

# СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

***В.Ф. Гременок<sup>1,3</sup>, М.С. Тиванов<sup>2</sup>, В.Б. Залесский<sup>3</sup>***

<sup>1</sup>ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»

220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 19, кор.1  
Тел.: +375-172 84-12-49 факс: +375-172 84-08-88 e-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 4  
Тел.: +375-172 09-53-59 факс: +375-172 09-54-45 e-mail: tivanov@bsu.by

<sup>3</sup>ГНУ «Институт физики им. Б.И. Степанова Национальной академии наук Беларуси»

220090, Республика Беларусь, г. Минск, Логойский тракт, 22  
Тел./факс: +375-172 81-32-29 e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

Проанализирован текущий статус и будущее развитие солнечной энергетики как одной из наиболее быстро растущих отраслей промышленности в настоящее время. Представлены наиболее важные результаты достижений в области солнечных элементов и модулей на основе полупроводниковых материалов. Кратко обсуждены теория фотовольтаического эффекта, требования к материалам для оптимальной работы солнечных элементов с *p-n*-переходом и основные характеристики солнечных элементов. Представлены физические аспекты различных фотовольтаических материалов, приборов и недавних достижений в области солнечных элементов на основе моно-/поли-/микрористаллического кремния (Si), аморфного Si, соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> и халькогенидных материалов (Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> и CdTe). Изложены не только теоретические аспекты той или иной проблемы, но и описаны технологии получения и конструкции полупроводниковых солнечных элементов и действующих модулей, основные методы изучения материалов для солнечных элементов, а также показаны перспективы внедрения фотопреобразователей в практику.

## SOLAR CELLS BASED ON SEMICONDUCTOR MATERIALS

***V.F. Gremenok<sup>1</sup>, M.S. Tivanov<sup>2</sup>, V.B. Zalesski<sup>3</sup>***

<sup>1</sup>State Scientific and Production Association «Scientific-Practical Materials Research Centre of the National Academy of Sciences of Belarus»,  
19 P.Brovki str. 220072 Minsk Republic of Belarus

Phone: +375-172 84-12-49 fax +375-172 84-08-88 e-mail: gremenok@ifftp.bas-net.by

<sup>2</sup>Belarusian State University

4 Nezavisimosti av., 220030 Minsk Republic of Belarus

Phone: +375-172 09-53-59 fax: +375-172 09-54-45 e-mail: tivanov@bsu.by

<sup>3</sup>State Scientific Institution «The B.I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus»

22 Logoiski trakt str., 220090 Minsk Republic of Belarus

Phone/fax: +375-172 81-32-29 e-mail: zalesski@inel.bas-net.by

The current status and future developments of photovoltaic as one of the fastest growing industries at present is analyzed. The most important results of achievements in the field of solar cells and modules based on semiconductor materials are presented. A brief introduction of the photovoltaic effect theoretical, requirements for the optimal performance of materials for *p-n*-junction solar cells and the basic characteristics of solar cells are discussed. The physical aspects of different photovoltaic materials, devices and recent achievements in single-/poly-/micro-crystalline Si, amorphous Si, A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> compounds and chalcogenides (Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> and CdTe) based solar cells are presented. Not only theoretical aspects of this or that problem are stated, but also technologies of preparation and a design of semiconductor solar cells and operating modules, and the basic methods of materials studying for solar cells are described, and also prospects of introduction photovoltaic devices in practice are shown.

### Введение

Рост энергопотребления является характерной чертой современного человечества. До недавнего времени развитие энергетики не встречало принципиальных трудностей, поскольку увеличение производства энергии происходило в основном за счет увеличения добычи полезных ископаемых (природный газ, нефть, уголь), достаточно удобных в потреблении. К настоящему времени более 75% электроэнергии вырабатывается за счет сжигания минерального и органического топлива. Однако энергетика уже сегодня столкнулась с истощением своей традиционной сырьевой базы в силу

ограниченности ископаемых энергетических ресурсов. Кроме того, нефть, газ и уголь являются ценнейшим сырьем для развивающейся химической промышленности. Сохранять высокие темпы развития энергетики путем использования лишь традиционных ископаемых источников энергии становится все труднее.

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

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

Среди основных преимуществ выделим:

- прямое преобразование солнечной энергии в электрическую;
- неограниченность запаса солнечной энергии по сравнению с текущими потребностями человечества;
- возможность децентрализованного производства энергии, что позволяет сократить протяженность линий электропередач;
- экологическая безопасность;
- возможность интеграции в строения (стены, крыши);
- высокая надежность;
- не имеют движущихся частей, что упрощает обслуживание и увеличивает срок службы;
- не требуют высокой квалификации обслуживающего персонала;
- пригодны для создания установок практически любой мощности.

Основные недостатки:

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

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

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

– для экологически чистых электростанций в курортных районах.

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

Авторы благодарны всем, кто способствовал написанию и изданию этого обзора. Прежде всего, сотрудникам лаборатории физики полупроводников ГНПО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению» и лаборатории фотопреобразователей Института физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси. Особая благодарность О.В. Ермакову за помощь в оформлении рукописи.

### Анализ тенденций развития гелиоэнергетики в мире и ее перспективы для Республики Беларусь

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

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

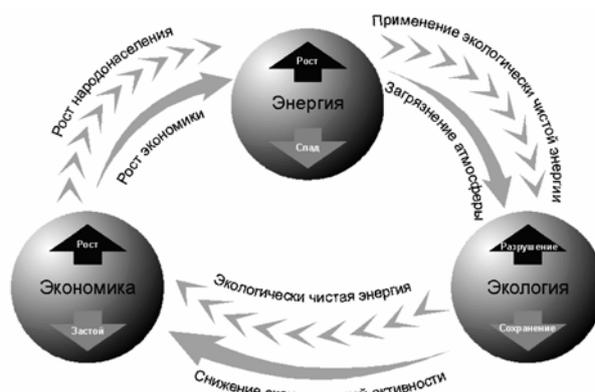


Рис. 1. 3Э-трилемма развития энергетики [2, 5]

Fig. 1. 3E-Trilemma of the development in power engineering [2, 5]

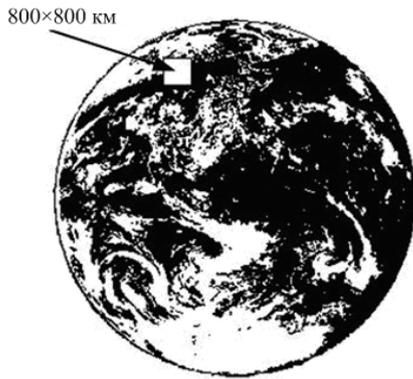
Европейская комиссия по энергетике приводит данные [6] о том, что:

- уровень загрязнения окружающей среды пропорционален уровню энергопотребления. Темпы

роста энергопотребления в мире таковы: 1992 г. – 511 млн усл. ед., 2000 г. – 582 млн усл. ед., 2010 г. – 635 млн усл. ед.;

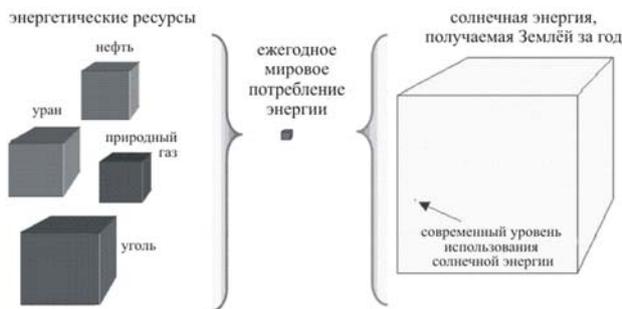
– при наблюдаемом темпе роста энергопотребления к 2050 г. возможна мировая энергетическая катастрофа.

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



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

**Fig. 2.** To meet the energy requirements of modern civilization, it is sufficient to use SCs with the total area 800×800 km [2]



**Рис. 3.** Энергетические ресурсы и потребление энергии [2, 6]  
**Fig. 3.** Energy resources and energy consumption [2, 6]

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

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

Актуальны ли проблемы развития солнечной энергетики для Республики Беларусь? Проведем несложный расчет [9]. Возьмем среднегодовое значение мощности солнечного излучения 0,12 кВт/м<sup>2</sup> (такое значение зарегистрировано для Могилева). Расчет показывает, что если СЭ расположить с наклоном 30-

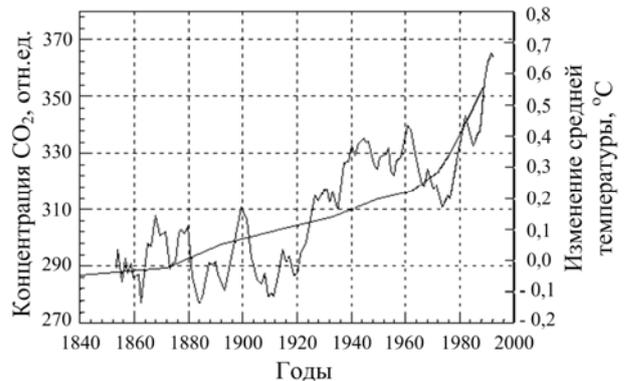
40° к югу, то величина среднегодовой мощности солнечного излучения будет повышена до 0,15 кВт/м<sup>2</sup> [9]. Даже при эффективности СЭ, равной 10%, за год с 1 м<sup>2</sup> может быть получено 0,15·0,124·365 = 131,4 кВт·ч электроэнергии. Это означает, что для покрытия годовой потребности Беларуси в электроэнергии, никогда не превышавшей 50 млрд кВт·ч, необходимо установить СЭ на площади 380 км<sup>2</sup> (менее 0,2% территории республики).

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

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

### Основные предпосылки поиска НВИЭ

Основным методом выработки электроэнергии в настоящее время по-прежнему остается достаточно архаичное и расточительное сжигание угля, торфа, жидкого и газообразного углеводородного топлива. При сжигании ископаемого органического топлива в атмосферу выбрасываются углекислый (CO<sub>2</sub>), угарный (CO) и сернистый (SO<sub>2</sub>) газы, оксиды азота (NO<sub>2</sub> и NO), формальдегид (НСОН), сажа, тяжелые металлы.



**Рис. 4.** Корреляция между ростом концентрации CO<sub>2</sub> в атмосфере (монотонная кривая) и увеличением средней температуры в северном полушарии (ломаная кривая) [9, 10]  
**Fig. 4.** Correlation between the increased CO<sub>2</sub> content in the air (monotonic curve) and growing average temperature in the northern hemisphere (broken curve) [9, 10]

Как считают многие специалисты в области климатологии и метеорологии, повышение содержания углекислого газа в атмосфере непосредственно ответ-

ственно за глобальное потепление, обусловленное парниковым эффектом. В развитых странах выделяемый при сжигании органического топлива углекислый газ составляет 75% от общего количества парниковообразующих газов, и значительная его часть выбрасывается электростанциями [1]. Существует тесная корреляция между ростом концентрации двуокиси углерода в атмосфере и средней температурой в северном полушарии (рис. 4) [9, 10].

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

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

Беларусь находится практически в центре европейского региона, в наибольшей степени ответственного за загрязнение атмосферы побочными продуктами промышленности, энергетики, транспорта и сельского хозяйства, а также наиболее подверженного возможным климатическим изменениям, что уже ощутимо сказывается, например, на сельскохозяйственном производстве. Установление несколько более теплого, но влажного климата в наших условиях, в отличие от Западной Европы, означает более холодное лето с большим количеством влаги в виде дождей

и туманов. В то же время более теплую зиму с чередованием заморозков и оттепелей при большом количестве дождей и мокрого снега, с последующими весенними паводками, что неблагоприятно как для сельскохозяйственной, так и для различной производственной деятельности, коммуникаций и пр. Следует также учитывать, что через Беларусь проходят мощные топливные коммуникации в Западную Европу. Нельзя исключать вероятность их повреждения в результате стихийных бедствий, аварий или преднамеренных актов с катастрофическими экологическими последствиями.

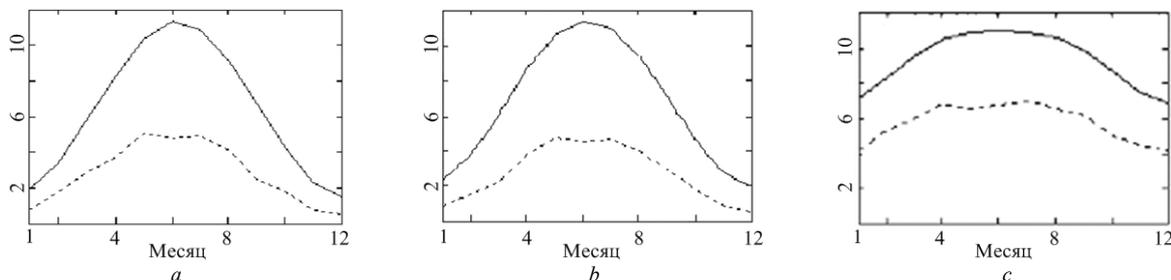
Неизбежное истощение ископаемых топливно-энергетических ресурсов в обозримом будущем может создать дополнительные предпосылки для возникновения локальных вооруженных конфликтов за контроль над нефтяными и газовыми ресурсами и топливными магистралями вследствие неравномерного распределения и доступа к этим ресурсам различных стран и организаций.

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

#### *Потенциальные возможности использования солнечной энергии в Республике Беларусь*

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

На рис. 5 представлена годовая вариация среднесуточного потока энергии солнечного излучения, падающей на  $1 \text{ м}^2$  горизонтальной поверхности в центре Беларуси на входе в атмосферу и у поверхности Земли. Эти же величины представлены и для центральных районов Германии.



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

**Fig. 5.** Annual variation of the integrated daily average flux of solar energy radiation: а – for the central part of Belarus; б – for central Germany; с – for the Caribbean basin and Cuba; solid line – in the daylight time per  $1 \text{ м}^2$  of horizontal plane at re-entry into the atmosphere (kW·h/m<sup>2</sup>), broken line – in the daylight time per  $1 \text{ м}^2$  of horizontal plane near the Earth surface (kW·h/m<sup>2</sup>) [11, 12]

Таблица 1

Глобальные параметры солнечного климата

Table 1

Global parameters of solar climate

Регион	Годовое количество солнечной энергии, падающей на 1 м <sup>2</sup> горизонтальной площадки, кВт·ч/м <sup>2</sup>		Относительная величина $E_S$	$E_S/E_0$
	на входе в атмосферу ( $E_0$ )	среднее у поверхности ( $E_S$ )		
ОАЭ	3684	2435	1	0,66
Куба	3684	2325	0,95	0,63
Лос-Анджелес	3410	2121	0,87	0,62
Тунис	3337	1990	0,82	0,6
Греция	3252	1994	0,82	0,61
Китай восточный	3337	1839	0,76	0,55
Испания	3159	1778	0,73	0,56
Италия, Неаполь	3159	1747	0,72	0,55
Япония, Токио	3337	1655	0,68	0,5
США, Нью-Йорк	3159	1564	0,64	0,5
Швейцария	2969	1408	0,58	0,47
<b>Беларусь, центр</b>	<b>2655</b>	<b>1184</b>	<b>0,49</b>	<b>0,45</b>
<b>Беларусь, северо-запад</b>	<b>2655</b>	<b>1176</b>	<b>0,48</b>	<b>0,44</b>
Дания	2518	1176	0,48	0,47
Германия, центр	2764	1137	0,47	0,41
Финляндия, юг	2296	1124	0,46	0,49
Шотландия	2518	1049	0,43	0,42
Англия, Манчестер	2655	1015	0,42	0,38

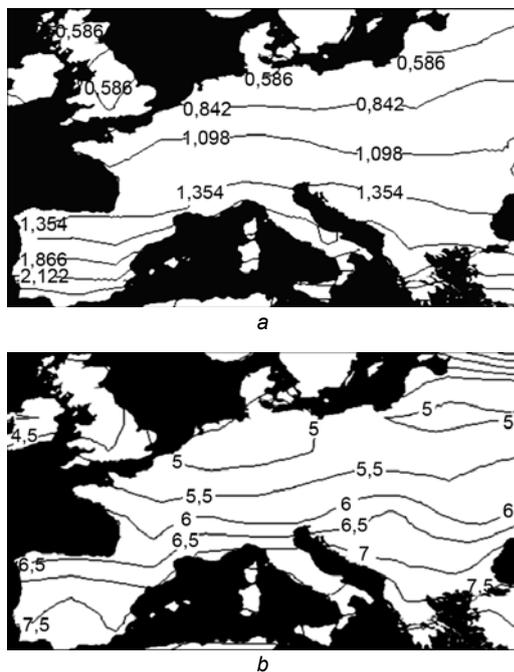
Центральная Германия выбрана для сопоставления ввиду относительной близости солнечно-климатических условий с Беларусью, как это следует из табл. 1. В качестве примера максимальной солнечной освещенности приведены аналогичные параметры для Кубы. Графики на рис. 5 построены с использованием базы данных NASA Langley Research Center, созданной в результате выполнения программы World Climate Research Program / Surface Radiation Budget (WCRP/SRB) [11, 12].

