двох зразків $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ такі ділянки кривих добре «зшиваються» з кривою для кристала CdTe , але при дещо менших довжинах хвиль.

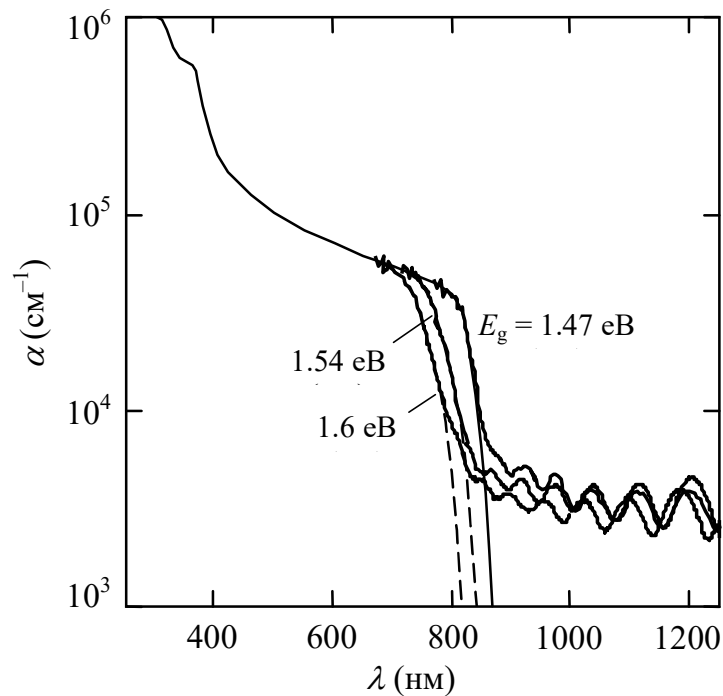


Рис. 4.6. Зіставлення кривої поглинання кристала CdTe з кривими, знайденими з оптичного пропускання CdTe і $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ сонячних елементів.

При $\alpha < (7-8)\times 10^3$ cm^{-1} для плівки CdTe можна теж скористатися даними для кристала CdTe . Відхилення від точних значень α є неважливими, оскільки в цій спектральній області домінує поглинання в плівці $\text{SnO}_2:\text{F}$, яке повільно спадає з довжиною хвилі. Тому відхилення α від точних значень ніяк не впливає на результати розрахунку оптичного пропускання верхнього сонячного елемента. Базуючись на цьому, можна і для плівок $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ у спектральній області $\lambda > 800$ нм криві поглинання екстраполювати по аналогії з плівкою CdTe , як це показано на рис. 4.6 штриховими лініями.

Отримані криві $\alpha(\lambda)$ доповнюють комплект оптичних констант матеріалів на рис. 4.3, оскільки для CdTe і Cd_{1-x}Mg_xTe коефіцієнти екстинкції κ знаходяться як $\alpha\lambda/4\pi$.

4.2.4. Оптичне пропускання верхнього сонячного елемента

Маючи вимірне оптичне пропускання верхнього сонячного елемента і спектральний розподіл потужності сонячного випромінювання АМ1.5, розрахувати густину струму короткого замикання у нижньому компоненті тандема не можна, оскільки в реальній структурі Cd_{1-x}Mg_xTe знаходиться в оптичному контакті з ZnTe, а не з повітрям, як при вимірюванні пропускання, а коефіцієнти відбивання від інтерфейсів Cd_{1-x}Mg_xTe/ZnTe і Cd_{1-x}Mg_xTe/повітря можуть значно відрізнятись. Для цих двох випадків на рис. 4.7 наведено результати розрахунку коефіцієнтів відбивання за формулою, яка через κ враховує поглинання в матеріалі, що починає відчуватися, якщо κ перевищує $\sim 0,1$ ($n^* = n - i\kappa$):

$$R_{ij} = \frac{\left| n_i^* - n_j^* \right|^2}{\left| n_i^* + n_j^* \right|^2} = \frac{(n_i - n_j)^2 + (\kappa_i - \kappa_j)^2}{(n_i + n_j)^2 + (\kappa_i + \kappa_j)^2}. \quad (4.3)$$

Згідно з позначеннями, показаними на рис. 4.2, індексу 1 відповідає повітря, індексу 5 – Cd_{1-x}Mg_xTe, індексу 6 – ZnTe.

Як видно, коефіцієнт відбивання від інтерфейсу ZnTe/Cd_{1-x}Mg_xTe набагато менший порівняно з інтерфейсом повітря/Cd_{1-x}Mg_xTe: в області $\lambda = 400\text{--}1250$ нм на 2–3 порядки, а при $\lambda < 400$ нм, де сонячне випромінювання за наземних умов значно послаблене, – більше ніж на порядок. Цього можна було очікувати, оскільки показники заломлення Cd_{1-x}Mg_xTe і ZnTe близькі за величиною в усьому спектральному діапазоні (рис. 4.7). Отримані результати показують, що пропускання, показане на рис. 3, в області $\lambda > 800$ нм стосовно тандемної структури занижене 25–30 %.

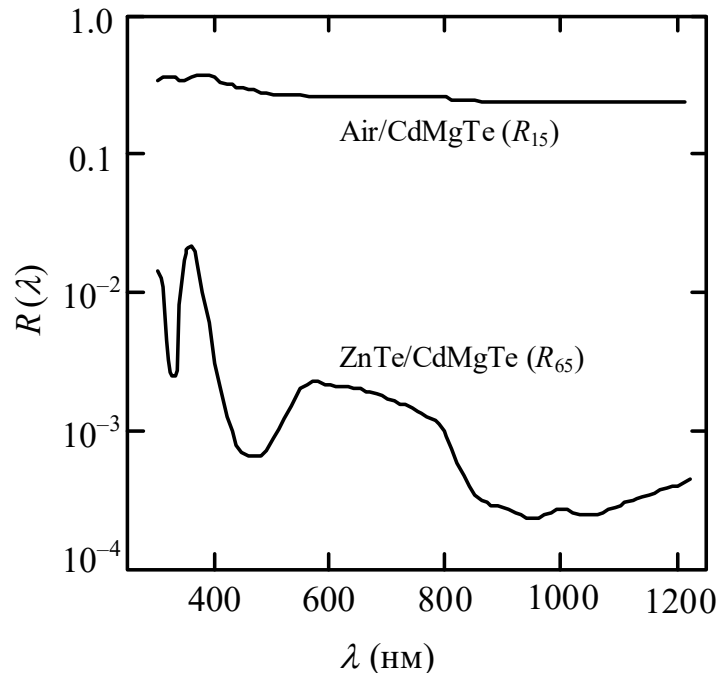


Рис. 4.7. Спектри відбивання від інтерфейсів повітря/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ і $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$.

При малій різниці показників заломлення амплітуда осциляцій на межі поділу $\text{ZnTe}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ мала. З тієї ж причини коефіцієнти відбивання на інших межах поділу скло/ SnO_2 , SnO_2/CdS , CdS/CdTe менші за $\sim 0,04$ [163], тому інтерференція в плівках $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, SnO_2 і CdS не може викликати значну амплітуду осциляцій. Сказане пояснює, чому в спектрах чутливості сонячних елементів осциляції ледь помітні або зовсім відсутні, в той час як у спектрах пропускання, коли $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ знаходиться в оптичному контакті з повітрям, вони яскраво виражені.

Знаючи оптичні константи всіх матеріалів, можна розрахувати і зіставити з експериментом оптичне пропускання верхнього сонячного елемента, ігноруючи інтерференційними ефектами [68]:

$$T_{\text{bot}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \times \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5)(1 - R_{51}), \quad (4.4)$$

де R_{51} – коефіцієнт відбивання від межі поділу $\text{CdMgTe}/\text{повітря}$. Усі коефіцієнти відбивання у формулі (4.4) знаходяться за формулою (4.3), а коефіцієнти поглинання α – як $4\pi k/\lambda$ ($d_3 = 300$ нм, $d_4 = 50$ нм).