На рис. 6 и 7 представлены карты распределения светового потока и облачности центрально-европейского региона для зимнего и летнего сезонов. Как можно видеть, по параметрам облачности Беларусь находится даже в более выгодном положении, чем Германия, тем более Голландия и Великобритания, особенно в зимнее время. Еще одно преимущество – более низкая средняя температура воздуха, поскольку эффективность работы полупроводниковых СЭ повышается с понижением температуры. Например, специалисты Фотовольтаического Центра Сиднейского университета провели сравнительные испытани

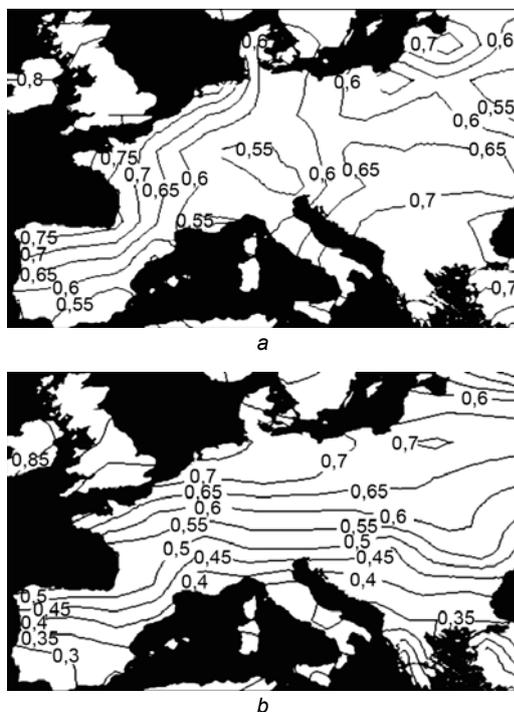
я кремниевых СЭ в Антарктиде на Южном полюсе [12]. Оказалось, что если для обычных условий эксплуатации (при 300 К) их эффективность составляла 23,5%, то при  $-33^{\circ}$  С (239 К) она повысилась до 25,9%, т.е. примерно на 10%. Соответственно, в условиях Беларуси при средней дневной температуре января  $-15^{\circ}$  С выигрыш в эффективности может достигать 6-7%.

Если бы из указанного выше количества солнечной энергии, приходящейся на долю Беларуси, удалось преобразовать в электричество всего 0,001%, то общая выработка электроэнергии составила бы  $\sim 3 \cdot 10^9$  кВт·ч ( $4 \cdot 10^5$  т.у.т.) за год, что соответствует  $\sim 350$  МВт установленной мощности. Для выработки такого количества электроэнергии общая площадь СМ (модуль СЭ, солнечный модуль) должна составлять порядка 23 км<sup>2</sup> при средней эффективности 10%. Этой энергии хватило бы для обеспечения около 1,75 млн человек, если предполагать требуемую величину энергообеспечения на мировом уровне 5 кВт·ч в сутки (0,2 кВт установленной мощности) в расчете на одного человека [13]. В качестве сравне-

ния можно привести такую цифру: для энергообеспечения США (700 ГВт) необходимо покрыть СМ примерно 10% территории штата Невада [14], размеры которого близки к размерам Беларуси.



**Рис. 6.** Интегральный среднесуточный (за месяц) поток энергии солнечного излучения в январе (а) и июле (б). Цифры на кривых соответствуют кВт·ч/м<sup>2</sup> за световой день  
**Fig. 6.** Integrated daily average flux of solar energy radiation (monthly) in January (a) and July (b). Numbers on the curves correspond to kW·h/m<sup>2</sup> in daylight time



**Рис. 7.** Относительная облачность в январе (а) и июле (б)  
**Fig. 7.** Relative cloudiness in January (a) and in July (b)

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

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

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

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

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

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

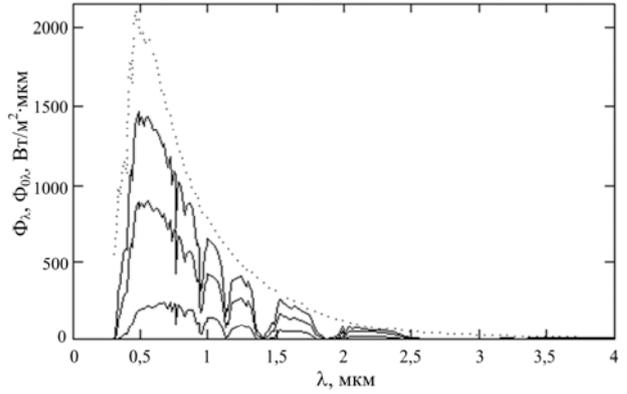
Каждая из компонент  $T_{r\lambda}$ ,  $T_{a\lambda}$ ,  $T_{w\lambda}$ ,  $T_{o\lambda}$ ,  $T_{u\lambda}$  характеризуется определенной зависимостью от длины волны излучения, времени года и суток, температуры, влажности воздуха, облачности и других характеристик атмосферы [17]. При численном моделировании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

литическим приближением для АМ является эмпирическая формула [18]:

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

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

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



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

**Fig. 8.** Calculated spectral distribution of the solar power  $\Phi_\lambda$  incident on a horizontal plane at astronomical midday in the central region of Belarus for the period of winter solstice, vernal equinox and summer solstice (upward solid curves, respectively) as compared to the initial solar spectrum  $\Phi_{0\lambda}$  for vernal equinox (broken curve)

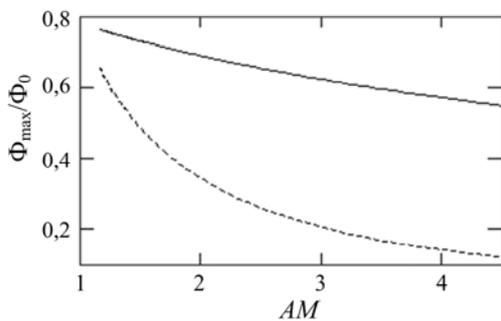
Таблица 2

Расчетные значения интегральных параметров солнечного потока для центральных районов Беларуси

Table 2

Calculated values of solar flow integral parameters for central region of Belarus

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



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

**Fig. 9.** Relationship between the integrated relative flux  $\Phi_{max}/\Phi_0$  and atmospheric mass AM in the central regions of Belarus. Broken line – horizontal plane, solid line – the plane perpendicular to the direction towards the Sun

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

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

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

#### Общая характеристика тенденции развития гелиоэнергетики

Согласно официальному мировому сценарию развития энергетики, составленному специалистами

корпорации «Shell», в 2050 г. 50% процентов энергии будет вырабатываться за счет НВИЭ, в том числе 10% – СЭ [19, 20].

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

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

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

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

Производство СМ в Японии составило в 1997 г. 42,5 МВт, более 78% которых предназначено для продажи внутри страны. Правительство Японии субсидировало системы для объединенных в сети домашних СМ общим количеством 16000 за 1994-1998 гг. [25].

Крупнейшая японская компания «KYOCERA» после запуска нового завода в феврале 1996 г. обеспечивает годовое производство свыше 13 МВт СМ [6, 26].

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

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

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

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

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

Экономические стимулы включают 10-летний беспроцентный заем без выплаты налогов в течение первых двух лет, а также с отменой выплат через 10 лет в том случае, если система будет все еще работать в соответствии с техническими условиями. Все это субсидирует программу на 30-40%. Дополнительным преимуществом программы является то, что такая финансовая поддержка доступна в дополнение к другим региональным и государственным программам субсидирования и займов, так что снижение стоимости для заказчика может даже в большей мере зависеть от доступной региональной поддержки фотовольтаических программ. Оценочная стоимость программы составляет 500 млн долларов США. С учетом новых инвестиций ожидается, что вложения в фотовольтаическую индустрию составят около 2 млн долларов США в расчете на мегаватт установленной мощности. Среди ведущих участников этой программы – один из лидеров мировой гелиоэнергетики компания «Siemens Solar», производящая СМ пиковой мощностью 600-2400 Вт, предназначенные для установки на крышах частных домов. Другой пример – «Solar-Fabrik GmbH» производит, начиная с 1997 г., СМ по технологии компании «AstroPower» (США) на основе монокристаллического кремния мощностью от 75 до 340 Вт с годовым объемом 5 МВт, что соответствует общей площади 50 тыс. м<sup>2</sup>. В конце прошлого столетия ее доля в производстве СМ в Германии достигла 25% [6, 23].

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

количестве около 200 тыс. шт./год с эквивалентной мощностью 10 МВт для размещения на зданиях, как частных, так и деловых [4, 6].

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

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

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

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

Производственные мировые мощности по выпуску гелиоэлектрических систем в 1997 г. оценивались на уровне 130 МВт, причем 23% мирового производства

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

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

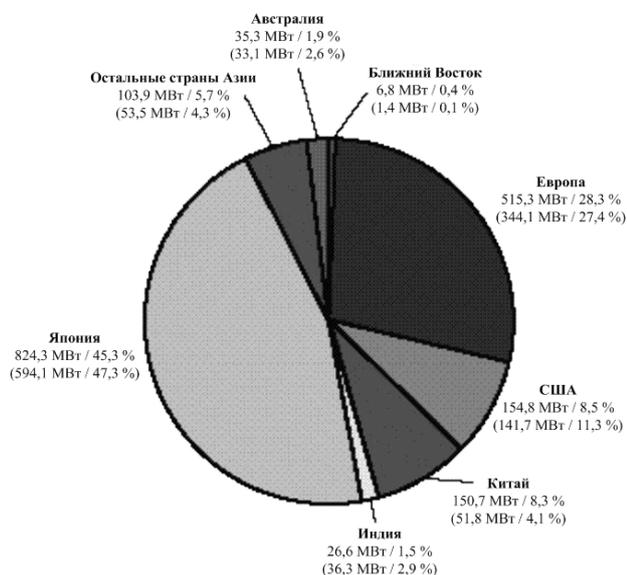


Рис. 10. Доли в производстве СМ крупнейшими странами-производителями в 2005 г. (по сравнению с 2004 г.) [33]  
Fig. 10. Proportions in the production of SMs by the major producing countries in 2005 as compared to 2004 [33]

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

С другой стороны, вследствие дефицита кремния встречаются модули, изготовленные из СЭ невысокого качества. Недостаток кремния солнечного каче-

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

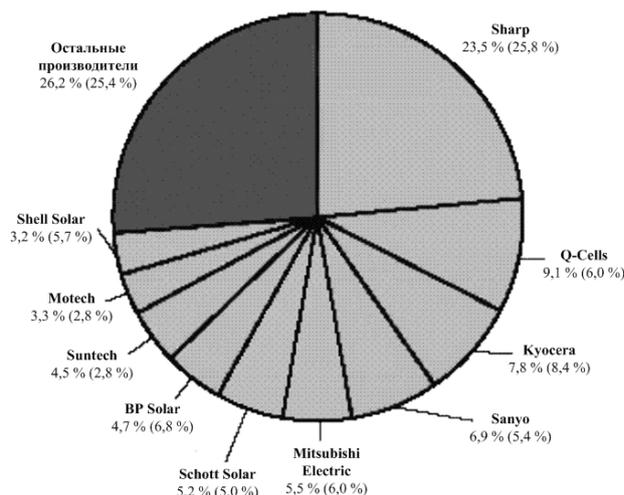


Рис. 11. Десять крупнейших компаний-производителей СМ в 2005 г. (по сравнению с 2004 г.) [33, 34]  
Fig. 11. Ten major producers of SMs in 2005 as compared to 2004 [33, 34]

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

## Преобразование солнечного света

### Природа и спектральный состав солнечного света

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

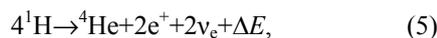
никель, кислород, азот, кремний, сера, магний, углерод, неон, кальций и хром [37].

Но эта звезда имеет одну уникальную особенность – это «наша звезда», и человечество обязано своим существованием этой «средней» по астрономическим понятиям звезде. Наше светило поставляет Земле мощность около  $2 \cdot 10^{17}$  Вт – такова «сила солнечного зайчика» диаметром 12,7 тыс. км, который постоянно освещает обращенную к Солнцу сторону нашей планеты. Интенсивность солнечного света на уровне моря в экваториальных широтах, когда Солнце в зените, составляет порядка  $1 \text{ кВт/м}^2$ . При разработке высокоэффективных методов преобразования солнечной энергии Солнце может обеспечить бурно растущие потребности человечества в энергии в течение многих лет [2, 3].



Рис. 12. Элементный состав Солнца [36]  
Fig. 12. Element composition of the Sun [36]

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



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

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

где  $c$  – скорость света.

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

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

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

Для Земли примерное расстояние до Солнца составляет 149,5 млн км, и средняя плотность энергии солнечного излучения на земной орбите равняется  $1370 \text{ Вт/м}^2$ . Эта величина называется солнечной постоянной ( $\Phi_0$ ) [39, 40].

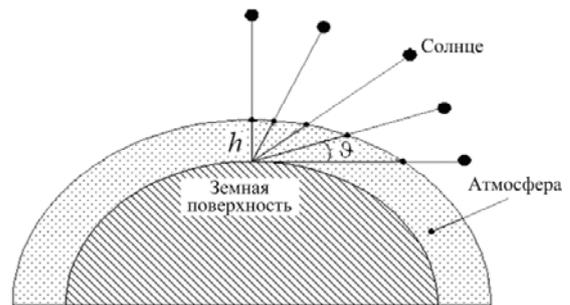


Рис. 13. Расстояние, проходимое в атмосфере солнечными лучами при различных положениях Солнца над горизонтом  
Fig. 13. Distance covered by solar beams in the atmosphere at different positions of the Sun over the horizon

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

$$AM = \frac{y}{y_0} \frac{1}{\sin \theta}, \quad (8)$$

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

Плотность светового потока у поверхности Земли задается следующей формулой:

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

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

Поток солнечной энергии на поверхности Земли зависит как от времени суток (высоты Солнца над

горизонтом), так и от погодных условий: если принять плотность потока солнечного излучения в безоблачный день за 100%, то при 20% облачности (20% поверхности неба закрыто облаками) плотность потока солнечного излучения уменьшается до 89%, при 40 – до 77, при 60 – до 64, при 80 – до 46, при сплошной облачности – до 20% [38].

Поскольку спектральный состав и плотность потока солнечного излучения существенно зависят от расстояния, проходимого солнечными лучами в атмосфере, плотности и состава атмосферы (рис. 8), существует необходимость стандартизации измерений параметров СЭ. В качестве единого стандарта для измерения параметров СЭ по рекомендации Комиссии Европейского сообщества и Международной электротехнической комиссии при ООН было принято условие использования значения атмосферной массы  $AM\ 1,5$  с  $\vartheta = 41,81^\circ$  (нормальное атмосферное давление) [39]. Для нее плотность потока солнечного излучения берется равной  $835\text{ Вт/м}^2$ , что примерно совпадает со средней интенсивностью излучения на Земле. Впоследствии было принято дополнительное решение, позволяющее проводить измерения параметров СЭ при спектре излучения, соответствующего  $AM\ 1,5$ , и интегральной плотности потока излучения  $1000\text{ Вт/м}^2$  [41, 42]. Спектр  $AM\ 0$  определяет работу СМ на космических аппаратах. Спектр  $AM\ 1$  соответствует солнечному излучению на поверхности Земли, когда Солнце стоит в зените; при этом полная мощность излучения составляет  $\sim 925\text{ Вт/м}^2$ . Спектр  $AM\ 2$  реализуется при угле  $\vartheta = 30^\circ$  (нормальное атмосферное давление). В этом случае полная мощность излучения равна  $691\text{ Вт/м}^2$  [43].

#### **Непрямое энергетическое преобразование солнечного света**

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

Практически вся земная энергетика ориентирована на использование солнечной энергии в ее различных проявлениях. Исключение составляют только атомные и геотермальные электростанции. Так, ветровая энергетика сориентирована на использование движущихся воздушных потоков, возникающих за счет неравномерного прогрева атмосферы. Гидроэлектростанции используют для своей работы круговорот воды в природе, невозможный без испарения,

осуществляемого Солнцем. И даже энергия приливов может использоваться только при условии жидкого состояния гидросферы. Распределение по мировому потреблению основных энергоресурсов представлено на рис. 14, из которого видно, что именно ископаемые топливные ресурсы составляют основу всей современной мировой энергетики [4, 44].



**Рис. 14.** Мировое потребление энергоресурсов  
**Fig. 14.** World consumption of the energy resources

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

#### **Теоретические аспекты фотовольтаики (прямое энергетическое преобразование солнечного света)**

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

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

коэффициент отражения

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

коэффициент поглощения

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

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

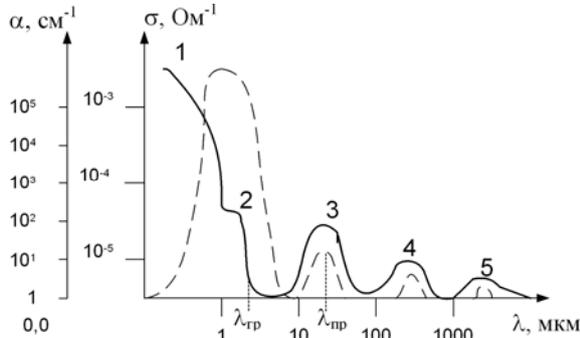
Показатель поглощения [39]  $\alpha$  равен значению обратного расстояния от поверхности, на котором

первоначальная мощность падающего излучения ослабляется в  $e$  раз. На глубине  $x$ :

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

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

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



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

**Fig. 15.** Spectral dependences of the semiconductor optical absorption (solid curve) and photoconductivity (broken curve): 1 – intrinsic absorption; 2 – indirect transitions involving photons and excitons; 3, 4 – impurity absorption; 5 – lattice absorption [45]

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

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

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

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

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

В области  $\lambda_{\text{тр}}$  могут наблюдаться не прямые переходы, при которых в поглощении участвуют фононы и экситоны (участок 2 на рис. 15). На величину  $\lambda_{\text{тр}}$  могут влиять также температура, внешние поля и степень легированности полупроводника примесями. С повышением концентрации примесей  $\lambda_{\text{тр}}$  уменьшается, что обусловлено заполнением энергетических уровней вблизи потолка валентной зоны или дна зоны проводимости. С увеличением температуры  $\lambda_{\text{тр}}$  увеличивается,

что обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны для большинства полупроводников. В электрическом поле  $\lambda_{\text{тр}}$  смещается в длинноволновую область (эффект Келдыша-Франца); в магнитном поле – в коротковолновую область (расщепление Ландау).