На рис.4.8 крива 1 є результатом вимірів пропускання верхнього сонячного елемента з шириною забороненої зони 1,6 еВ, а крива 2 – результат розрахунку за формулою (4.4). Як видно, осцилююча крива 1 «в'ється» навколо кривої 2, відхиляючись від неї вгору і вниз приблизно однаково. Можна припустити, що розходження результатів розрахунку інтегральної характеристики, якою є, наприклад, густина струму короткого замикання, з урахуванням і без урахування осциляцій не може бути значним.

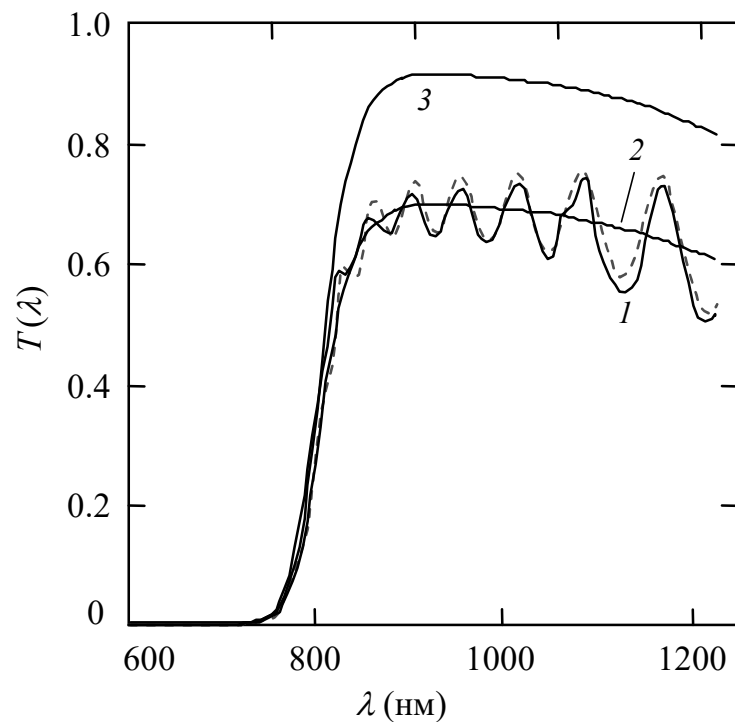


Рис. 4.8. Спектри оптичного пропускання верхнього сонячного елемента: отриманий експериментально (крива 1), розрахований за формулою (4.4) (крива 2) і розрахований за умови, що CdMgTe оптично контактує з ZnTe (крива 3).

Пунктирна лінія – пропускання, розраховане за формулою (4.5).

Для підтвердження цього припущення розрахуємо інтегральну густину потоку фотонів у сонячному випромінюванні, яке пройшло крізь верхній сонячний елемент і збудило фотострум у нижньому сонячному елементі, скориставшись формулою:

$$J_{\text{hv}} = \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (4.5)$$

де Φ_i – спектральна густина потужності сонячного випромінювання AM1.5 на довжині хвилі λ_i в таблиці Міжнародної організації стандартів ISO 9845-1:1992 [38], $\Delta\lambda_i$ – інтервал між сусідніми значеннями λ_i , $h\nu_i$ – енергія фотона, що відповідає довжині хвилі λ_i . Обмеження по довжині хвилі знизу задається кривою пропускання плівки CdMgTe, а зверху – шириною забороненої зони CuInS₂, тобто сумування в (4.5) треба обмежити довжиною хвилі 1215 нм, що відповідає ширині забороненої зони CuInS₂ 1,02 еВ.

Результати розрахунку показують, що для пропускання $T(\lambda)$, що є результатом вимірів для CdMgTe з $E_g = 1,6$ еВ (осцилююча крива 1) і розрахованого за формулою (4) (крива 2) значення густини потоку фотонів становлять $8,31 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ і $8,27 \times 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, тобто відрізняються всього на $\sim 0,5\%$. Отже, формула (4.4) без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів дозволяє достатньо точно визначити інтегральну характеристику сонячного елемента, якою є інтегральна густина потоку фотонів.

Формула (4.4) дозволяє знайти пропускання шарів, що передують проникненню випромінювання в нижній сонячний елемент за реальних умов, коли CdMgTe знаходиться в оптичному контакті з ZnTe, для чого коефіцієнт відбивання в останньому множнику формули (4.4) R_{51} треба замінити на R_{56} . Як і очікувалося, у цьому разі маємо значно краще пропускання, яке показано на рис. 4.8 кривою 3.

Зазначимо, що в спектральній області 850–1150 нм пропускання верхнього сонячного елемента перевищує 85%, що є непоганим показником для його роботи у тандемі.

4.2.5. Густина струму короткого замикання в сонячних елементах

Густину струму короткого замикання J_{sc} верхнього і нижнього сонячного елемента при 100% квантовій ефективності фотоелектричного перетворення розрахуємо за формулою:

$$J_{sc} = q \sum_i \frac{\Phi_i(\lambda)}{h\nu_i} T(\lambda) \Delta\lambda_i, \quad (4.6)$$

де q – заряд електрона.

У разі *верхнього* сонячного елемента вираз для пропускання $T(\lambda)$ у формулі (6) на відміну від формули (4.4) треба обмежити лише тими відбиваннями і поглинанням, що передують проникненню випромінювання в CdMgTe:

$$T_{\text{top}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}). \quad (4.7)$$

Результати розрахунку J_{sc} для трьох зразків верхнього сонячного елемента залежно від ширини забороненої зони CdMgTe показано на рис. 4.9 кружечками.

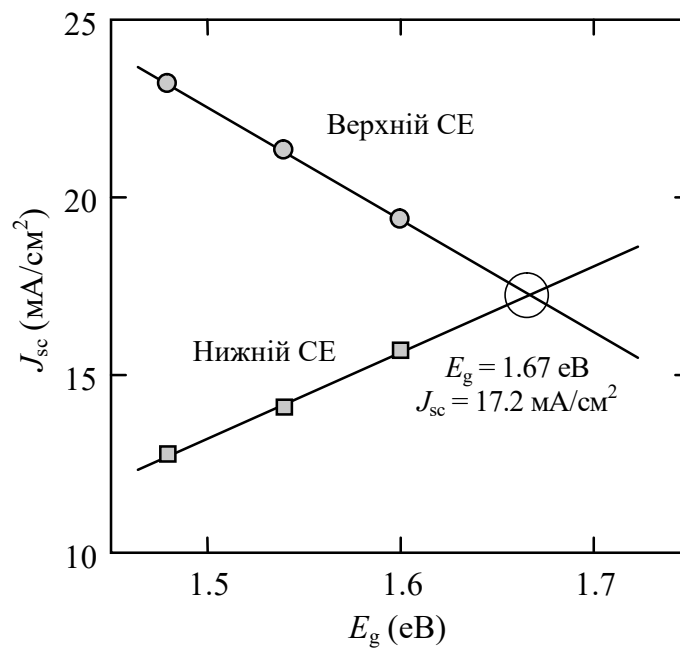


Рис. 4.9. Залежність густини струму короткого замикання верхнього (кружечки) і нижнього (квадратики) сонячного елемента від ширини забороненої зони CdMgTe.

При знаходженні густини струму короткого замикання в *нижньому* сонячному елементі вираз для пропускання (4.7) треба доповнити множниками, які враховують поглинання в плівках CdMgTe, ZnTe, SnO₂, ZnO і CdS, а також відбивання від інтерфейсів R_{56} , R_{67} , R_{78} і R_{89} :

$$T_{\text{bot}}(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23}) \exp(-\alpha_3 d_3)(1 - R_{34}) \exp(-\alpha_4 d_4)(1 - R_{45}) \exp(-\alpha_5 d_5) \times \\ \times (1 - R_{56}) \exp(-\alpha_6 d_6)(1 - R_{67}) \exp(-\alpha_7 d_7)(1 - R_{78}) \exp(-\alpha_8 d_8)(1 - R_{89}) \quad (4.8)$$

Результати розрахунку J_{sc} за формулою (4.6) для нижнього сонячного елемента з використанням (4.8) для пропускання тих самих зразків CdMgTe

залежно від ширини забороненої зони CdMgTe теж показано на рис. 4.9 квадратами.

Як і для верхнього сонячного елемента, отримані дані для нижнього сонячного елемента укладаються в лінійні залежності J_{sc} від E_g , а апроксимація до їх перетину дає значення $E_g = 1,65$ еВ, що підтверджує теоретичне передбачення в роботі [3].

4.2.6. Пропускання верхнього сонячного елемента з урахуванням багаторазових відбивань

Для підтвердження коректності застосованої моделі і отриманих результатів проведемо розрахунок пропускання верхнього сонячного елемента при оптичному контакті CdMgTe з повітрям (як при вимірах пропускання).

Як уже зазначалось, наведені на рис. 4.3, а дані показують, що показники заломлення SnO₂ і скла в інтервалі довжин хвиль 800–1200 нм близькі за величиною, а це означає, що плівка SnO₂ дає незначний внесок у формування осциляцій в спектрах пропускання верхнього сонячного елемента. На інтерфейсі повітря/CdMgTe показники заломлення відрізняються найбільше, але й на межах поділу CdMgTe/CdS і CdS/SnO₂ значення n різняться достатньо. Отже, при розрахунках пропускання з урахуванням багаторазових відбивань можна обмежитися лише плівками CdMgTe і CdS, скориставшись для цього формулою для двохшарового анти-відбиваючого покриття (просвітлення) [163]:

$$R_{\text{dabl}} = \frac{r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_1^2 r_2^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos(2\beta_1) + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos(2\beta_2) + 2r_1 r_3 \cos(2\beta_1 + 2\beta_2)}{1 + r_1^2 r_2^2 + r_2^2 r_3^2 + r_1^2 r_3^2 + 2r_1 r_2 (1 + r_3^2) \cos(2\beta_1) + 2r_2 r_3 (1 + r_1^2) \cos(2\beta_2) + 2r_1 r_3 \cos(2\beta_1 + 2\beta_2)}, \quad (4.9)$$

де r_1, r_2, r_3 – френелівські амплітудні коефіцієнти відбивання:

$$r_1^2 = \frac{(n_3 - n_4)^2 + (\kappa_3 - \kappa_4)^2}{(n_3 + n_4)^2 + (\kappa_3 + \kappa_4)^2}, \quad (4.10)$$

$$r_2^2 = \frac{(n_4 - n_5)^2 + (\kappa_4 - \kappa_5)^2}{(n_4 + n_5)^2 + (\kappa_4 + \kappa_5)^2}, \quad (4.11)$$

$$r_3^2 = \frac{(n_5 - 1)^2 + \kappa_5^2}{(n_5 + 1)^2 + \kappa_5^2}, \quad (4.12)$$

n_3, n_4 і n_5 – показники заломлення SnO_2 , CdS і CdMgTe :

$$\beta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_4 d_4, \quad (4.13)$$

$$\beta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_5 d_5. \quad (4.14)$$

Формула (4.9) виведена для прозорих матеріалів. Для плівки CdMgTe в спектральній області $h\nu < E_g$ поглинання можна ігнорувати, але при наближенні до краю прозорості коефіцієнт поглинання поступово зростає. Це можна врахувати для одного проходження світла, ввівши в формулу для прозорості множник $\exp(-\alpha_5 d_5)$. Аналогічно можна зробити для CdS , але це не вплине на пропускання, оскільки зростання поглинання в CdS відбувається на ділянці сильного поглинання CdMgTe . Відчутне поглинання в SnO_2 відбувається у всій області спектра від 800 до 1250 нм, що можна врахувати множником $\exp(-\alpha_3 d_3)$. Треба також урахувати відбивання світла на межі поділу повітря/скло (R_{12}) і скло/ SnO_2 (R_{23}). В результаті матимемо вираз для пропускання верхнього сонячного елемента при оптичному контакті CdMgTe з повітрям:

$$T(\lambda) = (1 - R_{12})(1 - R_{23})(1 - R_{\text{dabl}}) \exp(-\alpha_3 d_3) \exp(-\alpha_4 d_4) \exp(-\alpha_5 d_5), \quad (4.15)$$

де R_{dabl} – коефіцієнт відбивання, який визначається формулою (4.9).

На рис. 4.8 результат розрахунку пропускання верхнього сонячного елемента за формулою (4.15) при товщині плівок CdMgTe і CdS відповідно 1240 і 50 нм показано штриховою лінією (віддаль між максимумами в спектрах чутлива до товщини плівок). Як видно, розрахована осцилююча крива добре відтворює експериментальні дані в усіх деталях, що й підтверджує коректність застосованої фізичної моделі.

Висновки до розділу 4

Основні результати проведеного дослідження тандемного сонячного елемента CdMgTe/CuInSe₂ можна звести до наступного.

1) На ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні в плівках SnO₂:F, CdS і CdTe, значно послаблена, визначено ширину забороненої зони 1,47 еВ для CdTe, 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків CdMgTe.

2) При вимірюванні пропускання коефіцієнт відбивання на межі поділу повітря/CdMgTe перевищує 23–25%, а у монолітній тандемній структурі на контакті CdMgTe/ZnTe коефіцієнт відбивання на 2-3 порядки менший. Це пояснює спостережувані осциляції в спектрах пропускання та їх практичну відсутність у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

3) Інтегральні характеристики сонячного елемента, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання, можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів.

4) Пропускання верхнього сонячного елемента в спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

5) Оптимальне значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe для тандемної структури з нижнім CuInSe₂ сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення становить ~ 1.65 еВ.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

1. Експериментально досліджено вольт-амперні ($I-V$) характеристики серії тонкоплівкових гетероструктур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ ($x = 0 \div 0,08$). Визначено основні параметри $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ і гетероструктури $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$, зокрема: опір шару $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ $R_s = 6,3 \cdot 10^3$ Ом, питомий опір матеріалу $\rho = 1,3 \cdot 10^6$ Ом·см, концентрацію дірок у валентній зоні $p = 1,2 \cdot 10^{11}$ см⁻³, енергію термічної активації електропровідності $\Delta E = 0,185$ еВ, енергію рівня Фермі $\Delta\mu = 0,45$ еВ
2. Порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків в широкому діапазоні зміни напруг показує, що прямий струм слідує залежності $I \sim [\exp(qV/nkT) - 1]$ з коефіцієнтом неідеальності $n = 1,9$. Відхилення n від 2 пояснюється тим, що, згідно теорії, залежність рекомбінаційного струму від напруги визначається не лише множником $\exp(-qV/2kT)$, але й передекспоненціальним множником $[E_g - 2\Delta\mu - qV]^{-1/2}$. При прямому зміщенні 0,5-0,7 В відхилення від теорії пояснюється спадом напруги на послідовному опорі шару $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$, а відхилення від теорії при зворотних напругах 0,5-0,7 В зумовлено тунельним ефектом.
3. Аналіз $I-V$ характеристик структур $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ товщиною $\sim 1,3$ мкм та площею $0,031$ см² при різних температурах та співставлення з результатами розрахунків згідно теорії генерації-рекомбінації Саа-Нойса-Шоклі дозволило визначити ключові параметри $\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$ і гетероструктури $\text{CdS}/\text{Cd}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Te}$: концентрацію некомпенсованих домішок $N_a - N_d \approx 5 \cdot 10^{16}$ см⁻³, енергію генераційно-рекомбінаційного центру $E_t = 0,79 - 0,80$ еВ, час життя носіїв заряду $\tau_{n0} = \tau_{p0} \approx 10^{-9}$ с, висоту енергетичного бар'єра $\phi_{bi} = 0,642$ еВ. Узгодження експериментальних даних з результатами розрахунків при різних температурах та інших незмінних параметрах підтверджує правильність обраної теоретичної моделі для опису електричних властивостей досліджуваних гетероструктур.
4. Експериментально визначено спектральні залежності оптичного пропускання гетероструктур $\text{CdS}/\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ з вмістом магнію 0-8% в діапазоні довжин хвиль 300-1200 нм. На основі отриманих кривих, із урахуванням коефіцієнтів поглинання та відбивання на межах поділу шарів гетероструктур, розраховані