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

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

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

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

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

Эффективность поглощения света оценивается квантовым выходом полупроводника

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

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

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

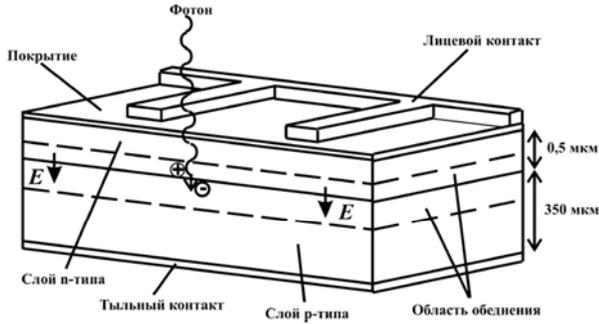


Рис. 16. Схема кремниевого монокристаллического СЭ  
 Fig. 16. Schematic diagram of a Si single crystal SC

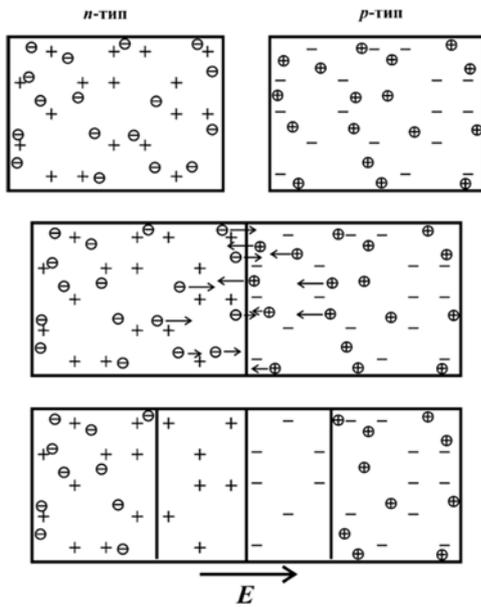


Рис. 17. Образование p-n-перехода  
 Fig. 17. Formation of p-n-junction

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

При контакте *p*- и *n*-областей (рис. 17) в них, вследствие градиента концентраций электронов и дырок, возникает диффузионный поток электронов из полупроводника *n*-типа в полупроводник *p*-типа и, наоборот, поток дырок из *p*- в *n*-полупроводник. Электроны, перешедшие из *n*-области в *p*-область, рекомбинируют с дырками вблизи границы раздела. Аналогично рекомбинируют дырки, перейдя из *p*-области в *n*-область. В результате вблизи *p-n*-перехода практически не остается свободных носителей заряда – по обе стороны от *p-n*-перехода образуется сформированный неподвижными ионами двойной заряженный слой (слой обеднения, или область пространственного заряда

(ОПЗ)). Электрическое поле ОПЗ противодействует процессу диффузии основных носителей заряда в обедненную область. Такое состояние является равновесным и при отсутствии внешних возмущений может существовать сколь угодно долго.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Эквивалентная схема и вольт-амперная характеристика СЭ. Через переход протекает дрейфовый фототок неравновесных неосновных носителей заряда (рис. 18). Неравновесные основные носители не могут преодолеть потенциальный барьер перехода и остаются в области генерации. В результате разделения оптически генерируемых носителей концентрации дырок в  $p$ -области и электронов в  $n$ -области повышаются, что приводит к компенсации объемного заряда неподвижных примесных ионов ОПЗ.

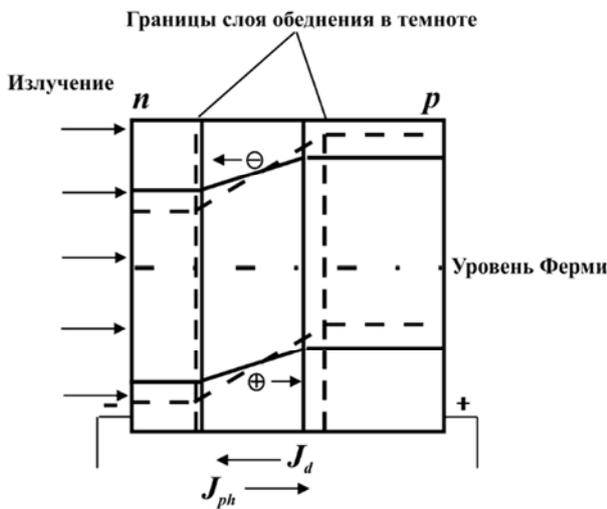


Рис. 18. Разделение электронов и дырок в  $p$ - $n$ -переходе (штриховкой указаны края энергетических зон в темноте) [46]  
 Fig. 18. Distribution of electrons and holes in  $p$ - $n$ -junction (hatch-band edges in the dark) [46]

Потенциальный барьер перехода уменьшается на величину фотоЭДС (напряжения холостого хода). Снижение потенциального барьера увеличивает ток диффузии основных носителей через переход, который направлен навстречу фототоку. В стационарном состоянии плотность тока диффузии  $J_{dif}$  равна плотности дрейфового тока, состоящей из плотности фототока  $J_{ph}$  и плотности теплового тока перехода  $J_0$ , то есть выполняется условие динамического равновесия:

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

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

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

тогда

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

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

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

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

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

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

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

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

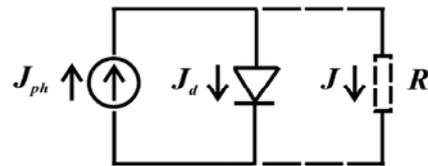


Рис. 19. Эквивалентная схема идеального СЭ:  $R$  – сопротивление нагрузки  
 Fig. 19. Equivalent circuit of the ideal SC:  $R$  – load resistance

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

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

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

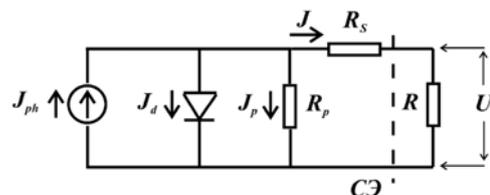


Рис. 20. Эквивалентная схема СЭ  
 Fig. 20. Equivalent circuit of a SC

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

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

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

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

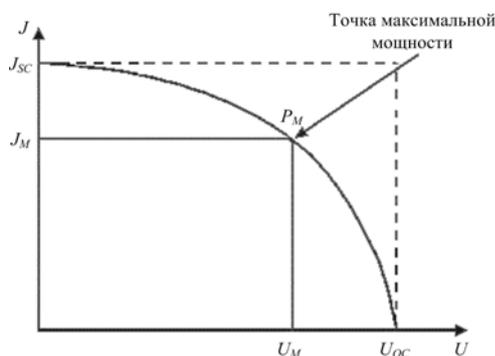


Рис. 21. Вольт-амперная характеристика СЭ  
Fig. 21. Voltage-current characteristic of a SC

**Основные параметры и характеристики СЭ.** Для описания СЭ применяется набор специальных параметров и характеристик, позволяющих сравнивать СЭ различного типа. К специальным характеристикам относят ВАХ и спектральную характеристику. К специальным параметрам относят КПД (эффективность),  $ff$  (фактор заполнения),  $U_{oc}$  (напряжение холостого хода),  $I_{sc}$  (ток короткого замыкания) или  $J_{sc}$  (плотность тока короткого замыкания).

ВАХ СЭ показывает зависимость выходного тока СЭ от напряжения на его выводах (рис. 21). При изменении спектрального состава и величины светового потока, падающего на СЭ, его ВАХ изменяется.

Поэтому для получения достоверных значений стремятся добиться стандартных условий измерения для всех тестируемых образцов, в том числе и заданного спектрального состава падающего света [38].

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

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

$$\eta = \frac{P_M}{P} = \frac{ffJ_{sc}U_{oc}}{P}, \quad (29)$$

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

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

где  $J_M$  и  $U_M$  – плотность тока и напряжение, соответствующие точке наибольшей мощности  $P_M$  (рис. 21). КПД СЭ показывает, какую часть энергии падающего на него света он может превратить в электричество. Различают КПД по активной площади поверхности

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

и КПД по общей площади поверхности

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

где  $P_{эл}$  – электрическая мощность, вырабатываемая СЭ,  $\Phi_0$  – плотность потока падающего на СЭ света,  $S_{акт}$  и  $S_{общ}$  – площади активной (доступной свету) и общей поверхности СЭ. Если не указан тип КПД СЭ, то, как правило, речь идет о  $\eta_{акт}$ .

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

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

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

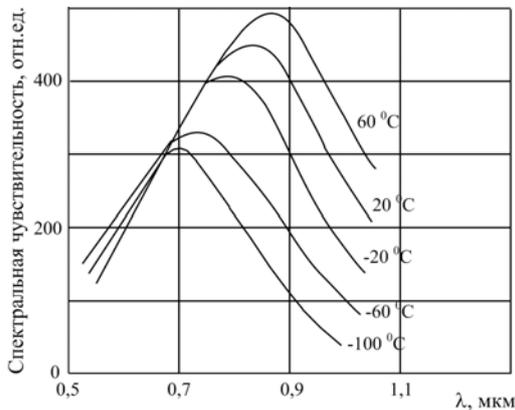
Как правило, указывается также площадь поверхности СЭ. Общая площадь иногда задается в виде  $S = a \times b$ , где  $a$  – длина;  $b$  – ширина СЭ, или в  $см^2$ . Для концентраторных элементов в обязательном порядке задается коэффициент сбора света (от нескольких до 100 и более солнц).

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

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

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

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

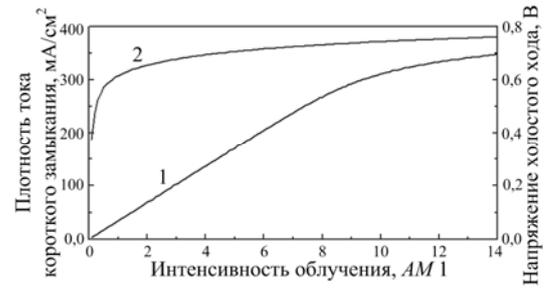


**Рис. 22.** Температурная зависимость спектральной чувствительности кремниевого СЭ [38]  
**Fig. 22.** Spectral sensitivity of a silicon SC as a function of temperature [38]

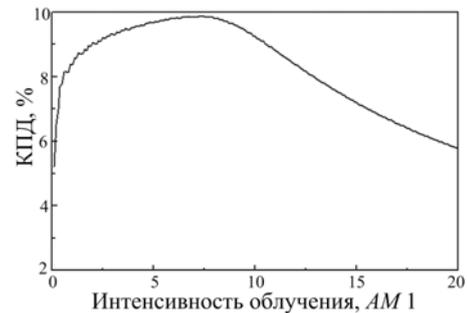
Существенное влияние на КПД СЭ оказывает также уровень освещенности. Широкое использование концентраторов излучения инициирует научные исследования в этом направлении. Если обратиться к уравнению (28), описывающему ВАХ СЭ, то можно в первом приближении представить зависимости  $J_{SC}$  и  $U_{OC}$ 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

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

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

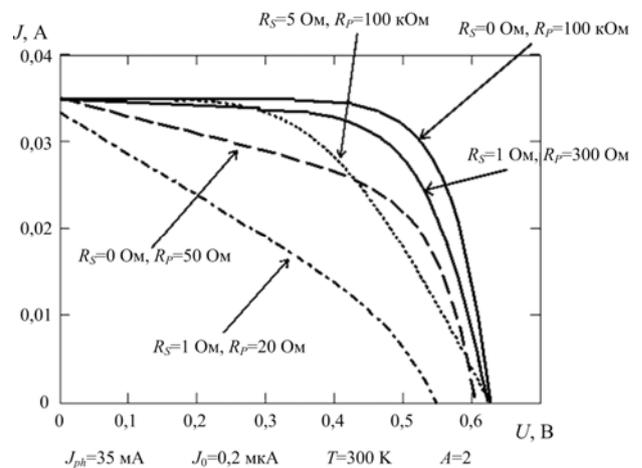


**Рис. 23.** Зависимости плотности тока короткого замыкания (1) и напряжения холостого хода (2) СЭ от интенсивности облучения  
**Fig. 23.** Short-circuit current density (1) and open-circuit voltage (2) of a SC as a function of illumination intensity



**Рис. 24.** Зависимость КПД СЭ от интенсивности облучения  
**Fig. 24.** SC efficiency as a function of illumination intensity

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



**Рис. 25.** Влияние последовательного и параллельного сопротивлений на ВАХ СЭ  
**Fig. 25.** Series and parallel voltage effects on the voltage-current characteristics of a SC

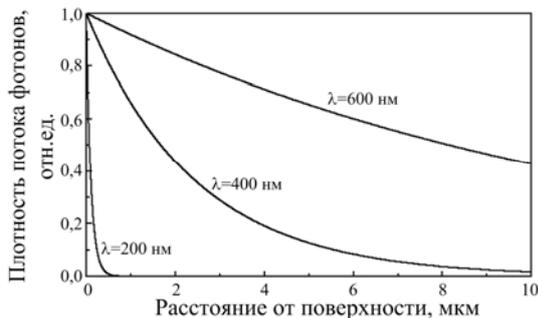
**Спектральная чувствительность СЭ.** СЭ преобразует энергию оптического излучения с конкретным спектральным составом – спектральным составом солнечного излучения – в электроэнергию. В связи с этим важной характеристикой СЭ является его спектральная чувствительность. Под спектральной чувствительностью СЭ понимают зависимость  $J_{SC}$  ( $J_{ph}$ ,  $U_{OC}$ ) от длины волны падающего монохроматического излучения, нормированную на единицу энергии падающего излучения данной длины волны.

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

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

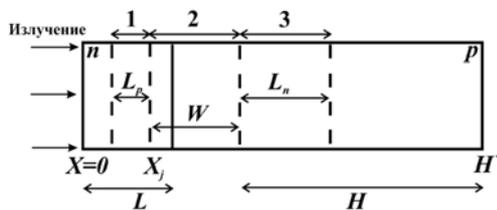
$$J_{ph} = J_p + J_n + J_{SCR}, \quad (34)$$

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



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

**Fig. 26.** Penetration of optical radiation in silicon at different wavelengths



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

**Fig. 27.** One-dimensional model for the simplest SC [39]:  $W$  – SCR width;  $L_n$  – electron diffusion length in  $p$ -region;  $L_p$  – hole diffusion length in  $n$ -region;  $X_j$  – SCR boundary in  $n$ -region;  $L$  – depth of  $p$ - $n$ -junction;  $H$  – quasi-neutral region thickness of  $p$ -base;  $H'$  – total thickness



**Рис. 28.** Профиль легирования резкого  $p$ - $n$ -перехода [39].

Штриховкой обозначена область обеднения

**Fig. 28.** Doping profile of an abrupt  $p$ - $n$ -junction [39]. Depletion region is dashed

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

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

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

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

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

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

Плотность тока электронов

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

где  $E$  – напряженность электростатического поля.

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

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

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

Согласно [39, 50] при граничных условиях

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

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

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

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

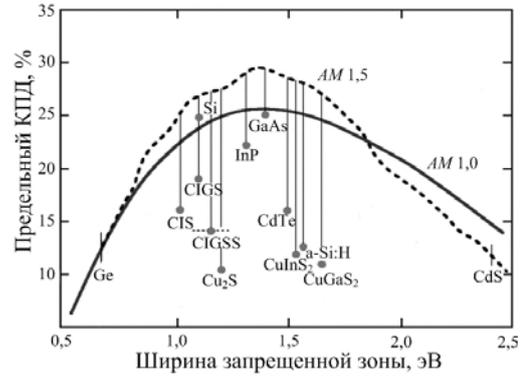
Аналогично [39]:

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

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

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

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



**Рис. 29.** Зависимость максимального КПД СЭ от ширины запрещенной зоны материала (25° С) [8]: CIS – CuInSe<sub>2</sub>, CIGS – Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CIGSS – Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>  
**Fig. 29.** Maximum efficiency of a SC as a function of the material bandgap (25° C) [8]: CIS – CuInSe<sub>2</sub>, CIGS – Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>, CIGSS – Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>

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

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

- почти идеальная для однопереходных СЭ ширина запрещенной зоны 1,43 эВ;
- высокая эффективность поглощения солнечного излучения – требуется слой толщиной всего несколько микрон;
- высокая радиационная стойкость, что, совместно с высокой эффективностью, делает этот материал чрезвычайно привлекательным для использования в космических аппаратах;
- относительная нечувствительность СЭ на основе GaAs к нагреву;
- характеристики сплавов GaAs с алюминием, мышьяком, фосфором или индием дополняют характеристики GaAs, что расширяет возможности при проектировании СЭ.