спектральні залежності коефіцієнтів поглинання $\alpha(\lambda)$, які були використані для обчислення спектрів квантової ефективності за формулами для діода Шотткі, модифікованими для випадку CdS/ Cd_{1-x}Mg_xTe.

5. Для гетероструктури CdS/Cd_{0,92}Mg_{0,08}Te проведено співставлення експериментального спектра фотоелектричної квантової ефективності із спектром, розрахованим з використанням вимірних спектрів пропускання. Їх узгодженість при концентрації некомпенсованих домішок $N_a - N_d = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ та часі життя електронів $\tau_n = 9 \cdot 10^{-11} \text{ с}$ у поглинаючому шарі показує, що фізичні моделі, розроблені для інтерпретації спектрів квантової ефективності тонкоплівкових CdS/CdTe, придатні для структур CdS/Cd_{1-x}Mg_xTe при концентраціях Mg 0-8%.

6. З експериментально отриманих спектрів оптичного пропускання визначено ширину забороненої зони 1,47 еВ для CdTe, 1,54 і 1,6 еВ для двох зразків Cd_{1-x}Mg_xTe на ділянці з низьким оптичним пропусканням, де амплітуда періодичних змін (осциляцій), зумовлених інтерференцією при багаторазовому відбиванні в плівках SnO₂:F, CdS і CdTe значно послаблена.

7. Розраховано інтегральні характеристики елементів тандемної структури, якими є густина потоку фотонів і струму короткого замикання із врахуванням спектрів пропускання шарів скло/SnO₂/CdS/CdMgTe (для верхнього) та CdMgTe/ZnTe/SnO₂:F/ZnO/CdS (для нижнього елемента). Доведено, через те, що коефіцієнт відбивання на контакті CdMgTe/ZnTe у монолітній тандемній структурі на 2-3 порядки менший, ніж на межі поділу повітря/CdMgTe, інтегральні характеристики тандемного сонячного елемента можна достатньо точно визначити без урахування багаторазових відбивань та інтерференційних ефектів, а осциляції, спостережувані в спектрах пропускання, практично відсутні у спектрах квантової ефективності сонячного елемента.

8. Визначено оптимальне значення ширини забороненої зони Cd_{1-x}Mg_xTe для тандемної структури з нижнім CuInSe₂ сонячним елементом при однаковій ефективності фотоелектричного перетворення: $E_g = 1,65 \text{ еВ}$. Показано, що пропускання верхнього сонячного елемента в спектральній області 850–1150 нм в тандемній структурі перевищує 85%.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. O. Rashwan, G. Sutton, L. Ji. Optical modeling of periodic nanostructures in ultra-thin CdTe solar cells with an electron reflector layer. *Superlattices and Micro-structures* 2021.
2. Bothwell, A.M., Drayton, J.A. & Sites, J.R. Efficiency Advances in Thin CdSeTe/CdTe Solar Cells with CdMgTe at the Back. *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf. 2020-June*, 1248–1253 (2020).
3. Coutts, T.J., Ward, J.S., Young, D.L., Emery, K.A., Gessert, T.A., Noufi, R., 2003. Critical issues in the design of polycrystalline, thin-film tandem solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 11, 359–375.
4. Waag, A., Heinke, H., Scholl, S., Becker, C.R., Landwehr, G., 1993. Growth of MgTe and Cd_{1-x}Mg_xTe thin films by molecular beam epitaxy. *J. Cryst. Growth* 131, 607–611.
5. Seger, B. (2016). Global Energy Consumption: The Numbers for Now and in the Future LinkedIn. Accessed Sep 23, 2016, from <https://www.linkedin.com/pulse/global-energy-consumption-numbers-now-future-brian-seger>.
6. IRENA (2017), REthinking Energy 2017: Accelerating the global energy transformation. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
7. Photovoltaics Report - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems, ISE with support of PSE AG Freiburg, 27 July 2021.
8. Oliver Morton - Solar energy: A new day dawning?: Silicon Valley sunrise.
9. Yinghao Chu Research Associate, Global Energy Network Institute (GENI) - Review and Comparison of Different Solar Energy Technologies 2011.
10. Solar cell efficiency tables (version 51).
11. Suhaimi, S., Shahimin, M.M., Alahmed, Z.A., Chyský, J. and Reshak, A.H. (2015) Materials for Enhanced Dye-Sensitized Solar Cell Performance: Electrochemical Application. *International Journal of Electrochemical Science*, 10,28- 59.
12. Bagher, A.M. , Vahid, M.M.A. and Mohsen, M. (2015) Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3, 94-113.
13. Akihiro Kojima, Kenjiro Teshima, Yasuo Shirai, and Tsutomu Miyasaka - Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells – *JACS communications* 2009.
14. Shi, D., Zeng, Y. and Shen,W. (2015) Perovskite/c-Si Tandem Solar Cell with Inverted Nanopyramids: Realizing High Efficiency by Controllable Light Trapping. *Scientific Reports*.

15. Shruti Sharma¹, Kamlesh Kumar Jain¹, Ashutosh Sharma - Solar Cells: In Research and Applications—A Review - Materials Sciences and Applications, 2015, 6, 1145-1155
16. M. Wiesenfarth, S.P. Philipps, A.W. Bett - Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE in Freiburg, Germany, Kelsey Horowitz, Dr. Sarah Kurtz - National Renewable Energy Laboratory NREL in Golden, Colorado, USA - Current status of concentrator photovoltaic (CPV) technology Version 1.3, April 2017.
17. M.E. Amiryar, K.R. Pullen. A Review of Flywheel Energy Storage System Technologies and Their Applications - Applied Sciences 2017.
18. Haisheng Chen, Xinjing Zhang, Jinchao Liu and Chunqing Tan - Compressed Air Energy Storage – Technologies and Applications.
19. Elmegaard, Brian; Markussen, Wiebke Brix - Efficiency of Compressed Air Energy Storage - The 24th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems 2018.
20. N. Belmonte, C. Luetto, S. Staulo, P. Rizzi, M. Baricco - Case Studies of Energy Storage with Fuel Cells and Batteries for Stationary and Mobile Applications - Challenges 2017, 8, 9.
21. Simic, M.; Bil, C.; Vojisavljevic, V. Investigation in wireless power transmission for UAV charging. Procedia Comput. Sci. 2015.
22. “Global Ewaste Crisis.” Silicon Valley Toxics Coalition. http://www.svtc.org/site/PageServer?pagename=svtc_global_ewaste_crisis.
23. “Suntech Joins PV Cycle Association to Develop Solar Module Recycling Program.” Reuters, May 7, 2009.
24. S. D. Gunjal, , Y. B. Kholam , M.T. Sarode S.A. Arote, P.N. Shelke , K. C. Mohite, - Solar Cell Properties of CdS/CdTe Heterojunctions Prepared by using Spray Pyrolysis Technique , - International Journal of Chemical and Physical Sciences, ISSN:2319-6602 IJCPS Vol. 3 Special Issue – NCETNN Dec-2014.
25. S.W. Glunz, R. Preu, D. Biro - Crystalline Silicon Solar Cells: State-of-the-Art and Future Developments , - Comprehensive Renewable Energy Pages 353-387.
26. Photovoltaic Manufacturing: Present Status, Future Prospects and Research Needs 2010.
27. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Second Edition Edited by A.L.S. Hegedus 2011.
28. Pankove J, Optical Processes in Semiconductors, Chap. 3, Dover Publications, New York, NY,34–81 (1971).
29. S.M. Sze, Semiconductor Devices Physics and Technology, John Wiley & Sons, New York, 1985.

30. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, and W. Warta, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16, 61-67 (2008).
31. Д.М. Фреїк, В.М. Чобанюк, М.О. Галушак, О.С. Криницький Г.Д. Матеїк. Фотоелектричні перетворювачі сонячного випромінювання. Досягнення, сучасний стан і тенденції розвитку (огляд) - *Фізика і хімія твердого тіла* Т. 13, № 1 (2012) С. 7-20.
32. Влияние толщины поглощающего слоя на эффективность CdS/CdTe солнечного элемента / Косяченко Л.А., Савчук А.И., Грушко Е.В. // *ФТП*. – 2009. – Т. 43, №8. – С. 1060.
33. Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskel - *Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells - Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30:1–31, 2005.
34. Amorphous and micromorph Si solar cells: current status and outlook - Vitaliy AVRUTIN, Natalia IZYUMSKAYA, Hadis MORKOËC- *Turk J Phys* (2014) 38: 526 – 542.
35. M.I. Kabir, S.A. Shahahmadi, V. Lim, S. Zaidi, K. Sopian, N. Amin. Amorphous silicon single-junction thin-film solar cell exceeding 10% efficiency by design optimization - *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy*. Vol. 2012, Art. ID 460919(1-7).
36. D. Bonnet and H. Rabenhorst, in *9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Silver Springs, Maryland, 1972)*, 129-132.
37. X. Wu, *Solar Energy* 77, 803-814 (2004).
38. Standard of International Organization for Standardization ISO 9845-1:1992. Reference solar spectral irradiance at the ground at different receiving conditions.
39. Г. С. Хрипунов, С. А. Вамболь, Н. В. Дейнеко, Я. А. Сычикова, Увеличение эффективности пленочных солнечных элементов на основе теллурида кадмия, *Прикладная физика* УДК 621.383.4 DOI: 10.15587/1729-4061.2016.85617.
40. I.M. Dharmadasa, P.A. Bingham, O.K. Echendu, H.I. Salim, T. Druffel, R. Dharmadasa, G.U. Sumanasekera, R.R. Dharmasena, M.B. Dergacheva, K.A. Mit, K.A. Urazov, L. Bowen, M. Walls, A. Abbas. Fabrication of CdS/CdTe-based thin film solar cells using an electrochemical technique, *Coatings* 2014, 4, 380-415.
41. T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, *Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects*, *Solar Energy* 85 (2011) 1580–1608.
42. Major, Jonathan (2008) *CdTe solar cells: growth phenomena and device performance*, Durham theses, Durham University.
43. D. Bonnet and H. Rabenhorst, in *Conference Record of the Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Silver Springs, Maryland, 1972)*, 129-132.

44. X. Wu, P. Sheldon, T. J. Coutts, D. H. Rose, W. P. Mulligan, and H. R. Moutinho, in NREL/SNL Photovoltaics Program Review - Proceedings of the 14th Conference: A Joint Meeting, edited by C. E. Witt, M. AlJassim, and J. M. Gee (1997), 693-702.
45. Шаповал П.Й., Гумінілович Р.Р., Ятчишин Й.Й., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А. 2013, Створення і властивості фоточутливих гетероструктур N-CDS/P-CDTE, Національний університет „Львівська політехніка”, УДК 539.232.
46. X. Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Solar Energy* 77 (2004) 803–814.
47. Z. Fang, X.C. Wang, H.C. Wu, C.Z. Zhao, Achievements and Challenges of CdS/CdTe solar cells, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy Vol. 2011, Article ID 297350(1-8).
48. H. Steinberger, *Progress in Photovoltaics* 6, 99 (1998).
49. R. Sasala, J. Bohland, and K. Smigielski, in 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (1996), p. 865.
50. J. R. Sites, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 75, 243-251 (2003).
51. M. Emziane, K. Durose, D. P. Halliday, N. Romeo, and A. Bosio, *Thin Solid Films* 511-512, 66-70 (2006).
52. D. Bonnet, *Thin Solid Films* 361, 547-552 (2000).
53. S.S. Babkair, Charge Transport Mechanisms and Device Parameters of CdS/CdTe Solar Cells Fabricated by Thermal Evaporation, *JKAU: Sci.*, Vol. 22 No. 1, pp: 21-33.
54. C. S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, and D. L. Morel, *Thin Solid Films* 480-481, 224-229 (2005).
55. J. E. Granata, J. R. Sites, G. ContrerasPuentes, and A. D. Compaan, in Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Washington D.C., 1996), 853-856.
56. C. S. Ferekides, K. Dugan, V. Ceekala, J. Killian, D. Oman, R. Swaminathan, and D. L. Morel, in Conf. Record of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion/Conf. Record of the 24 IEEE Photovoltaic Specialists Conf., (Hawaii, 1994), 99-102
57. M. D. Archbold, D. P. Halliday, K. Durose, T. P. A. Hase, D. S. Boyle, S. Mazzamuto, N. Romeo, and A. Bosio, *Thin Solid Films* 515, 2954-2957 (2007).
58. A. D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, and J. Drayton, High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy* 77, 815-822 (2004)

59. A. R. Davies, J. R. Sites, R. A. Enzenroth, W. S. Sampath, and K. L. Barth, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1012, 157-162 (2007)
60. D. Albin, D. Rose, R. Dhere, D. Levi, L. Woods, A. Swartzlander, and P. Sheldon, in *Conf. Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Anaheim, 1997), 367-370.
61. A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90, 678-685 (2006).
62. K. Durose, D. Boyle, A. Abken, C. J. Ottley, P. Nollet, S. Degrave, M. Burgelman, R. Wendt, J. Beier, and D. Bonnet, *Physica Status Solidi B-Basic Research* 229, 1055-1064 (2002)
63. J. R. Sites, J. E. Granata, and J. F. Hiltner, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55, 43-50 (1998).
64. C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, and D. L. Morel, *Thin Solid Films* 361, 520-526 (2000).
65. A. Bylica, P. Sagan, I. Virt, A. Bester, I. Stefaniuk, and M. Kuzma, *Thin Solid Films* 511, 439-442 (2006).
66. G. Zoppi, K. Durose, S. J. C. Irvine, and V. Barrioz, *Semiconductor Science and Technology* 21, 763-770 (2006).
67. N. Nakayama, H. Matsumoto, A. Nakano, S. Ikegami, H. Uda, and T. Yamashita, *Japanese Journal of Applied Physics* 19, 703-712 (1980).
68. W. Song, D. Mao, Y. Zhu, J. Tang, and J. U. Trefny, in *Conference Record of the Twenty Fifth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Washington D.C., 1996), 873-876.
69. P. Capper, in *Narrow-gap II-VI Compounds for Optoelectronic and Electromagnetic Applications*, edited by P. Capper (Chapman and Hall, London, 1997).
70. B. M. Basol, *International Journal of Sustainable Energy* 12, 25-35 (1992).
71. M. Laasch, R. Schwarz, W. Joerger, C. Eiche, M. Fiederle, K. W. Benz, and K. Graszka, *Journal of Crystal Growth* 146, 125-129 (1995).
72. K. Akimoto, H. Okuyama, M. Ikeda, and Y. Mori, *Applied Physics Letters* 60, 91-93 (1992).
73. I. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, J. Depoorter, A. Vervaet, in *Conference Record of the 21 IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (Las Vegas, 1991), 1114-1119.
74. B.E. McCandless, L.V. Moulton, R.W. Birkmire, *Progr. in Photovoltaics* 5, 249-260 (1997).
75. J. P. Enriquez, E. G. Barojas, R. S. Gonzalez, and U. Pal, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91, 1392-1397 (2007).