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

Поликристаллические тонкие пленки также весьма перспективны для солнечной энергетика. Чрезвычайно высока способность к поглощению оптического излучения у CuInSe<sub>2</sub> – 99% солнечного излучения поглощается в первом микроне этого материала ( $E_g = 1,0$  эВ). Наиболее распространенным материалом для изготовления окна СЭ на основе CuInSe<sub>2</sub> является CdS. Иногда для улучшения прозрачности окна в CdS добавляют цинк. В последние годы удалось расширить свойства CuInSe<sub>2</sub> путем создания твердого раствора Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>, в котором атомы индия частично замещены атомами галлия, а атомы селена – атомами серы. Если обратиться к рис. 29, то видно, что, варьируя соотношения In/Ga и S/Se, можно получать материалы в широком диапазоне значений  $E_g$ , т.е. возможно получение материала с идеальной  $E_g$ . Кроме того, варьирование соотношений In/Ga и S/Se по глубине поглощающего слоя позволяет создавать так называемые «тянущие поля», повышающие эффективность СЭ.

Теллурид кадмия [65] – еще один перспективный материал с почти идеальной  $E_g$  и очень высокой способностью к поглощению оптического излучения. Пленки CdTe достаточно дешевы в изготовлении. Кроме того, технологически несложно получать разнообразные сплавы CdTe с Zn, Hg и другими элементами для создания слоев с заданными свойствами. Подобно CuInSe<sub>2</sub>, наилучшие СЭ на основе CdTe включают гетеропереход с CdS в качестве оконного слоя. Оксид олова используется как прозрачный контакт и просветляющее покрытие. Серьезная проблема на пути применения CdTe – высокое сопротивление слоя p-CdTe, что приводит к большим внутренним потерям. Но она решена в p-i-n-структуре с гетеропереходом CdTe/ZnTe. Пленки CdTe обладают высокой подвижностью носителей заряда, а СЭ на их основе – высокими значениями КПД (от 10 до 16%).

#### Некоторые аспекты метрологии СЭ

Расчет параметров СЭ из световой ВАХ при фиксированных интенсивности облучения и температуре. Отметим, что параметры СЭ достаточно сильно зависят от уровня облучения и температуры [38, 43]. При этом некоторые методы определения параметров СЭ основаны на использовании нескольких ВАХ, полученных при различных интенсивно-

стях облучения [66-68]. Либо при экспериментальном определении параметров СЭ используются большие положительные и отрицательные электрические смещения, что находится вне рабочей области СЭ. И то и другое является недостатком ввиду токовой зависимости параметров СЭ [68]. Поэтому предпочтительнее определение параметров СЭ из единственной ВАХ.

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

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

Уравнение ВАХ СЭ (28) запишем в виде

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

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

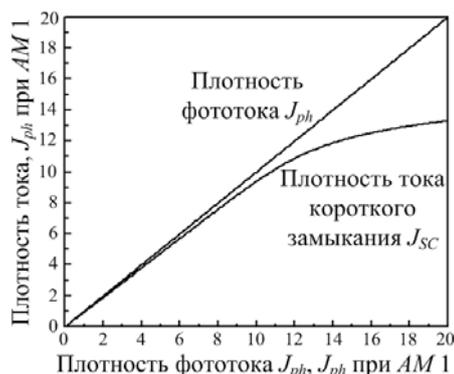


Рис. 30. Зависимость плотности тока короткого замыкания от плотности фототока [71]  
Fig. 30. Short-circuit current density as a function of the photocurrent density [71]

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

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

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

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

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

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

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

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

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

где введены следующие обозначения:

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

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

При этом предполагается, что

$$R_s/R_p \ll 1. \quad (54)$$

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

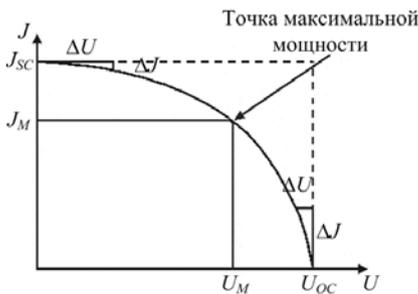


Рис. 31. Определение параметров СЭ из ВАХ  
Fig. 31. Parameters of a SC as determined from the voltage-current characteristic

Значение параметра  $A$  определяется из условия экстремума функции  $JU$ :

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

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

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

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

Согласно (52) и (53)

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

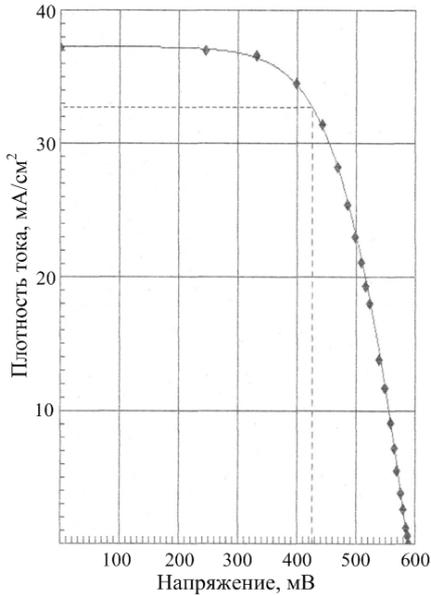
В обычных условиях измерений ВАХ величина  $U_{OC}$  в несколько раз превышает величину  $AkT/e$ . В этом случае

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

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

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

Метод был апробирован в ходе экспериментального изучения световых ВАХ СЭ производства ЗАО «Телеком-СТВ» (Россия) на основе монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости ( $\rho = 10$  Ом·см), имеющих глубину залегания  $n$ - $p$ -перехода  $\sim 0,3$ - $0,5$  мкм и сильно легированный  $n$ -слой. ВАХ образца, полученная в условиях освещения  $1$  кВт/м<sup>2</sup>, представлена на рис. 32. С помощью «MathCAD» был реализован алгоритм вычисления параметров СЭ по формулам (49)–(51) и (55). Получены следующие результаты:  $A = 1,9$ ,  $R_s = 1,7$  Ом,  $R_p = 1,2$  кОм,  $J_0 = 0,22$  мкА.



**Рис. 32.** Световая ВАХ СЭ на основе монокристаллического кремния  
**Fig. 32.** Voltage-current light characteristic of a SC based on single crystal silicon

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

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

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

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

Из (61) следует, что регистрация  $J_{ph}$  эквивалентна регистрации  $U_{OC}$ .

Интенсивность излучения в единичном спектральном интервале

$$I = I(\lambda) = Fh\nu = Fhc/\lambda. \quad (62)$$

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

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

где  $K = \frac{eAV_T R_p}{hc(J_0 R_p + AV_T)} = \text{const}$ . То есть при спек-

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

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

$$0 \leq x \leq x_p: \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{eN_A(x)}{\epsilon\epsilon_0}; \quad (64)$$

$$-x_n \leq x \leq 0: \frac{dE}{dx} = -\frac{d^2\Psi}{dx^2} = \frac{eN_D(x)}{\epsilon\epsilon_0}, \quad (65)$$

где  $\Psi$  – электростатический потенциал,  $x_n$  и  $x_p$  – границы ОПЗ в  $n$ - и  $p$ -областях соответственно,  $N_D(x)$  и  $N_A(x)$  – распределения некомпенсированных доноров и акцепторов соответственно,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала. Интегрируя с учетом граничных условий ( $E_n(-x_n) = 0$ ,  $E_p(x_p) = 0$ ) и закона сохранения заряда получаем выражения для величины ОПЗ в  $n$ - и  $p$ -областях соответственно (при этом полагая  $N_D(x) = \text{const}$  и  $N_A(x) = \text{const}$ ):

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

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

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

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

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

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

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

- методы косого и сферического шлифа [73]. Носят разрушающий характер, трудно применимы при малых глубинах залегания  $p$ - $n$ -перехода;
- расчет глубины залегания плавного  $p$ - $n$ -перехода по известному распределению легирующих

примесей [74]. Позволяет именно рассчитывать глубину залегания плавного  $p-n$ -перехода, но не экспериментально определять при наличии «неизвестного образца»;

- определение глубины залегания  $p-n$ -перехода в GaAs СЭ по максимуму спектральной чувствительности. Использовано предположение равенства диффузионных длин неосновных носителей заряда по обе стороны от  $p-n$ -перехода [75], что не применимо к стандартным кремниевым СЭ;

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

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

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

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

$$(x_j)'_w = 0 \rightarrow (J_p)'_w = 0; \quad (70)$$

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

Наложим следующие ограничения:

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

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

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

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

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

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

Отсюда получаем, что

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

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

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

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

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

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

получаем

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

Тогда плотность фототока

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

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

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

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

## Основные типы полупроводниковых СЭ

### Классификация

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

По интенсивности собирания света СЭ делят на единичные и концентраторные. Единичные СЭ не имеют специальных устройств для собирания света и

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

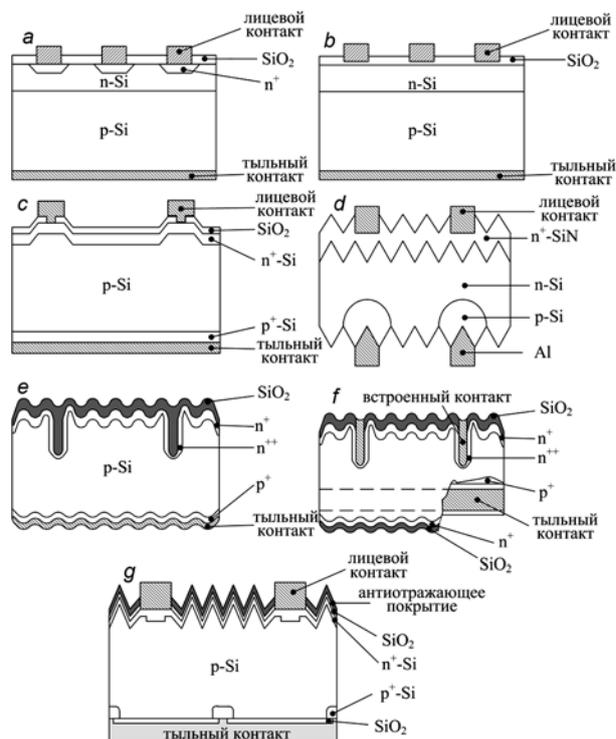
По кристаллическому составу поглощающего материала СЭ делятся на монокристаллические, мультикристаллические, поликристаллические, микрокристаллические, нанокристаллические. Монокристаллические представляют собой СЭ с поглотителем в виде полупроводникового кристалла. Мульти-, поли-, микро- и нанокристаллические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

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

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

### СЭ на основе кремния

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



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

**Fig. 33.** Different types of c-Si SCs: a – ordinary  $p-n$ -junction; b – metal-insulator- $n-p$ -structure (MINP); c – passivated emitter SC (PESC); d – bifacial SC; e – single-side buried contact structure (SSBS); f – double-sided buried contact structure (DSBS); g – structure with passivated-emitter and rear locally-diffused contact (PERL)

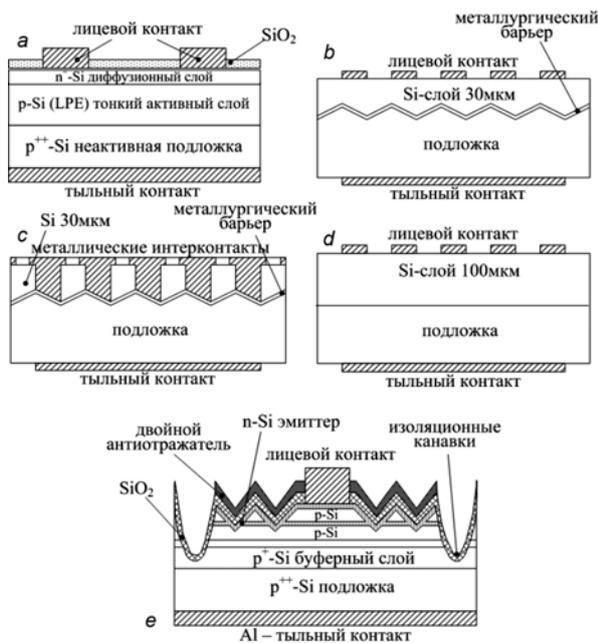
По состоянию на 2006 г. выпуском СЭ на основе с-Si занимался ряд фирм, среди которых «Siemens Solar», «Astropower», «Solec», «BP Solarex», «Sharp» – с общей мощностью производства 60 МВт при средней эффективности элементов до 22% (рекордная эффективность составляет 24,7%) и модулей 10-15% [83-86].

Основной недостаток с-Si-СЭ – большой расход дорогого высококачественного кремния, большая часть которого играет роль пассивной подложки. Следует также отметить, что техпроцессы производства с-Si-СЭ отработаны в рамках производства микроэлектронных устройств и поэтому достаточно сложно найти пути их улучшения. Кроме того, достаточно хорошо разработана теория фотовольтаических преобразований в монокристалле и на ее основе созданы компьютерные программы оптимизации параметров с-Si-СЭ [61]. Основной путь оптимизации с-Si-СЭ – удешевление исходного сырья. Для уменьшения себестоимости кремниевых СЭ исследуется возможность использования в качестве поглотителя поли- и мультикристаллического Si. СЭ на основе поли- и

мультикристаллического Si более дешевы, однако менее эффективны. Такие СЭ могут быть получены методами направленного затвердевания, выращивания с пленочной подпиткой при краевом ограничении роста (EFG), протягивания через расплав (RAD) и множеством других [61, 81].

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

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



**Рис. 34.** Структура основных типов тонкопленочных кремниевых СЭ: а – СЭ с пассивированным эмиттером и микроканавками; б – СЭ на пленочном ТМ кремнии; в – межконтактный СЭ на пленочном ТМ кремнии; д – СЭ на тонкопленочном ТМ кремнии; е – тонкопленочный многослойный СЭ с опрокинуто пирамидальной поверхностью и пассивированным эмиттером  
**Fig. 34.** Structure of the main-type silicon thin-film SC: а – SC with passivated-emitter and microgrooves; б – SC based on TM thin-film silicon; в – intercontact SC on TM thin-film silicon; д – SC on TM thin-film silicon; е – thin-film multilayer SC with the overturned pyramidal surface and passivated-emitter

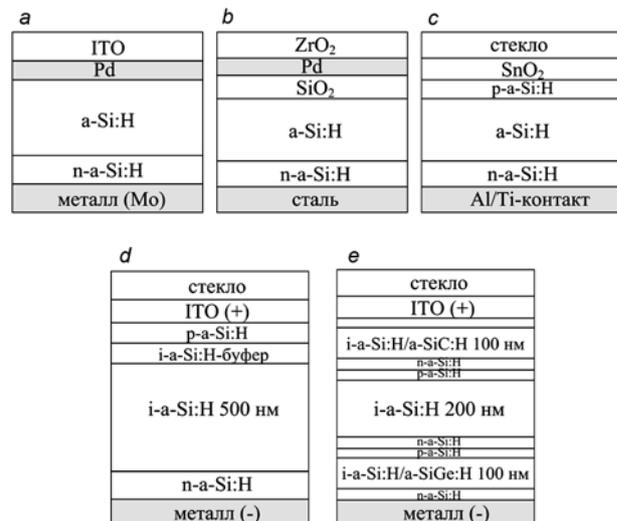
С целью лучшего использования материала активно разрабатываются СЭ с поглотителем на основе тонкопленочного кремния (tf-Si-СЭ), наносимого методом CVD (химическое осаждение из газовой

фазы) на подложки различных типов (кремний, сталь, SiO<sub>2</sub> и другие). Однако в силу малого коэффициента поглощения Si пленки должны иметь значительную толщину (до 50 мкм). При этом уменьшение толщины поглощающей пленки отражается на КПД СЭ [61, 63]. Существует несколько типов конструкции для СЭ на основе тонкопленочного кремния, основные из них представлены на рис. 34.

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

*Тонкопленочные СЭ на основе аморфного кремния.* Оптимальным аморфным материалом для использования в качестве поглотителя является a-Si (аморфный кремний). Аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) является основой аморфных СЭ. Иногда помимо водорода используются также добавки германия (a-SiGe:H). В качестве рабочего перехода для a-Si СЭ могут использоваться: барьер Шоттки, МОП-структура, p-i-n-структура. На рис. 35 показаны различные варианты конструкции таких СЭ.

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



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

**Fig. 35.** SC based on amorphous silicon: а – Shottky barrier; б – MUS-structure; в – p-i-n-structure; д – p-i-n-structure with a buffer layer (single-junction cell); е – triple-junction cell (series-connection 3 p-i-n-structures)

## Солнечные элементы на основе кремния [83-86]

## Silicon based solar cells [83-86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Дата	Производитель
c-Si	4,00	709	40,9	82,7	24,0	9/94	UNSW
c-Si	45,7	694	39,4	78,1	21,6	4/94	UNSW
c-Si	22,1	702	41,6	80,3	23,4	5/96	UNSW
mc-Si	1,00	636	36,5	80,4	18,6	12/91	Georgia Tech.
mc-Si	100	610	36,4	77,7	17,2	3/93	Sharp
tf-Si	240	582	27,4	76,5	12,2	3/95	Astro Power
tf-Si	4,04	699	37,9	81,1	21,1	8/95	UNSW
a-Si:H	1,06	864	16,66	71,7	10,3	10/90	Chronar
a-Si:H	0,99	886	17,46	70,4	10,9	9/89	Glass tech.
a-Si:H	1,00	887	19,4	74,1	12,7	4/92	Sanyo
a-Si:H	1,08	879	18,8	70,1	11,5	4/87	Solarex
ITO/c-Si/a-Si	1,0	644	39,4	79,0	20,0	9/94	Sanyo
a-Si:H	1,0	891	19,13	70,0	12,0	9/94	Solarex
p-a-Si:H	1,0	923	18,4	72,5	12,3	9/94	Fuji-Elect.
a-Si/a-Si/a-SiGe		2320	7,3	73,0	12,4	9/94	Sumitomo
a-Si:H	1,0	887	19,4	74,1	12,7	9/94	Sanyo
a-C/a-SiML/a-SiC/a-Si	1,0	936	19,6	71,8	13,2	9/94	Mutsui-Toatsu
a-C/a-Si/a-SiC/a-Si	1,0	909	19,8	73,3	13,2	9/94	Mutsui-Toatsu
ITO/a-Si:H/a-SiGe:H	0,28	1621	11,72	65,8	12,5	1/92	USSC/Cannon
a-Si/c-Si	0,03	1480	16,2	63,0	15,0	9/94	Osaka Univ.
a-SiC/a-Si	1,0	1750	8,16	71,2	10,2	9/94	Solarex
a-Si/a-Si	1,0	1800	9,03	74,1	12,0	9/94	Fuji
a-SiC/a-SiGe/a-SiGe	1,0	2290	7,9	68,5	12,4	9/94	Sharp
a-Si/a-Si/a-SiGe	1,0	2550	7,66	70,1	13,7	9/94	ECD/Sovonics
p-a-SiO:H/a-Si:H/n-a-Si:H	1,0	899	18,8	74,0	12,5	9/94	Fuji-Elect.
ITO/a-Si:H/-Si:H/a-SiGe	0,27	2541	6,96	70	12,4	2/88	ECD
a-Si:H/a-Si:H/a-SiGe:H	1,00	2289	7,9	68,5	12,4	12/92	Sharp
a-Si/CuInSe <sub>2</sub>	–	871 432	16,4 17,4	72,0 68,0	10,3 5,3	9/94	ARCO
a-Si/mc-Si	–	917 575	10,4 30,2	76,0 79,2	7,25 13,75	9/94	Osaka Univ.

Основная технология производства a-Si-CЭ – плазменно-поддерживаемое осаждение химических паров из кремний- и германийсодержащих смесей (SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, GeH<sub>4</sub>).

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

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

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

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

### СЭ на основе соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>

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

Поглощающие слои A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> обычно выращивают химическим осаждением металлоорганических паров (MOCVD), обеспечивающим хорошую управляемость и воспроизводимость для производства высокоэффективных СЭ большой площади. Предпринимаются попытки нанесения пленок A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> методом эпитаксии молекулярных пучков (МВЕ) [80, 81]. Как правило, наращивание идет на

GaAs подложку (или подложку из GaAs). Для оптимизации параметров СЭ используется широкий спектр соединений A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> в различных комбинациях, но наиболее часто используются GaAs и InP. В нанесенные пленки возможно введение примесей других III-валентных металлов.

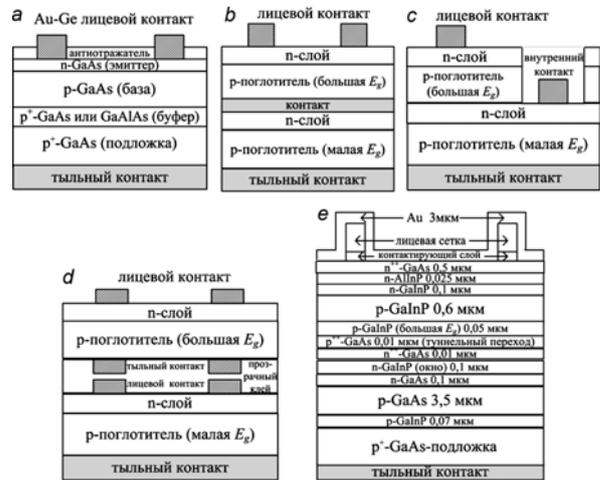


Рис. 36. Типы конструкций СЭ на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-полупроводников: а – с одним p-n-переходом; б – двухпереходный с двумя выводами; в – двухпереходный с тремя выводами; д – двухпереходный с четырьмя выводами; е – гетерогенный с GaAs/GaInP-переходом

Fig. 36. SC designs based on A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> semiconductors: а – one p-n-junction; б – double-junction two-terminal; в – double-junction three-terminal; д – double-junction four-terminal; е – heterogeneous with GaAs/GaInP-junction

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

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

Солнечные элементы на основе A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-полупроводников [83-86]

Table 4

A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> semiconductors based solar cells [83-86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Дата	Производитель	Комментарии
GaAlAs-GaAs	4,003	1035	27,57	85,3	24,3	3/89	Stanford Univ.	
GaAs	4,00	1011	27,55	83,8	23,3	11/89	Sun Power	
GaAlAs-GaAs	3,91	1022	28,17	87,1	25,1	3/90	Kopin	
GaAs	16,00	4034	6,55	79,6	21,0	4/90	Kopin	
GaAs	0,25	1018	27,56	84,7	23,8	3/89	Spire/Purdue Univ.	MBE
GaAlAs-GaAs	0,25	1029	27,89	86,4	24,8	3/89	Spire	
InP	4,02	878	29,29	85,4	21,9	4/90	Spire	
GaAs-Ge	0,25	1190	23,8	84,9	24,1	11/88	Spire	
GaAs	16,14	1035	26,9	85,4	24,2	4/92	Spire	
GaAlAs/GaAs	0,5	2403	13,96	83,4	17,6	3/89	Varian	
GaAs	1000	531	13,78	83	11,3	3/89	Varian	2 вывода
GaAlAs-InP/InAs	4,00	1045	27,6	84,5	24,4	3/89	Varian	
GaAlAs-InP/InAs	0,31	876	28,7	82,9	20,9	8/90	Varian	
GaNp/GaAs	0,25	2385	13,99	88,5	29,5	6/93	NREL	
GaNp-GaAs	0,25	1049	28,5	84,4	25,3	12/89	NREL	
GaNp/GaAs	4,00	2488	14,22	85,6	30,3	4/96	Japan Energy	
GaAs	0,25	1154	4988	86,4	27,6	5/91	Spire	180 солнц
GaAs/Si	0,250	1065	5911	80,2	21,3	5/91	Spire	237 солнц
InP	0,0746	959	1059	87,3	24,3	1/91	NREL	52 солнц
GaInAsP 1,15 эВ	0,0746	899	6343	82,5	27,5	2/91	NREL	100 солнц
GaNp/GaAs	0,103	2663	2320	86,9	30,2	12/94	NREL	100 солнц
GaAs GaInAsP	0,0511 0,0534	1096 626	990,3 556,7	83,5 80,7	23,7 7,1	10/90	NREL	39,5 солнц
InP GaInAs 0,75 эВ	0,0634 0,0662	973 445	1414 1312	83,8 75,7	22,9 8,9	8/90	NREL	50 солнц

### Тонкопленочные CdTe-СЭ

Исследование CdTe с позиций его дальнейшего использования в фотовольтаике началось с 60-х годов XX-го века. Обладая  $E_g=1,5$  эВ и достаточно высоким коэффициентом оптического поглощения, CdTe может быть использован в виде тонких пленок, достаточных для интенсивного поглощения солнечного излучения [55, 57, 80, 81]. Среди различных типов СЭ на основе CdTe исследовались приборы с гомогенным переходом, барьером

Шоттки, а также гетеропереходы в сочетании с  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , CdS и ИТО (прозрачным проводящим оксидом – смесь оксидов индия и олова). Наилучшими с точки зрения дальнейшего использования и усовершенствования оказались СЭ  $n\text{-CdS}/p\text{-CdTe}$  (рис. 37) [81].

CdS и CdTe могут наноситься в ходе различных техпроцессов, что открывает широкие возможности для оптимизации и удешевления СЭ. Среди методов нанесения CdTe наиболее обе-

шаюци вакуумная сублимация (CSS), методы химического осаждения (CD), напыление (sputtering), электроосаждение (ED), осаждение в химической ванне (CBD), RF-напыление.



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

Fig. 37. Structure of thin-film CdTe SCs with CdS/CdTe heterojunction

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

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

Таблица 5

Солнечные элементы на основе CdTe [83-86]

Table 5

CdTe based solar cells [83-86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{\text{OC}}, \text{мВ}$	$J_{\text{SC}}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
ss/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au	0,191	790	20,10	69,4	11,0	IEC
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0,824	840	20,66	74,0	12,8	NREL
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0,313	783	24,98	62,7	12,3	Photon Energy
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0,3	788	26,18	61,4	12,7	Photon Energy
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/HgTeGa	1,022	736	21,9	65,7	10,6	SMU
MgF <sub>2</sub> /ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/C/Ag	1,047	843	25,09	74,5	15,8	Univ. South Florida
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Ni	1,068	767	20,93	69,6	11,2	AMETEX
ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	0,08	745	22,1	66,0	10,9	Georgia Tech.
MgF <sub>2</sub> /ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe	1,115	828	20,9	74,6	12,9	Solar Cells Inc.
Ss/SnO <sub>2</sub> /CdS/CdTe/Cu/Au	0,114	815	17,61	72,8	10,4	Univ. Toledo
CdTe		807			12,7	BP Solar

CdTe-CЭ достаточно перспективны, имеют широкие возможности для усовершенствования и оптимизации технологии производства и, следовательно, для снижения себестоимости [87–89]. Это выгодно отличает их от СЭ на основе a-Si, c-Si и A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>-полупроводников. Однако в производстве CdTe СЭ задействованы Cd и Te, являющиеся токсичными элементами, что затрудняет внедрение CdTe-CЭ. В будущем мировое сообщество планирует отказаться от использования Cd в промышленности. Поэтому при выборе CdTe в качестве поглощающего материала возникает проблема утилизации отработавших СЭ. Последнее приводит к увеличению себестоимости CdTe-CЭ [89].

#### СЭ на основе многокомпонентных соединений со структурой халькопирита

Многокомпонентные полупроводниковые соединения со структурой халькопирита (в особенности CuInSe<sub>2</sub>) вызывают особый интерес с точки зрения их использования в качестве поглощающего слоя в СЭ [3, 11, 52, 58, 59, 62, 80, 81, 90-102]. Это обусловлено следующими причинами:

- $E_g$  твердых растворов Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> изменяется от 1,0 до 2,4 эВ [103, 104] и может быть согласована с оптимальным значением 1,2-1,6 эВ (рис. 29);

- высокие значения показателя поглощения света ( $3 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ ) в сопоставлении с извест-

ными полупроводниками, поэтому толщина СЭ может составлять 3-5 мкм [92, 93];

- пленки  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  могут быть получены различными методами на промышленном технологическом оборудовании, при этом сравнительно просто могут быть сформированы СЭ с КПД 14-17% [83-86];

- высокая стабильность характеристик. После непрерывной работы в течение  $7 \cdot 10^4$  часов при освещении имитатором солнечного излучения и температуре  $60^\circ \text{C}$  ни один из параметров негерметизированных элементов не ухудшился. Кроме того, радиационная стойкость  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  в 50 раз больше, чем у монокристаллического кремния и GaAs [92-93];

- низкая материалозатратность. На производство батареи мощностью 1,0 кВт требуется ~80 г  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . При производстве ~60 МВт/год ожидается себестоимость модуля 0,65-0,8 доллара США/Вт [97].

Конструкции некоторых типов  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -СЭ представлены на рис. 38 [81, 93].



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

**Fig. 38.** Structure of SC based on three-component copper compounds: а – with CdS optical window and antireflector; б – with ZnO optical window and antireflector; в – with transparent facial electrode

Существует множество методов нанесения поглощающих пленок  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) для СЭ, каждый из которых имеет свои преимущества и свои недостатки. Среди них – соиспарение из нескольких источников, селенизация (термическая обработка в парах Se) Cu-In пленок, электроосаждение, осаждение из физических и химических паров. Наилучшие результаты показывают СЭ с поглотителями, полученными соиспарением элементов соединения и селенизацией Cu-In пленок. Ключевой проблемой синтеза пленок CIS является контроль соотношения Cu/In, так как даже незначительное отклонение состава от стехиометрии может привести к значительному изменению параметров и характеристик СЭ.

По состоянию на 2005 г. разработки в области  $\text{CuInSe}_2$ -СЭ вели фирмы «Siemens Solar», «Energy PV», «Global Solar/ITN», «Unysolar» и другие. Средний КПД экспериментальных СЭ составил 17% для  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (при рекордной эффективности 19,2%), СМ – 12% [83-86]. Рекордная эффективность достигается исключительно на СЭ малой площади (менее  $1,0 \text{ см}^2$ ).

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

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

Таблица 6

Солнечные элементы на основе  $\text{CuInSe}_2$  и родственных полупроводников [83-86]

Table 6

$\text{CuInSe}_2$  and similar semiconductors based solar cells [83-86]

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{ см}^2$	$U_{OC}, \text{ мВ}$	$J_{SC}, \text{ мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
ZnO/CdS/CuInSe <sub>2</sub>	0,192	539	33,7	73,6	13,4	Siemens Solar
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe <sub>2</sub> /Mo	1,003	604	34,3	67,9	14,1	Boeing
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe <sub>2</sub> /Mo	0,99	483	35,6	66,7	11,5	ISET
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0,41	674	34,0	77,3	17,7	NREL
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	1,03	678	32,0	75,8	16,4	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	0,48	655	-	-	17,6	Matsushit
CuGaSe <sub>2</sub>	0,38	870	-	-	9,3	IPE
ZnO/(Cd,Zn)S/CuInSe <sub>2</sub>	69	690	-	68,0	12,7	Siemens Solar

Продолжение табл. 6

Структура	$S_{\text{общ}}, \text{см}^2$	$U_{OC}, \text{мВ}$	$J_{SC}, \text{мА/см}^2$	$ff, \%$	КПД, %	Производитель
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/CuInSe <sub>2</sub> /Mo/ss	0,35	519	41,2	75	16,1	RIT/IM/IPE (KTH)
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0,40	660	31,5	78,7	16,4	NREL
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	-	558	41,0	71	16,2	Siemens Solar
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0,25	715	23,7	71	12,0	IPE
CuInSe <sub>2</sub> /CuGaSe <sub>2</sub>	-	573	32,8	70,8	13,3	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	0,164	600	33,8	73,3	14,9	DEEE
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/CuInSe <sub>2</sub> /Mo/ss	-	515	41,2	73	15,4	IPE/KTH
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0,33	641	35,8	73	16,9	IPE/KTH
MgF <sub>2</sub> /ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo	0,25	641	31,1	76	15,4	IPE
ZnO/(Zn,Cd)S/CuGaSe <sub>2</sub>	-	756	13,7	60	6,2	IPE
ZnO/CdS/CuInSe <sub>2</sub>	-	493	38,7	72	13,7	IPE
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	-	589	35,6	75	15,8	IPE
CuInS <sub>2</sub>	-	705	23,3	72	11,8	IPE
CuInSe <sub>2</sub>	-	613	33,6	72,5	14,9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo/ss	-	575	32,3	75	13,9	KTH
CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /Mo/Al+NaF	-	582	32,7	75	14,3	KTH
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CdS/CuIn(S,Se) <sub>2</sub>	0,485	560	30,0	48,5	8,15	DEEE
MgF <sub>2</sub> /CdS/Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>		620	32,5	77	15,5	IPE
Cu(In,Ga)(S,Se) <sub>2</sub>		688	29,8	74,1	15,2	IPE
Cu(In <sub>0,76</sub> Ga <sub>0,24</sub> )(S <sub>0,29</sub> Se <sub>0,71</sub> ) <sub>2</sub>		701	27,4	73	14,0	IPE
Cu(In <sub>0,7</sub> Ga <sub>0,3</sub> )Se <sub>2</sub>		688	29,8	74,1	15,2	IPE
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub>	0,125	679	35,07	77,7	19,2	NREL
Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> /CdS		620	32,5	77	15,5	IPE
Cu(In <sub>0,75</sub> Ga <sub>0,25</sub> )Se <sub>2</sub>		645	29,8	74,1	14,3	IPE
CuGaSe <sub>2</sub>		780	14,2	54	5,5	IPE

Примечание: ss – нержавеющая сталь.

### Солнечные элементы на основе CuInSe<sub>2</sub> и родственных материалов

#### Подложка

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

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

Лучшие СЭ на основе CIS и  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  получают на подложках из натрийсодержащего стекла, хорошие характеристики имеют также СЭ на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -подложках и на подложках из боросиликатного стекла (например, марки Corning Glass 7059) [93]. Влияние на КПД СЭ со стороны подложки оказывают примеси щелочных металлов, содержащихся в стекле, особенно натрия [80, 81, 93]. При создании СЭ происходит диффузия Na в область тыльного контакта и светопоглощающую пленку. Контроль содержания Na в стекле и его диффузии в процессе различных технологических операций практически неосуществим, поэтому, как правило, трудно добиться хорошей воспроизводимости характеристик СЭ. Однако установлено [93, 106, 107], что примеси Na в определенных концентрациях повышают общий КПД СЭ.

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

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

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

- в силу своей аморфности не влияет на результаты рентгеновских исследований;
- прозрачно в видимой области спектра, что позволяет проводить оптические измерения.