76. K. Ohata, J. Saraie, and T. Tanaka, *Japanese Journ. of Applied Physics* 12, 1641- 1642 (1973).
77. D. Bonnet, in *Clean Electricity From Photovoltaics*, edited by M. D. Archer and R. Hill Imperial College Press, Singapore, 2001.
78. A. Niemegeers and M. Burgelman, *Journal of Applied Physics* 81, 2881-2886 (1997).
79. J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter, S. H. Demtsu, *Thin Solid Films* 515, 7364-7369 (2007).
80. A.O. Pudov, M. Gloeckler, S.H. Demtsu, J.R. Sites, K.L. Barth, R.A. Enzenroth, and W.S. Sampath, *Conf. Rec. of the 29 IEEE Photovolt. Specialists Conf.* (New Orleans, 2002), 760-763.
81. D.L. Batzner, R. Wendt, A. Romeo, H. Zogg, A.N. Tiwari, *Thin Solid Films* 361, 463-467 (2000).
82. V. Barrioz, Y. Y. Proskuryakov, E. W. Jones, J. D. Major, S. J. C. Irvine, K. Durose, and D. A. Lamb, *Materials Research Society Symposium Proceedings* 1012, 367-372 (2007).
83. J. Fritsche, D. Kraft, A. Thissen, T. Mayer, A. Klein, and W. Jaegermann, *Thin Solid Films* 403, 252-257 (2002).
84. G. Khrypunova, A. Romeob, F. Kurdesauc, D.L. BaË tznerd,H. Zogge, A.N. Tiwarie, *Recent developments in evaporated CdTe solar.*
85. Waag A, Fischer F, Gerschutz J, Scholl S, & Landwehr G, *J Appl Phys*, 75 (1994) 1368.
86. Dhere R, Gessert T, Zhou J, Pakow J, Asher S, & Moutinho H, *Phys Stat Sol*, 241 (2004) 771.
87. Tatareno S, Baron T, Arnoult A, Cibert J, Grun M, Haury A, Aubigne Y Merle d, Wasiela A, & Saminadayar K, *J Cryst Growth*, 175 (1997) 682.
88. Andre R & Dang L S, *J Appl Phys*, 82 (1997) 5086.
89. Zaitsev S, Welsch M K, Schomig H, Bacher G, Kulakovski V D, Forchel A, Kong B, Becker C R, Ossau W, & Molenkamp L W, *Semicond Sci Technol*, 6 (2001) 631.
90. Dhere R, Ramanathan K, Scharf J, Young D, To B, Duda A, Moutinho H, & Noufi R, *Thin-film Compound Semiconductor Photovoltaics MRS Proceedings*, 1012 (2007) Y2-02.
91. Martinez O S, Palomera C R C, Enriquez J P, Alonso C M, Liu X, Mathew N R, Mathew X, & Compan A D, *33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (33rd-PVSC)*, San Diego, CA, USA, 2008, May 11-16.
92. Mathew, X., Drayton, J., Parikh, V., Mathews, N.R., Liu, X., Compaan, A.D., 2009. *Development of a semitransparent CdMgTe/CdS top-cell for applications in tandem solar cells.* *Semicond. Sci. Technol.* 24, 015012.

93. R.C. Palomera, O.S. Martínez, J. Pantoja-Enriquez, N.R. Mathews, M.G. Reyes-Banda, B. Krishnan, X. Mathew. Development and studies of CdMgTe thin films with varying band gaps to understand the Mg incorporation and the related material properties. *Appl. Therm. Eng.* (2016).
94. Gupta S, Nawarange A, Compaan A D, 33rd IEEE Photovoltaic Specialist Conference (33rd-PVSC), San Diego, CA, USA, 2008, May 11-16.
95. H. R. Moutinho, R. G. Dhere, C. S. Jiang, M. M. Al-Jassim, and L. L. Kazmerski, in Conference Record of the Nineteenth European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Paris, 2004), 1-4.
96. Ranjan, R., et al., Use of holographic lenses recorded in dichromated gelatin film for PV concentrator applications to minimize solar tracking. *Energy Problems and Environmental Engineering*, ed. L. Perlovsky, et al. 2009, Athens: World Sci. and Engin. Acad and Soc. 49-52.
97. Bett, A.W., et al. Development of high-efficiency mechanically stacked GaInP/GaInAs-GaSb triple-junction concentrator solar cells. in Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 2001. Munich.
98. Sheng, X., et al., Printing-based assembly of quadruple junction, four-terminal microscale solar cells and their use in high-efficiency modules Accepted in *Nature Materials*, 2014.
99. Frohlich, K., et al., Development and fabrication of a hybrid holographic solar concentrator for concurrent generation of electricity and thermal utilization. *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion Xii*, ed. C.M. Lampert. Vol. 2017. 1993. 311-319.
100. Barnett, A., et al., Very High Efficiency Solar Cell Modules. *Progress in Photovoltaics*, 2009. 17(1): p. 75-83.
101. Mitchell, B., et al., Four-junction spectral beam-splitting photovoltaic receiver with high optical efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2011. 19(1): p. 61-72.
102. A. Hadipour, B. de Boer, P.W.M. Blom - Device operation of organic tandem solar cells - *Organic Electronics* Volume 9, Issue 5, October 2008, Pages 617-624.
103. <http://refractiveindex.info/a-Si>.
104. P.D. Paulson, R.W. Birkmire, W.N. Shafarman. *J. Appl. Phys.*, 94, 879 (2003).
105. S.-H. Han, F.S. Hasoon, A.M. Hermann, D.H. Levi. *Appl. Phys. Lett.*, 91, 021 904 (2007).
106. J.L. Gray, R.J. Schwartz, Y.J. Lee. Annual report, Jan. 1–Dec. 31, 1990. National Renewable Energy Laboratory / TP-413-4835 (1990) p. 1.
107. M.I. Alonso, K. Wakita, J. Pascual, M. Garriga, N. Yamamoto. *Phys. Rev. B*, 63, 075 203 (2001).