Таблица 7

Эффективность  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  солнечных элементов на различных материалах подложки [107]

Table 7

Efficiency of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells on various substrate materials [107]

Материал подложки	КПД, %
Al	10,3
Al на Na-код. стекле	9,2
$\text{SiO}_2$ на Na-код. стекле	10,9
Al+30 Å NaF	12,5
Al+200 Å NaF	15,5
Al+400 Å NaF	15,2
Na-код. стекло	14,7
Na-код. стекло +30 Å NaF	14,5

Вместо стекла в качестве подложки СЭ возможно применение ряда различных материалов, таких как кремний, германий, оксиды титана, магния, бериллия, алюминия, фарфор, стеклокерамика, титановая керамика и другие [13, 39, 108, 109]. Хорошей заменой может служить металлическая фольга с изолирующим покрытием (например, анодированный алюминий). Металлическая подложка, являясь достаточно прочным и пластичным материалом, обладает малой толщиной (массой), состоит из химически однородного материала, не содержащего неконтролируемых примесей щелочных металлов. Кроме того, возможно направленное введение примесей щелочных металлов при нанесении как тыльного контакта, так и поглощающего слоя для подбора их оптимальной концентрации и повышения КПД СЭ на основе пленок  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  (табл. 7).

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

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

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

### Тыльный контакт

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

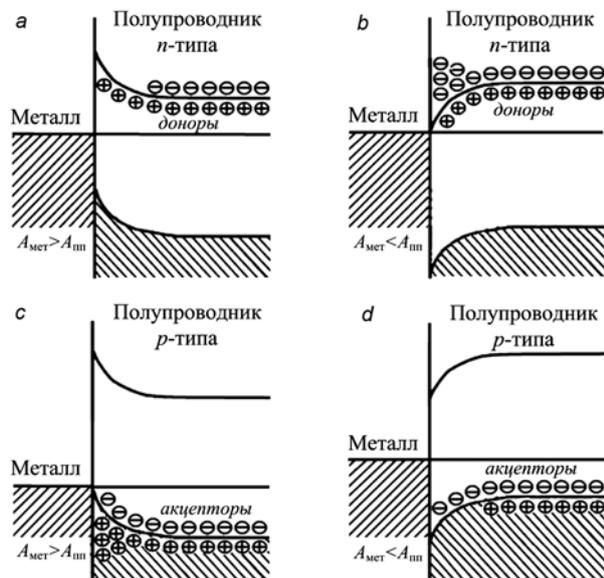
- возможность омического контакта с полупроводником  $p$ -типа проводимости, для чего необходимо выполнение [108]:

$$A_{мет} > A_{пн}, \quad (82)$$

где  $A_{пн}$  – работа выхода полупроводника;  $A_{мет}$  – работа выхода металла (рис. 39);

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

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



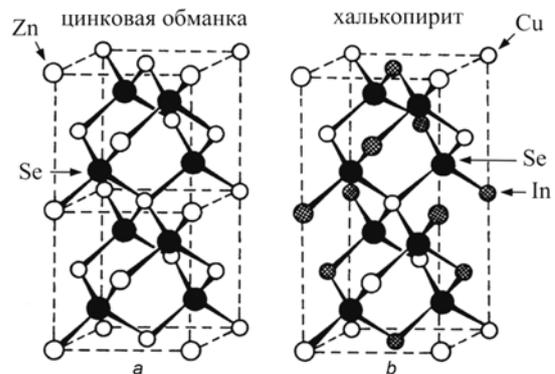
**Рис. 39.** Энергетические диаграммы контакта металла с полупроводником: а – выпрямляющий контакт металл–полупроводник  $n$ -типа; б – омический контакт металл–полупроводник  $n$ -типа; в – омический контакт металл–полупроводник  $p$ -типа; д – выпрямляющий контакт металл–полупроводник  $p$ -типа

**Fig. 39.** Energy diagrams for the metal-semiconductor contact: а – rectifying metal-semiconductor contact –  $n$ -type semiconductor; б – ohmic metal-semiconductor contact –  $n$ -type semiconductor; в – ohmic metal-semiconductor contact –  $p$ -type semiconductor; д – rectifying metal-semiconductor contact –  $p$ -type semiconductor

### Поглощающий слой

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

Элементарную ячейку полупроводниковых соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  можно представить как удвоенную по высоте элементарную ячейку сфалерита (цинковая обманка) [103, 104]. Она содержит восемь атомов, т.е. две формульные единицы. Как и в решетке сфалерита, атомы металлов (2 атома I группы и 2 атома III группы) образуют правильный тетраэдр, в центре которого находится атом халькогена (рис. 40).



**Рис. 40.** Структура сфалерита (а) и халькопирита (b)  
**Fig. 40.** Sphalerite (a) and chalcopyrite (b) structures

Кристаллическая структура халькопирита относится к пространственной группе  $D_{2d}^{12}(1\bar{4}2d)$  и является сверхрешеткой структуры сфалерита. Разупорядочение атомов I и III групп в катyonных подрешетках тройных полупроводников приводит к изменению сингонии с тетрагональной на кубическую и, соответственно, к повышению категории симметрии со средней на высшую. Соединения  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  по сравнению с  $A^{II} B^{VI}$  обладают структурными особенностями [103, 104]:

- структура халькопирита содержит две катyonные подрешетки, что приводит к различным длинам химических связей между атомами металлов (A и B), с одной стороны, и атомами халькогена, с другой, т.е.  $l_{AC} - l_{BC}$ ;

- в идеальной тетрагональной ячейке халькопирита осевое отношение  $c/a = 2,0$ . Однако из-за различия размеров двух типов катионов в кристалле возникают два типа анионных тетраэдров, центрированных катионами большего и меньшего размеров. В результате кристаллическая решетка приобретает тетрагональное искажение, определяемое параметром  $\delta = (1 - c/2a) \cdot 100\%$ ;

• анионы VI группы в решетке халькопирита смещаются из идеальных положений в тетраэдре (1/4, 1/4, 1/8), характерных для решетки сфалерита, на величину  $\sigma_x = (4x - 1) \cdot 100$ , где  $x$  – позиция аниона.

В решетке халькопирита атомы элементов размещены в следующих позициях:

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

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

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

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

Ввиду того, что атомы III группы имеют искаженное тетраэдрическое окружение анионов, предполагая идеальность тетраэдров III-VI<sub>2</sub>, позиция аниона  $x$  однозначно определяется параметрами решетки  $a$  и  $c$ :

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

Расчет величины  $x$  для кристаллов соединений  $A^I B^{III} C^{VI}_2$  обнаруживает расхождение с экспериментальными данными [116, 117], которое объясняется участием  $d$ -электронов атома I группы в образовании химической связи.

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

В случае свободного роста кристаллов наиболее развитой оказывается плоскость (112), имеющая наименьшую поверхностную энергию.

Особенности кристаллического строения обуславливают усложнение энергетической зонной структуры тройных соединений при переходе от структуры сфалерита к структуре халькопирита. Теоретические расчеты, проведенные на основе теории групп [118, 119], показывают, что понижение симметрии кристаллической решетки приводит к следующим изменениям зонной структуры полупроводников  $A^I B^{III} C^{VI}_2$ :

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

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

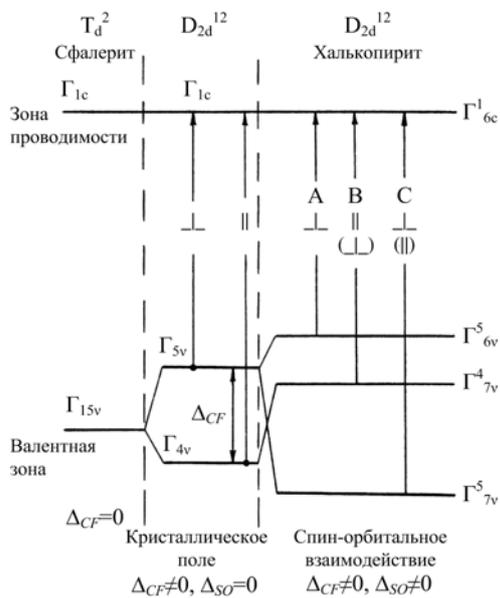
$$\Delta_{CF} = 1/2(E_1 + E_2) - 1/2[(E_1 + E_2)^2 - 6E_1E_2]^{1/2}; \quad (84)$$

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

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

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

Изучение кристаллического и спин-орбитального расщепления валентной зоны соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$  модуляционными оптическими методами [103, 129-134] показало хорошее соответствие квазикубической модели для прямозонных соединений с решеткой халькопирита. Однако кристаллы  $CuInSe_2$  с аномальной по сравнению с большинством трехкомпонентных полупроводников деформацией тетрагональной решетки проявляют противоположную другим халькопиритам зависимость оптических переходов от поляризации излучения [135, 136]. На рис. 41 представлена модель энергетической зонной структуры соединений  $A^I B^III C^{VI}_2$ , объясняющая обнаруженные особенности, и схема оптических переходов, полученная из поляризационных измерений спектров электроотражения [120-122].



**Рис. 41.** Энергетическая зонная структура соединения  $CuInSe_2$  в рамках квазикубической модели и правила отбора межзонных оптических переходов в центре зоны Бриллюэна  
**Fig. 41.** The energy band structure of  $CuInSe_2$  compound within the scope of a quasi-cubic model and selection rule of interband optical transitions in the Brillouin zone center

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

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

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

Спин-орбитальное взаимодействие расщепляет уровень валентной зоны  $\Gamma_5$  в структуре халькопирита на два уровня с симметрией  $\Gamma_6$  и  $\Gamma_7$ .

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

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

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

В соответствии с квазикубической моделью Хопфилда (без учета спин-орбитального расщепления) переходы из валентной зоны  $\Gamma_4$  в зону проводимости  $\Gamma_1$  разрешены для поляризации  $E \parallel C$ , а переходы  $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_1$  – для поляризации  $E \perp C$ . С учетом спин-орбитального взаимодействия, как было показано выше, валентная зона  $\Gamma_5$  расщепляется на  $\Gamma_7$  и  $\Gamma_6$ , а правила отбора по поляризациям несколько смягчаются (рис. 41).

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

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

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

Таблица 8  
Кристаллическая структура и свойства  
полупроводников [92, 103, 138-147]  
Table 8  
Crystalline structure and properties  
of semiconductors [92, 103, 138-147]

Полупроводник	Тип решетки	$a, c, \text{Å}$	$E_g, \text{эВ}$	$\mu_p, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\mu_n, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
Ge	алмаза	5,657	0,80	3900	1900
Si	алмаза	5,431	1,12	1500	600
Sn	алмаза	6,489	0,08	–	–
SiC	цинковой обманки	4,358	3	400	50
AlSb	цинковой обманки	6,136	1,63	200	420
BN	цинковой обманки	3,615	7,5	–	–
BP	цинковой обманки	4,538	6	–	–
GaN	вюрцита	3,186 5,176	3,5	–	–
GaSb	цинковой обманки	6,096	0,67	4000	1400
GaAs	цинковой обманки	5,653	1,43	8500	400
GaP	цинковой обманки	5,451	2,24	110	75
InSb	цинковой обманки	6,479	0,16	78000	750
InAs	цинковой обманки	6,059	0,33	33000	460
InP	цинковой обманки	5,869	1,29	4600	150
CdS	вюрцита	4,16 6,756	2,42	300	50
CdSe	цинковой обманки	6,05	1,7	800	–
ZnO	цинковой обманки	4,58	3,2	200	–
ZnS	цинковой обманки	5,42	3,6	165	–
ZnSe	цинковой обманки	5,669	2,7	–	–
PbS	кубическая	5,935	0,41	600	700
PbTe	кубическая	6,46	0,32	6000	4000
CuInS <sub>2</sub>	цинковой обманки	5,523 11,12	1,55	300	15
CuInSe <sub>2</sub>	цинковой обманки	5,782 11,12	1,04	320	10
CuInTe <sub>2</sub>	цинковой обманки	6,179 12,36	0,96	200	20
CuGaSe <sub>2</sub>	цинковой обманки	–	1,68	–	–
CuAgSe <sub>2</sub>	цинковой обманки	6,09	1,33	–	–
CuGaS <sub>2</sub>	цинковой обманки	5,37	2,4	–	–

Исследования показали [92, 93, 104, 106], что электрические свойства и фазовый состав тонких пленок в значительной мере определяются соотношениями компонентов соединения (Cu/In, Cu/(In+Ga), In/Ga, S/Se и т.д.), что делает исключительно важным их контроль в процессе синтеза пленок. В случае избытка меди в пленке образуются селениды меди (Cu<sub>2</sub>Se и CuSe), шунтирующие полупроводниковый слой CuInSe<sub>2</sub> (рис. 42). В случае избытка индия на поверхности CIS происходит образование новой фазы CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub> с упорядоченной дефектной структурой (ODC – ordered defect compound) и шириной запрещенной зоны ~1,3 эВ [82], обладающей проводимостью *n*-типа, или даже CuIn<sub>5</sub>Se<sub>8</sub>.

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

При внедрении в CuInSe<sub>2</sub> Ga или S происходит искажение кристаллической решетки и энергетических характеристик в соответствии с новым элементарным составом (рис. 43) [93].

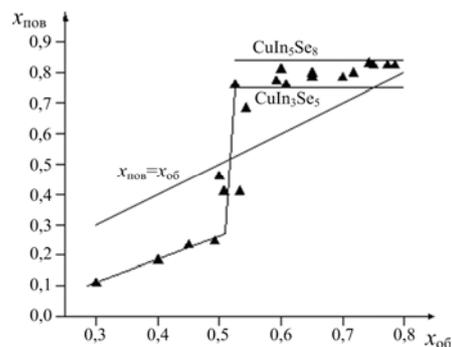


Рис. 42. Соотношения между поверхностным и объемным составом тонких пленок Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>:

$$x_{\text{пов}} = (\text{In}+\text{Ga})/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}) \text{ – на поверхности пленки;}$$

$$x_{\text{об}} = (\text{In}+\text{Ga})/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga}) \text{ – в объеме пленки [92]}$$

Fig. 42. The surface composition versus bulk composition of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin films:  $x_{\text{пов}} = (\text{In}+\text{Ga})/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$  – on the surface of film;  $x_{\text{об}} = (\text{In}+\text{Ga})/(\text{Cu}+\text{In}+\text{Ga})$  – in the bulk of film [92]

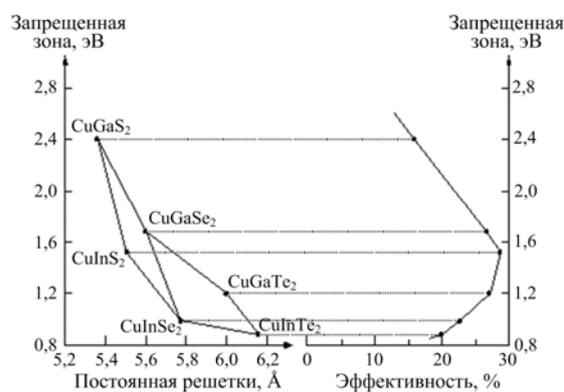


Рис. 43. Физические характеристики полупроводниковых материалов Cu(In,Ga)(S,Se,Te)<sub>2</sub> и соответствующие теоретические значения КПД СЭ на их основе

Fig. 43. Physical characteristics of Cu(In,Ga)(S,Se,Te)<sub>2</sub> semiconductors and the corresponding theoretical efficiencies of SCs on their basis

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

Взаимодействие кислорода с материалом фотоактивного слоя является одним из механизмов изменения характеристик оптоэлектронных устройств [8, 38, 54, 59]. Пока не до конца изучен механизм воздействия на тонкие пленки CIGS добавок натрия и кислорода, возникающих за счет диффузии натрия из стеклянной подложки и окисления поверхности на воздухе. Однако установлено [93], что эти явления оказывают влияние на КПД СЭ. Например, отжиг пленок CIS на воздухе приводит к уменьшению их поверхностного сопротивления за счет выравнивания поверхности и «залечивания» дефектов [81, 148-152]. Внимание к таким исследованиям связано с показанной возможностью повышения эффективности СЭ  $\text{CdS/CIGS}$  на 15-20% путем термообработки на воздухе [81]. Кроме того, по данным «Boeing Space Co.», в тонкопленочных СЭ на основе CIS проявляется эффект «самоотжига»: при длительном пребывании на воздухе при комнатной температуре (в течение двух-трех недель) их параметры улучшаются [152, 153]. Экспериментальные результаты показывают, что 1) непосредственное химическое окисление СЭ, включающих слои CIS, например в NaOH или в  $\text{KMgO}_4$ , приводит к такому же эффекту, как и термическая обработка на воздухе; 2) окисление является квазиобратимым. Повышение КПД при отжиге на воздухе и его обратимость при вакуумном отжиге может объясняться адсорбцией и десорбцией кислорода поверхностью границ зерен. Однако механизм этого процесса до конца не выявлен, а экспериментальные данные противоречивы [81, 92, 106, 149-151]. В работе [151] по изучению воздействия кислорода на параметры пленок CIS сообщается об образовании фазы  $\text{In}_2\text{O}_3$ , которая, по мнению авторов, обуславливает изменения электрических и оптических характеристик приборов.

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

поглощающая пленка высокоэффективных СЭ на основе  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  должна

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

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

- одновременного соиспарения компонентов соединения (с или без последующего отжига);
- нанесения металлических слоев Cu-In-Ga с последующей селенизацией в селеносодержащих парах ( $\text{H}_2\text{Se}$  или элементарный Se).

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

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

При нанесении пленок  $\text{CuInSe}_2$  одностадийным соиспарением элементы соединения наносятся прямым осаждением на разогретую подложку (рис. 44), где за счет спонтанных неконтролируемых реакций образуется многокомпонентное соединение [80]. При этом осаждение может осуществляться термическим испарением, из молекулярных либо ионных пучков, дуговым испарением [80, 100, 162]. Технологически данный процесс наиболее выгоден, т.к. требует проведения всего одной операции и обеспечивает наибольший КПД (19,2% для СЭ с CIGS-поглотителем [163]). Осаждение часто выполняется в условиях

сверхвысокого вакуума с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии (MBE). Процесс, разработанный US National Renewable Energy Laboratory (NREL), включает первое осаждение  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  при относительно низкой температуре подложки (около  $300\text{--}350^\circ\text{C}$ ), затем следует последовательное испарение Cu и Se при более высокой температуре ( $500\text{--}560^\circ\text{C}$ ) с тем, чтобы получить обогащенную медью пленку CIS. После осаждения еще некоторого количества  $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$  в конечном результате получается несколько обедненная медью пленка. Обработка в парах селена выполняется в процессе охлаждения. Отношение  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$  обычно изменяется по толщине пленки. Поскольку  $E_g$  CGS ( $\text{CuGaSe}_2$ ) больше, чем  $E_g$  CIS, плавное изменение содержания Ga приводит к плавному изменению  $E_g$  примерно от 1,1 до 1,2 эВ, что улучшает разделение фотогенерированных носителей заряда и уменьшает рекомбинацию на тыльном контакте. В лаборатории NREL для СЭ с рекордным КПД отношение  $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In}) \approx 0,30$  вблизи тыльного Mo контакта и  $\approx 0,25$  на поверхности пленки.

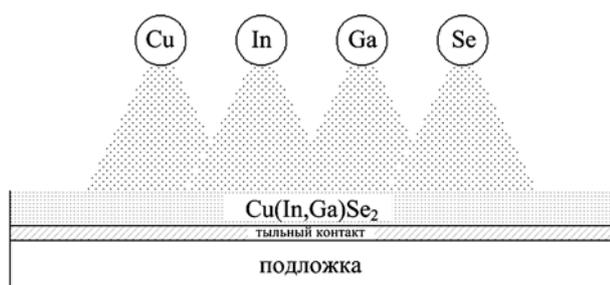


Рис. 44. Получение тонких пленок  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  одностадийным соиспарением

Fig. 44. Production of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin films by in-line coevaporation

Однако при реализации данного метода возникают следующие трудности:

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

Двухстадийное соиспарение [81, 93] на первой стадии предусматривает нанесение всех элементов на холодную подложку (соиспарение), а на второй стадии – высокотемпературное воздействие с целью получения требуемого соединения (отжиг), поэтому данный процесс называют соиспарением с последующим отжигом. На первой стадии процесса возможно нанесение элементов не в едином цикле, а последовательно, слоями, при этом по толщине слоев можно судить о количестве нанесенного вещества.

Это позволяет приблизиться к заданным соотношениям элементов без сложной системы одновременного контроля скоростей осаждения всех элементов. На второй стадии слои отжигаются в течение нескольких минут при температурах  $450\text{--}550^\circ\text{C}$  в вакууме или газе, причем время термообработки может быть оптимизировано путем контроля сопротивления нанесенных слоев. При термообработке возможно испарение части селена. Поэтому требуется нанесение избыточного количества селена или отжиг в селеносодержащей атмосфере (пары селена [164] либо смесь  $\text{H}_2\text{Se-Ar}$  [165]).

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

**Испарение соединений.** В качестве исходных материалов для испарения можно также использовать бинарные, тройные и даже четверные соединения [80, 81, 93, 157, 158, 166-169]. Этот подход более прост, т.к. такой процесс легче контролировать, чем соиспарение из элементарных источников – при условии, что соединения не разлагаются при нагреве, в результате чего состав пленки будет отличаться от состава источника. Однако очень часто в ходе процесса стехиометрия нарушается (по крайней мере, за счет потери Se). В этом случае требуется наличие во время осаждения атмосферы, содержащей Se, и/или отжиг пленки после ее осаждения. Разложения можно избежать очень быстрым нагревом до достаточно высоких температур – испарить материал до его разложения. Такой подход используется, например, во взрывном испарении [164, 168, 169] и связанных с ним методах.

Р.Кристенсен и др. [162, 166] получали пленки CIS взрывным распылением мишени, спрессованной из частиц размером 25-60 мкм и отожженной в течение 1,5 ч. В качестве подложек использовалось стекло «Corning glass» и стекло с ITO-покрытием. Испарение проводилось при давлении  $10^{-5}$  торр, температуре испарителя  $1450^\circ\text{C}$  и скорости осаждения  $420\text{ \AA}\cdot\text{с}^{-1}$ . Температура подложки выбиралась таким образом, чтобы конденсируемый слой имел состав, близкий к стехиометрии. При низкой температуре формировались пленки с дефицитом меди. При слишком высокой температуре наблюдалось раз-

брызгивание частиц и утоньшение формируемого слоя. Структурные и электрические свойства пленок зависели от температуры подложки и температуры испарителя. Пленки стехиометрического состава со структурой халькопирита формировались лишь при температуре подложки  $T_n = 490^\circ \text{C}$ . Однако наряду с основной фазой присутствовали кубическая фаза сфалерита и бинарные соединения  $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Недостатком метода является неконгруэнтный массоперенос вещества, обусловленный его диссоциацией при высоких температурах испарителя. Определен интервал температур подложки ( $420\text{--}445^\circ \text{C}$ ), ниже которого осаждаемый слой всегда имеет  $n$ -тип проводимости, а выше которого –  $p$ -тип. Сделан вывод, что изменение типа проводимости обусловлено реиспарением индия при высоких температурах подложки.

Парк и др. [167] получали двойные слои  $\text{In}_x\text{Se}(x \sim 1)/\text{Cu}_2\text{Se}$  из источников  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при комнатной температуре и отжигали их в парах Se при  $550^\circ \text{C}$  с тем, чтобы получить однофазные пленки CIS, обогащенные Cu и Se. После отжига небольшое количество  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se осаждали на поверхность пленки при комнатной температуре с целью получения слоя  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ . Эффективность СЭ в 5,4% была достигнута на структуре  $\text{Ag/n-ZnO/i-ZnO/CdS/CuIn}_3\text{Se}_5/\text{CuInSe}_2/\text{Mo}$ . КПД удалось повысить до 9,6% за счет модификации процесса, при которой Se соиспаряли с  $\text{In}_2\text{S}_3$  на начальной стадии при температуре подложки  $150^\circ \text{C}$ . Затем, при испарении  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , температура подложки повышалась до  $440^\circ \text{C}$ , что также использовалось при последующем отжиге в парах Se (в течение 10 мин.). После чего получали поверхностный слой, обедненный Cu, путем испарения небольших количеств  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и Se. В результате последовательного «квазивзрывного испарения»  $\text{In}_2\text{S}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  на ненагретые подложки и последующего отжига при  $500^\circ \text{C}$  в атмосфере Ag в течение 1 ч были получены однофазные пленки CIS со структурой халькопирита, неупорядоченной ориентацией и  $p$ -типом проводимости. В свою очередь, в результате испарения смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3\text{--Cu}_2\text{Se}$  таким же методом и последующего отжига при  $400^\circ \text{C}$  образовывались однофазные пленки CIS с ориентацией [112]. Пленки, полученные испарением смеси  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , сильно обеднены Cu и обладают  $n$ -типом проводимости, поскольку испарение  $\text{In}_2\text{Se}_3$  сопровождается менее интенсивным испарением  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Кленк и др. получали пленки CIS, CGS и CIGS из порошков CIS и CIGS и их смесей при температуре подложки в интервале от комнатной температуры до  $350^\circ \text{C}$  как термическим напылением, так и взрывным испарением [170–172]. В обоих случаях полученные пленки были обеднены Se, если испарение не проводилось в селенсодержащей атмосфере. Пленки отжигали в парах Se при высоких температурах вплоть до  $550^\circ \text{C}$ . В результате термического испарения в случае, когда температура подложек составляла от 200 до  $300^\circ \text{C}$ , были получены однородные плотные пленки. Толщина пленок

(1,5 мкм) и их состав были примерно постоянны на площади  $10 \times 10$  см. Наблюдается значительное различие между кинетикой образования пленок CIS и CIGS: образование однофазных пленок CIGS требует температуры реакции свыше  $500^\circ \text{C}$ , тогда как однофазные пленки CIS были получены уже при температуре  $350^\circ \text{C}$ , причем при более высоких температурах никакого заметного улучшения не наблюдалось. Более того, однофазные пленки CIGS получались лишь при содержании Ga в пленке ниже 6 ат.% [170]. КПД СЭ свыше 10% был достигнут на поглотителях CIGS, тогда как соответствующие значения для тройных поглотителей были ниже: 3–4% для CGS и 6% для CIS. Температура подложки не оказывала заметного влияния на состав пленок, полученных взрывным испарением. Согласно данным рентгеновских исследований, при  $T_n \geq 200^\circ \text{C}$  наблюдаются пики CIS и  $\text{Cu}_7\text{In}_4$  и несколько неидентифицированных пиков. Отжиг пленок при  $350^\circ \text{C}$  приводит к образованию CIS,  $\text{Cu}_7\text{In}_4$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Установлено, что оптимальными условиями формирования пленок CIS являются:  $T_n = 250^\circ \text{C}$  и последующий отжиг при  $350^\circ \text{C}$  в течение 3–4 ч, ведущий к получению однофазных пленок со структурой халькопирита.

Масс-спектроскопические исследования испарения однофазного порошка CIS свидетельствуют, что в потоке пара содержатся Se, Cu, In, InSe,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{InSe}_2$  [81, 162]. В связи с несогласованным испарением компонентов происходит смещение состава от стехиометрии и формируется многофазная пленка с дефицитом селена и меди. Модифицированный метод резистивного испарения с использованием сдвоенного испарителя позволяет предотвратить потери халькогена в процессе осаждения. Применение сдвоенного испарителя с резистивным нагревом, в один из тиглей которого помещают однофазный CIS, а в другой халькоген, позволило получить высококачественные однофазные пленки CIS с типом проводимости, регулируемым изменением парциального давления халькогена. Однако электрические свойства пленок существенно зависели от условий осаждения и температуры подложки ( $T_n = 220\text{--}400^\circ \text{C}$ ). Для получения в пленках необходимого соотношения Cu/In навеска CIS должна испаряться полностью (при неполном испарении в синтезированном слое присутствует  $\text{Cu}_x\text{Se}$ ). Существенным недостатком метода является малый размер зерна полученных слоев и очень низкая воспроизводимость.

Селенизация металлических предшественников (прекурсоров). Основная технологическая сложность при одностадийном получении пленок CIGS заключается в необходимости нанесения Se в строгом стехиометрическом соотношении с металлами. В двухстадийном процессе селенизации Cu, In, Ga могут наноситься на подложки различными хорошо разработанными способами (термическое и ионно-плазменное напыление, электроосаждение), с последующим отжигом в селенсодержащих парах, что техно-

логически ненамного сложнее двухстадийного соиспарения. Основную сложность такого процесса представляет селенизация [80, 81, 93, 160, 162].

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

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



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

Авторы [162, 176] также подчеркивают необходимость наличия стабильной фазы  $Cu_{11}In_9$  для формирования пленок CIGS высокого качества. Однако ключевой проблемой двухэтапного метода селенизации является потеря In и Ga в связи с образованием летучих фаз. Показано, что на первоначальном этапе в смеси фаз присутствуют летучие фазы  $In_2Se$  и  $Ga_2Se$ , которые испаряются из расплава, что приводит к обогащению верхнего слоя медью. Для предотвращения потерь In и Ga применяется напыление многослойных структур ( $Ga/Se/In/Cu/Ga/Se$ ,  $In/Ga/Cu/Se/In$ ) с избытком In и Ga, а также различные температурные режимы селенизации [172-180]. Однако проблема неомогенности и сегрегации фаз в полученных слоях требует дальнейших исследований.

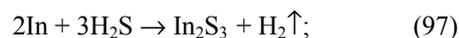
Селенизация производится двумя способами: взаимодействие с  $H_2Se$  или с элементарным Se. В соответствии с этим выделяют селенизацию в селеноводороде и в парах селена. При взаимодействии Cu и In с  $H_2Se$  протекают реакции:



При взаимодействии металлов с Se:



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



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



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

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

Селенизация в атмосфере Se является более сложной технической задачей в силу меньшей активности Se по сравнению с  $H_2Se$ , делающей невозможной пря-

мую химическую реакцию между Cu, In и Ga и парами Se иначе как в расплаве, что требует повышения температуры. Кроме того, при селенизации в парах Se существует необходимость поддержания избыточного парциального давления Se, так как он достаточно летуч при температурах, необходимых для нормального протекания химической реакции (табл. 9).

Практически для всех послойно нанесенных со- испарением пленок при дальнейшей термообработке имеет место селенизация в парах Se. Нанесение до селенизации элементарного Se на металлические пленки облегчает образование CIS, но усложняет технологию. Так, при нанесении Cu-In магнетрон-

ным распылением далее требуется провести термическое напыление Se, а затем отжиг при давлении 1,33 Па и температуре 500-550° С [175, 185], что усложняет процесс, делая его трехстадийным. Для компенсации неоднородности состава возможно также дополнительное испарение на второй стадии Cu и In, что еще больше усложняет технологию.

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

Таблица 9

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

Table 9

Vapors pressure for some chemical elements depending on temperature [138]

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

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

Для получения пленок CISS применяется также метод сульфидизации с последующей селенизацией, в котором пленки CIS, полученные отжигом пленок Cu-In в атмосфере смеси Ag-H<sub>2</sub>S при температуре в 550° С в течение 2 ч, покрываются слоем Se и отжигаются при 550° С и давлении  $10^{-6}$  торр в течение 10 мин [198, 199].

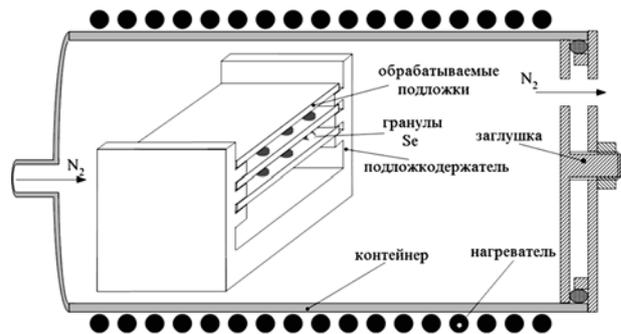


Рис. 45. Схема установки, используемой для селенизации металлических пленок Cu-In-Ga [188-190]

Fig. 45. Schematic diagram of a setup used for selenization of metal Cu-In-Ga films [188-190]

Значительной технической проблемой при селенизации остается контроль соотношения компонентов, который сводится здесь к контролю соотношения Cu/In в прекурсор. Так как при селенизации важна доступность для реакции всех металлов прекурсора, то послойное нанесение Cu и In является менее выгодным, нежели упорядоченное нанесение в виде

сплавов. Показано [185-187], что оптимальным с этой точки зрения является совместное напыление Cu и In в атомном соотношении 11/9, так как в этом случае образуется полиметаллическое соединение  $Cu_{11}In_9$ , легко подвергающееся процессу селенизации.

За счет неправильного подбора соотношения Cu/In в прекурсорах и испарения In в процессе селенизации возможно появление избытка Cu, что приводит к выделению на поверхности CIS избыточных  $Cu_2Se$  и CuSe, закорачивающих гетеропереход. В лабораторных условиях  $Cu_2Se$  и CuSe могут быть удалены обработкой в KCN [162], но в промышленных условиях этот способ неприменим. Альтернативой ему служит двухэтапная селенизация [86, 178], когда избыток  $Cu_2Se$  и CuSe, образовавшийся на первом этапе, на втором этапе превращается в CIS за счет селенизации в присутствии паров In. Данный процесс применим для удаления с поверхности фаз  $Cu_2Se$  и CuSe, образованных как в процессе селенизации, так и при отжиге соиспаренных элементов. Это позволяет не так строго следить за соотношениями элементов при формировании пленок.

Несомненно, что селенизация (особенно пленок Cu/In в парах Se) обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития, так как позволяет получать пленки достаточно большой площади, включает всего две стадии технологического процесса, одна из которых (нанесение металлических прекурсоров) может осуществляться стандартными методами. Кроме того, в случае применения для селенизации паров Se вместо  $H_2Se$  существенно снижается экологическая опасность производства, так как Se значительно менее токсичен, чем  $H_2Se$  [184].

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

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

Данные методы обеспечивают достаточно высокий КПД, сравнимый с КПД СЭ на основе пленок, полученных соиспарением, однако они вряд ли будут востребованы из-за технологической сложности. Простая селенизация пленок Cu-In обеспечивает примерно такой же КПД при значительно меньших затратах.

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

Наиболее существенное влияние на структурные и электрические свойства пленок, полученных этими методами, оказывает температура подложки. При

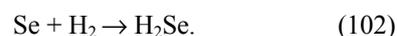
использовании метода высокочастотного испарения осаждение слоя производится в атмосфере инертного газа (Ar) при давлении 10-20 мторр и  $T_n < 400^\circ C$  [99, 200]. Мишень изготавливают прессованием порошка синтезируемого материала: CIS, CGS, а также смеси  $CIS+Na_2Se$ .