- 108.S. Theodoropoulou, D. Papadimitriou, K. Anestou, C. Cobet, N. Esser. *Semicond. Sci. Technol.*, 24, 015 014 (2009).
- 109.A.L. Fahrenbruch, *Conference Record of the IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, USA, 2006.* pp. 376-379.
110. J. Sites, J. Pan, *Thin Solid Films.* 515, 6099 (2007).
- 111.H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy: An Introduction* (Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y., 1998).
- 112.J. Szlufcik, S. Sivoththaman, J.F. Nijs, R.P. Mertens, R.V. Overstraeten. In: *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*, ed. by T. Markvart, L. Castaner (Elsevier, N. Y., 2003) p. 155.
- 113.Martinez, O.S., Reyes-Coronado, D., Mathew, X., 2009. Cd_{1-x}Mg_xTe thin-films and top-cells for possible applications in tandem solar cells. *Proc. SPIE 7409 Thin Film Sol. Technol.* 20, 74090.
- 114.Martinez, S. Omar, Palomera, Roger C., Cruz, Jose S., Mathew, X., 2009. Co-evaporated Cd_{1-x}Mg_xTe thin films for applications in tandem solar cells. *Phys. Status Solidi C* 6, S214–S218.
- 115.Dhere, R., Ramanathan, K., Scharf, J., Moutinho, H., To, B., Duda, A., Noufi, R., 2006. Investigation of CdMgTe alloys for tandem solar cell applications. In: *Photovoltaic Energy Conversion, Conf. Rec. of the IEEE 4th World Conference*, vol. 1, 7–12 May, 2006. pp. 546–549.
- 116.Hartman, J.M., Cibert, J., Kany, F., Mariette, H., Charleux, M., Alleysson, P., Languer, R., Feuillet, G., 1996. CdTe/MgTe heterostructures: growth by atomic layer epitaxy and determination of MgTe parameters. *J. Appl. Phys.* 80, 6257–6265.
- 117.Bonnet, D., 2003. CdTe thin-film PV modules. In: Markvart, T., Castafier, L. (Eds.), *Practical Handbook of Photovoltaics: Fundamentals and Applications*. Elsevier Ltd, New York, pp. 333–366.
- 118.Compaan, A.D., Collins, R., Karpov, V.G., Giolando, D., 2008. Sputtered II–VI alloys and structures for tandem PV. *Subcontract Report NREL/SR-520-43954 (2003–2007)*, pp. 1–50.
- 119.Rejon, V., Riech, I., Pena, J.L., 2013. Study of CdS/CdTe solar cells activated with an oxygen–CHClF₂ gas mixture. *Sol. Energy* 95, 319– 324.
- 120.Hernandez-Rodriguez E., Rejon, V., Riech, I., Acosta, M., Pena, J.L., 2014. Morphological and chemical study of CdTe thin films annealed in CHClF₂–O₂ gas mixture. *Sol. Energy* 107, 305–313.

121. Toma O., Ion L., Girtan M., Antohe S. 2014. Optical, morphological and electrical studies of thermally vacuum evaporated CdTe thin films for photovoltaic applications. *Sol. Energy* 108, 51-60.
122. Dubin S, Gray J, *IEEE Trans. Electron Devices* 41, 239–245 (1994).
123. Pierret R, in Pierret R, Neudeck G (Eds), *Modular Series on Solid State Devices, Vol. VI: Advanced Semiconductor Fundamentals, Chap.5*, Addison-Wesley, Reading, MA, 139-179 (1987).
124. Gessert, T.A., Metzger, W.K., Dippo, P., Asher, S.E., Dhere, R.G., Young, M.R., 2009. Dependence of carrier lifetime on Cu-contacting temperature and ZnTe:Cu thickness in CdS/CdTe thin film solar cells. *Thin Solid Films* 517, 2370–2376.
125. M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, J.R. Sites, *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, 2003, 18-18 May 2003, Vol. 1*, pp. 491–494.
126. M.S. Hossain, N. Amin, M.A. Matin, M.M. Aliyu, T. Razykov, K. Sopian, *Chalcogenide Letters*. 8, 263 (2011).
127. Kosyachenko, L.A., 2006. Problems of efficiency of photoelectric conversion in thin-film CdS/CdTe solar cells. *Semiconductors* 40 (6), 710–727.
128. Kosyachenko L., Toyama T. 2014. Current-voltage characteristics and quantum efficiency spectra of efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 120 (part B), 512-520.
129. Sah, C., Noyce, R., Shockley, W., 1957. Carrier generation and recombination in p-n junctions and p–n junction characteristics. *Proc. IRE*. 46, 1228.
130. K. Hecht, *Zeits. Phys.* 77, 235 (1932).
131. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, V.V. Motushchuk, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 90, 2201 (2006).
132. Kosyachenko, L.A., Mathew, X., Roshko, V. Ya., Grushko, E.V., 2013. Optical absorptivity and recombination losses: the limitations imposed by the thickness of absorber layer in CdS/CdTe solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 114, 179–185.
133. Kosyachenko, L.A., Sklyarchuk, V.M., Sklyarchuk, O.V., Maslyanchuk, O.L., 2011. Band gap of CdTe and Cd_{0.9}Zn_{0.1}Te crystals. *Semiconductors* 45, 1247–1250.
134. S.-Y. Lien, C.-C. Lee, D.-S. Wu, R.-H. Horng, M.-Y. Yeh. Characterization and optimization of ITO thin films for application in heterojunction silicon solar cells.
135. F.O. Adurodij, L. Semple, R. Bruning, Crystallization process and electro-optical properties of In₂O₃ and ITO thin films, *Journal of Materials Science* 41 (21) (2006) 7096-7102.

- 136.USGS, Indium, U.S. Geological Survey (USGS). Information downloaded from: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/mcs-2012-indiu.pdf>. Acquired on November 12, 2012.
- 137.A. Y. Jaber, S. N. Alamri, and M. S. Aida, "CdS thin films growth by ammonia free chemical bath deposition technique," *Thin Solid Films* 520, 3485–3489 (2012).
- 138.A. Romeo, D.L. Batzer, H. Zogg, C. Vignali, A.N. Tiwari, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 67 (2001) 311.
- 139.J.P. Enriquez, X. Mathew, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76 (2003) 313
- 140.X. Mathew, *Semicond. Sci. Technol.* 18 (2003) 1.
- 141.D.L. Linam, V.P. Singh, J.C. McClure, G.B. Lush, X. Mathew, P.J. Sebastian, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 70 (2001) 335.
- 142.X. Mathew, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 1565.
- 143.Pierret R, in Pierret R, Neudeck G (Eds), *Modular Series on Solid State Devices, Volume VI: Advanced Semiconductor Fundamentals, Chap. 6*, Addison-Wesley, Reading, MA (1987).
- 144.Van Roosbroeck, W. (1950). *Theory of the Flow of Electrons and Holes in Germanium and Other Semiconductors*. *Bell System Technical Journal*, 29(4), 560–607.
- 145.Lundstrom M, Schulke R, *IEEE Trans. Electron Devices* 30, 1151–1159 (1983).
- 146.M. Lavagna, J.P. Pique, Y. Marfaing, *Theoretical analysis of the quantum photoelectric yield in Schottky diodes*, *Solid State Electronics*, 20 (1977) 235-240.
- 147.L.A. Kosyachenko, A.I. Savchuk, E.V. Grushko. *Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure*. *Thin Solid Films*. 517 (2009) 2386–2391.
- 148.L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, X. Mathew, *Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells*, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 96 (2012) 231–237.
- 149.L.A. Kosyachenko, O.L. Maslyanchuk, V.V. Motushchuk, V.M. Sklyarchuk, *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 82, 65 (2004).
- 150.P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, W. Wischmann and M. Powalla. *Compositional investigation of potassium doped Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 20.8%* // *Phys. Status Solidi (RRL)* 8, pp. 219–222 (2014).
- 151.K. Y. Mitchell, C. Eberspacher, F. Cohen, J. Avery, G. Duran, W. Bottenberg. *Progress towards high efficiency thin film CdTe solar cells*, *Solar Cells* 23, pp. 49 - 57,1988.
- 152.K.W. Mitchell, W. Chesarek, D.R. Willett, C. Eberspacher, J.H. Ermer, R.R. Gay. *CuInSe₂ photovoltaic modules*", *Solar Cells* 30, pp. 131-136, 1991.

- 153.R. A. Mickelsen, W. S. Chen. Polycrystalline thin-film CuInSe_2 solar cells, Proceedings of 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 781 - 785, 1982.
- 154.R. El. Arya, T. Lommasson, B. Fieselmann, L. Russell, L. Carr, A. Catalano. CIS solar cells by elemental Sputtering, Proceedings of 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 903-906.
- 155.G.I. Turner, R.J. Schwartz, J.L. Gray. Band discontinuity and bulk vs interface recombination in CdS/CuInS_2 solar cells, Proceedings of 20th IEEE 'Photovoltaic Specialists' Conference, pp. 11457-1460, 1988.
- 156.J. R. Tuttle, R. Noufi, R. G. Dhere, C. Kennedy, R. Matson, J. Dolan, J. Goral. Optical properties of CuInS thin films, SERI Polycrystalline Thin Film Program Meeting pp. 1-12, 1987.
- 157.P. Lange, H. Neff, M. Fearheiley, K. J. Bachmann. Photoluminescence and photoconductivity of CuInS . Physical Review B 31, pp. 4074-4076, 1985.
- 158.H. Neumann, R. D. Tomlinson. Relation between electrical properties and composition in CuInSe_2 single crystals, Solar Cells 28, pp. 301-313, 1990.
- 159.Z.-H. Dai, R.-J. Zhang, J. Shao, Y.-M. Chen, Y.-X. Zheng, J.-D. Wu and L.-Y. Chen. Optical Properties of Zinc-oxide Films Determined Using Spectroscopic Ellipsometry with Various Dispersion Models. // J. Korean Phys. Soc. 55, pp. 1227–1232 (2009).
- 160.S. Ninomiya, S Adachi. Optical properties of wurtzite CdS . J.Appl.Phys. 78 1183-1190 (1995).
- 161.S. Ozaki, S. Adachi. Optical constants of $\text{ZnSe}_x\text{Te}_{1-x}$ alloys. // Jpn. Appl. Phys. 32, pp. 2620-2625 (1993).
- 162.L.A. Kosyachenko, X. Mathew, P.D. Paulson, V.Ya. Lytvynenko, O.L. Maslyanchuk. Optical and recombination losses in thin-film Cu(In,Ga)Se_2 solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells 130, pp. 291–302 (2014).
- 163.E.Y. Wang, F.T.S. Yu, V.L. Sims, E.W. Brandhorst, J.D. Broder. Optimum Design of Anti-reflection coating for silicon solar cells // 10th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 1973, pp. 168-171.

ПУБЛІКАЦІЇ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

- 1*. T.I. Mykytyuk, V.Ya. Roshko, L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko. Limitations on Thickness of Absorber Layer in CdS/CdTe Solar Cells // Acta Physica Polonica (impact factor 0,577). – 2012. – Vol. 122. № 6. – P. 1073-1076
- 2*. L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko, T.I. Mikityuk. Absorptivity of Semiconductors Used in the Production of Solar Cell Panels // Semiconductors (impact factor 0,937), 2012, Vol. 46, No. 4, pp. 466–470.
- 3*. L.A. Kosyachenko, T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, O.L. Maslyanchuk, O.S. Martinez, E.R. Pérez, X. Mathew. Electrical characteristics of thin-film CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells // Solar Energy (impact factor 5,742). – 2014. – 109. – P. 144–152.
- 4*. Т.І. Микитюк, Л.А. Косяченко, Х. Mathew, І.М. Фодчук, Кульчинський В.В., Масляничук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2014, – Т.11(4). – С. 71-80
- 5*. L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk, T.I. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchinsky Optical characteristics of CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ two-terminal tandem solar cell // Solar Energy (impact factor 5,742). – 2015. – Vol. 116. P.399-406.
- 6*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // 2019 Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC), October 26-November 2, 2019, 2 pages.
- 7*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk Charge transport mechanism and efficiency spectra of thin-film CdS/CdMgTe neterostructures with different mercury content // Proceedings SPIE. – 2020. – 11369. – P.1136917 (IP(2020)=0,5)).
- 8*. О.Л. Масляничук, Т.І. Микитюк, І.М. Фодчук. Электрические и фотоэлектрические свойства гетероструктуры CdS/CdMgTe для тандемных

солнечных элементов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2019. – 17(4). – P.117-128.

9*. Т.І. Mykytyuk, V.Ya. Roshko, L.A. Kosyachenko, E.V. Grushko. Limitations on Thickness of Absorber Layer in CdS/CdTe Solar Cells // The 41-th International School and Conference on the Physics of Semiconductors, 8-15 June 2012: Book of Abstracts – Krynica-Zdroj, Poland. – 2012. – P. 183.

10*. V. Ya. Lytvynenko, T. I. Mykytyuk, L. A. Kosyachenko. Effect of Optical Losses on Efficiency of Thin-Film CdS/CdTe Solar Cells // The 14-th International Young Scientists Conference Optics and High Technology Material Science, 24-27 October 2013: Book of Abstracts – Kyiv, Ukraine. – 2013. – P. 139.

11*. Т.І. Mykytyuk, L.A. Kosyachenko, X. Mathew, V.M. Sklyarchuk Current-Voltage Characteristic and Efficiency Spectrum of Thin-Film CdS/CdMgTe Heterostructure for Tandem Solar Cells // Abstract of 42nd International School and Conference on the physics of Semiconductors, Wisla, Poland, June 22-27, 2013, P. 229.

12*. Микитюк Т.І., Косяченко Л.А., Фодчук І.М., Кульчицький В.В., Маслянчук О.Л. Оптимізація оптичних характеристик тандемного сонячного елемента CdMgTe/Cu(In,Ga)Se₂ // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології. Тези доповідей 6-тої Міжнародної науково-технічної конференції «Сенсорна електроніка та мікросистемні технології», Одеса, 29 вересня – 3 жовтня 2014 р. - С. 93.

13*. Т.І. Mykytyuk, V.Ya. Lytvynenko, L.A. Kosyachenko, X. Mathew, O.L. Maslyanchuk. Theoretical Description of Quantum Efficiency Spectra of Thin Film CuInSe₂ and Cu(In,Ga)Se₂ Solar cells // Abstract of XXXXIII International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Krynica-Zdroj, Poland, June 7-12, 2014. - P. 209.

14*. Всеукраїнська науково-практична конференція «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних і комп'ютерних систем» MEICS-2015 Дніпропетровськ 25-27 листопада 2015р.

15*. Т.І. Mykytyuk, I.M. Fodchuk, V.V. Kulchynsky, O.L. Maslyanchuk, X.

Mathew. Photoelectrical properties of CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells. Abstract of XXXXV International School and Conference on the Physics of Semiconductors, Szczyrk, Poland, June 18th - 24th, 2016. – P. 180.

16*. Т.І. Микитюк, І.М. Фодчук, В.В. Кульчинський, О.Л. Маслянчук. Механізм фотоелектричного перетворення в тонкоплівкових сонячних елементах на основі CdS/CdMgTe. Тези доповідей Української наукової конференції з фізики напівпровідників УНКФН-7 (Дніпро, Україна, 26 – 30 вересня 2016 р.) С. 291-292.

17*. Olena Maslyanchuk, Ihor Fodchuk, Taras Mykytyuk, Mykhailo Motsak. Charge Transport Mechanisms and Efficiency Spectra of Thin-Film CdS/CdMgTe Heterostructures// Program of the 14th International Conference on Correlation Optics (16-19 September 2019, Chernivtsi, Ukraine). – M 25.

18*. O. Maslyanchuk, I. Fodchuk, T. Mykytyuk, A. Kuzmin, I. Gutsuliak, M. Solovan, T. Aoki. Investigation of Defect Structure of CdTe Semiinsulating Crystals Using High Resolution X-ray Diffraction // Abstracts of 26th Nuclear Science Symposium, Medical Imaging Conference and Room Temperature Semiconductor X- and Gamma-Ray Detectors Workshop, Manchester, UK, October 26-November 2, 2019. Poster Number: R-04-421. Paper ID: 1823.