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

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

**Магнетронное напыление при постоянном токе (DC).** DC-напыление CIS осуществляется из  $In_2Se_3$  и  $Cu_2Se$  мишеней на вращающийся держатель подложек. Мишени получают реакцией чистых элементов (In и Se; Cu и Se) в кварцевой ампуле (откачиваемой до  $10^{-6}$  торр, а затем заполняемой Ar с парциальным давлением 10 торр) за счет нагревания до  $1000^\circ C$  с выдержкой при этой температуре в течение 5 ч. Изменяя энергию распыления, можно менять соотношения металлов в напыляемой пленке. В процессе напыления  $T_n = 70^\circ C$ , давление Ar – 5 мторр. Получаемая пленка требует дополнительного отжига в  $H_2Se$  в течение 2 ч [202].

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



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

Электроосаждение является одним из невакуумных технологических процессов получения пленок. Привлекательность метода связана с возможностью получения однородных пленок большой площади, его технологичностью при массовом производстве и низкой стоимостью. Использование электроосаждения для получения пленок сложных полупроводников связано с проблемами выбора электролита, контролем его состава и подбором соответствующего потенциала. Трудности применения электроосаждения для получения пленок CIS и CGS связаны с высокой энергией взаимодействия Cu, In, Ga и Se, а также сильно различающимися потенциалами осаждения элементов. Разницу в величинах индивидуальных потенциалов можно понизить, используя поверхностно-активные вещества или внедряя комплексный агент в электролит [204, 205]. Обычно пленки, полученные электроосаждением, имеют малый размер зерна и плохую адгезию. Для улучшения морфологии и кристалличности используют обработку в различных средах: например в атмосфере Ag-Se [206]. На основе электроосажденных пленок CIS созданы СЭ с эффективностью 8% [207] и 12,4% [208]. Ключевой проблемой, не позволяющей пока достигнуть высоких значений КПД, оказывается осаждение с чистым химическим составом. В ряде работ был достигнут значительный прогресс в развитии электроосаждения для получения пленок CIGS со структурой халькопирита [209-213]. В работе [211] пленки CIGS были сформированы из электроосажденных слоев CIS методом вакуумного осаждения In, Ga и Se. Полученные пленки подвергались отжигу в парах Se, имели структуру халькопирита и однородную морфологию. По данным авторов, эффективность СЭ Mo/CIGS/CdS/ZnO/MgF<sub>2</sub> составила 9,8%. СЭ с КПД 13,7% и 15,4% были созданы на слоях CIGS, полученных по аналогичному методу [212, 213]. В осажденные пленки осуществлялось внедрение In и Ga методом вакуумного испарения при  $T_n = 550^\circ C$ . Затем для получения пленок с необходимым составом и структурными характеристиками проводилась селенизация.

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

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

Во всех двухстадийных методах получения тонких пленок CIS, использующих высокотемператур-

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

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

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

Пленки CIGS с различным соотношением Ga/In были получены пульверизацией раствора, содержащего хлорид меди ( $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ), трихлорид галлия ( $GaCl_3$ ), трихлорид индия ( $InCl_3$ ) и n,n-диметил селенида [215-217]. Для компенсации потерь Se при его испарении в процессе осаждения содержание диметил селенида в растворе бралось с избытком, соотношение  $Cu/(Ga+In)/Se$  составляло 1/1/3. Раствор распылялся на стеклянные подложки при  $T_n = 325^\circ C$ . В качестве газа-носителя использовался фильтрованный воздух. Начальная стадия процесса осуществлялась в темноте для предотвращения диссоциации диметил селенида. Полученные слои были однофазными, поликристаллическими и имели структуру халькопирита. Размер зерна зависел от соотношения Ga/In и изменялся от 0,65 мкм до 0,2 мкм с увеличением содержания Ga.

Метод молекулярных пучков или молекулярной эпитаксии (МВЕ) является гибким и воспроизводимым процессом осаждения слоя многокомпонент-

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

Аналогичная методика напыления, а именно изменяемые во времени плотности потоков испарения Cu, In, Ga (с максимальными плотностями на средней стадии процесса) при постоянной плотности потока испарения Se, была использована в [219] для осаждения слоев CIGS на подложки из стекла,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2+\text{NaF}$ . Авторами исследовано влияние Na на структурные свойства пленок, осажденных при температурах подложки 300-510° С. Установлено, что Na оказывает существенное влияние на рост пленок непосредственно на начальной стадии кристаллизации. Внедрение Na приводит к увеличению размеров зерна, степени преимущественной ориентации и улучшению морфологии пленки, что позволяет снизить  $T_n$ . Однако прямого влияния на электрические параметры не выявлено. Эффективность преобразования СЭ на основе полученных пленок варьировалась от 8,5 до 14,3%. Максимальным КПД обладали СЭ с пленкой CIGS, осажденной при  $T_n = 425^\circ \text{C}$  на подложку с покрытием из NaF.

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

Недостатком метода молекулярных пучков МВЕ является тенденция к образованию бинарных соединений  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Se}$  и многофазных пленок. Сложность и высокая стоимость оборудования не позволяют использовать метод для промышленного производства пленок CIGS.

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

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

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

Закономерности формирования пленок CIGS методом лазерного испарения представлены в работах [228-238]. Авторами выявлены оптимальные режимы формирования пленок  $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$  во всей области составов ( $0 < x < 1$ ) с соотношением компо-

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

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

**Закключение.** В заключение следует отметить, что в настоящее время ни один из описанных способов получения пленок  $\text{Cu-B}^{\text{III}}\text{C}^{\text{VI}}_2$  не достиг уровня, необходимого для промышленного производства. По оценкам ведущих специалистов [162, 242, 243], наиболее перспективным подходом является метод селенизации. Это обусловлено возможностью получения пленок большой площади с контролируемым составом посредством хорошо развитых промышленных методов как на стадии напыления слоев Cu-In-Ga, так и на стадии реакции с селеном. В этом направлении, являющемся приоритетным для ряда исследовательских центров Европы, достигнуты значительные успехи. Компания «Showa Shell» создала пилотную промышленную линию по выпуску модулей СЭ на основе CIGS с площадью  $0,34 \text{ м}^2$  и эффективностью 13,4% [86]. Ряд других компаний планируют освоение этой технологии.

### Буферный слой

Главное назначение буферного слоя СЭ – создание электрического перехода с поглощающим слоем при наименьшем затемнении последнего. Опти-

мальным материалом для буферного слоя служат широкозонные полупроводники с минимальным оптическим поглощением и проводимостью n-типа. Для уменьшения поглощения оптического излучения и наилучшего собирания зарядов, генерированных в поглотителе, толщину буфера стремятся оптимизировать [244].

Стандартным материалом для буферного слоя CIGS-СЭ служит тонкий (10–80 нм) слой CdS, наносимый, как правило, осаждением в химической ванне (образцы выдерживаются в растворе, состоящем из 1 М аммония, 0,3 М 3-ацетатамида, 0,01 М растворимой соли кадмия – CdI,  $\text{CdSO}_4$  – при температуре  $60^\circ \text{C}$  в течение 10 мин) [211, 244-251], что позволяет достичь КПД в 19,3%. Это обусловлено «мягкими» условиями получения пленок CdS: температура осаждения не более 350 К, возможность регулирования толщины пленок изменением времени осаждения, простота изменения химического состава за счет введения различных реагентов. Кроме того, происходит чистка и пассивация поверхности пленок CIGS в процессе травления в аммиаксодержащей ванне.

В последнее время в мире наметилась тенденция выведения из промышленного производства Cd и его соединений. В связи с этим повсеместно ведутся интенсивные научные исследования, направленные на замену Cd экологически безопасным соединением [252]. Проводимые в этом направлении работы позволили выделить несколько перспективных материалов для буфера, среди которых ZnO,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn(S}_2\text{O)}_2$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{In(OH)}_3$ , ZnSe,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{In(OH)S}$ ,  $\text{In}_x\text{Se}_y$ ,  $\text{CuAlSe}_2$ , ZnS. Исследования показывают, что наиболее обещающими в плане замены CdS могут быть  $\text{In(OH)}_3$  (88,4% эффективности от обычного СЭ с CdS),  $\text{Sn(S}_2\text{O)}_2$  (86,8%), ZnO (85%). На данный момент наилучшими аналогами CdS являются бескадмиевые буферные слои из  $\text{In}_x(\text{OH})_y\text{S}_z$  (КПД до 15,4%), ZnSe (КПД до 14%),  $\text{In}_x\text{Se}_y$  (КПД до 13%) (табл. 10) [83-86, 251].

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

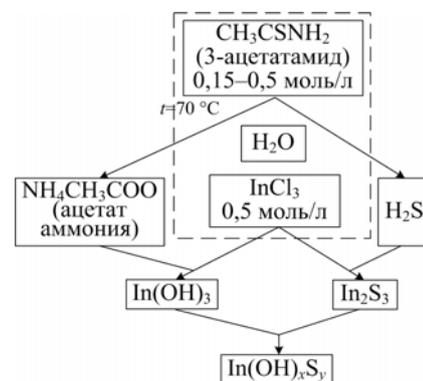
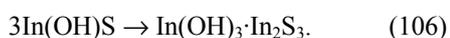
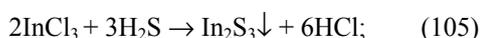


Рис. 46. Осаждение  $\text{In(OH)}_x\text{S}_y$  в химической ванне  
Fig. 46. Chemical bath deposition of  $\text{In(OH)}_x\text{S}_y$  films

Таблица 10  
 Материалы для буферного слоя [13, 32, 59, 68, 75-81, 83-86, 251]  
 Table 10  
 Buffer layer materials [13, 32, 59, 68, 75-81, 83-86, 251]

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

Один из наиболее перспективных бескадмиевых буферных слоев In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> наносится осаждением в химической ванне [252] (рис. 46). При этом протекают следующие химические реакции:



Варьируя соотношения InCl<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub> в исходном растворе, можно получать пленки In(OH)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> с различным соотношением компонентов и различными свойствами. Аналогичным образом можно осадить ZnSe, ZnS, In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, In(OH)<sub>3</sub>. ZnSe и ZnIn<sub>x</sub>Se<sub>y</sub> могут быть также нанесены соиспарением в едином технологическом цикле с CIS (КПД СЭ 13,0 и 12,7% соответственно) [251]. Тонкие пленки ZnSe наносились методами эпитаксии атомных слоев (ALE) и MOCVD, что позволило получить СЭ с КПД 11,6 и 14% соответственно [244, 252].

Исследуется возможность использования в качестве буферного слоя соединений  $\text{CuAlX}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $\text{In}_2\text{S}_3$ , которые могут быть получены отжигом послойно соиспаренных элементов ( $\text{Al}/\text{Cu}/\text{Al}/\text{X}/\text{Al}/\text{Cu}/\dots/\text{X}$  или  $\text{In}/\text{S}/\dots/\text{S}$ ) [244].

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

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

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

#### Лицевой контакт

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

Альтернативными материалами для лицевого контакта могут быть другие прозрачные проводящие оксиды: ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$ ), обеспечивающий КПД CIS-CЭ до 8,5%; IZO ( $\text{In}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{Zn}$ ), обеспечивающий КПД CIS-CЭ около 2,2%; FTO ( $\text{SnO}_2$  с добавками  $\text{F}_2$ ), обеспечивающий КПД CIS-CЭ до 3%. Это существенно ниже КПД СЭ с лицевым контактом  $\text{ZnO}$  (14,7%) [93, 162, 252]. В настоящее время оптимизация лицевого контакта сводится, в основном, к введению в  $\text{ZnO}$  различных добавок [253, 254], в том числе  $\text{Al}$  и  $\text{B}$ , а также за счет выбора (из RF, DC, MOCVD и прочих [255-257]) и усовершенствования оптимальной для СЭ технологии нанесения. Несмотря на большое число методов нанесения  $\text{ZnO}$ , базовым методом, обеспечивающим наиболее высокий КПД, является RF-напыление. Практически все СЭ, перечисленные в табл. 6, имеют лицевой контакт, нанесенный именно этим методом.

Электроосаждение  $\text{ZnO}$  осуществляется из нагреваемого до  $150^\circ\text{C}$  электролита, состоящего из DMSO (диметилсульфооксид) с растворенным в нем кислотом, раствора перхлората цинка ( $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ ) и перхлората лития ( $\text{LiClO}_4$ ). В качестве катода использу-

ются стеклянные пластины с проводящим покрытием, в качестве анода – платиновое кольцо. Нанесение  $\text{ZnO}$  этим методом позволяет получить СЭ с КПД 11,4%.

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

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

DC-напыление осуществляется при  $T_n$  от комнатной температуры до  $500^\circ\text{C}$ . Разряд осуществляется в среде  $\text{Ar}$  при давлении 5-20 мторр, начальная откачка осуществляется до  $10^{-6}$  торр, скорость осаждения составляет 2-2,5 мкм/ч [93].

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

#### Антиотражающее покрытие

Антиотражающее покрытие используется в некоторых СЭ, чтобы избежать потерь на отражение. Это, как правило, слой  $\text{MgF}_2$  толщиной 120 нм, что соответствует  $1/4$  длины волны для зеленого света (условие просветления) [81]. Кроме того,  $\text{MgF}_2$  служит защитным покрытием для СЭ, так как обладает достаточно высокой твердостью и прочностью [81, 93].  $\text{MgF}_2$  может наноситься испарением из твердого источника, напылением и другими стандартными методами.

Материалами для антиотражающего покрытия помимо  $\text{MgF}_2$  (показатель преломления 1,35) могут служить также  $\text{SiO}$  и  $\text{ZnS}$ , показатели преломления которых составляют 1,9 и 2,2 соответственно [100, 138].

#### Пути повышения КПД СЭ на основе CIGS

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

- увеличение  $J_{ph}$  за счет оптической концентрации излучения, падающего на СЭ. Дает хороший эффект для СЭ на основе  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$  (выигрыш в КПД до 20%). Однако этот метод требует создания концентраторных систем, увеличивающих массу и стоимость СЭ;

- увеличение  $J_{ph}$  за счет минимизации рекомбинационных потерь. Достигается оптимизацией технологии получения СЭ (оптимизация структуры поглотителя – выбирается метод нанесения пленок CIGS, обеспечивающий минимальные потери фототока; минимизация потерь на тыльном контакте – подбор материала тыльного контакта);

- увеличение  $J_{ph}$  за счет внедрения примесей щелочных металлов и кислорода;
- оптимизация  $E_g$  поглотителя – создание пленок с варьируемой по глубине слоя  $E_g$ . Может быть достигнута внедрением Ga и/или S;
- оптимизация  $J_0$  за счет подбора материала и технологии изготовления буферного слоя.

#### Методы исследований тонких пленок для солнечных элементов

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

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

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

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

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

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

#### Сканирующая зондовая микроскопия (SPM)

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

*Сканирующая туннельная микроскопия (STM)* [263]. Принцип действия STM основан на фиксации величины тока, протекающего в зазоре острие зонда – поверхность образца. За счет разности электрических потенциалов, приложенных к поверхности образца и к зонду, устанавливается туннельный ток, который экспоненциально зависит от расстояния острие зонда – поверхность образца. В качестве зондов для STM обычно используют заточенную металлическую проволоку (обычно W, Mo или сплав Pt/Ir). Изображение поверхности формируется либо поперечным сканированием и измерением тока (картина тока), либо использованием петли обратной связи, которая поддерживает ток постоянным за счет передвижения зонда ближе или дальше от поверхности (топографическое изображение). Высокая чувствительность туннельного тока к небольшим вариациям расстояния позволяет получать изображения с разрешением порядка размера атома. Анализироваться могут только металлы и полупроводники, поскольку необходимо наличие тока между зондом и образцом.

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

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

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

Экспериментальные данные при стандартном AFM и STM анализе представляют собой матрицу данных о вертикальном положении  $z$  зонда в массиве позиций  $(x, y)$ . Графическое представление этих данных (топография образца) похоже на изображение сканирующей электронной микроскопии (SEM).

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

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

#### Рентгеновские исследования

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

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

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

Как видно из формулы Брэгга, величина дифракционного максимума задается углом падения и длиной волны рентгеновского излучения. Если  $\lambda$  постоянна, а  $\sin\theta$  изменяется, то можно снять зависимость дифракционных максимумов от угла падения – рентгенограмму образца (рис. 47). В качестве источника рентгеновского излучения обычно используются стандартные рентгеновские трубки (чаще всего медная, дающая рентгеновское излучение  $\text{CuK}_\alpha$  с длиной волны  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ).

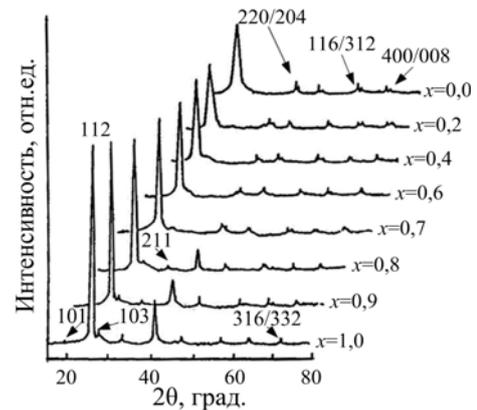


Рис. 47. Рентгенограммы пленок  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$   
Fig. 47. X-ray diffraction patterns of  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  films

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

- для I решетки  $2^{1/2}:4^{1/2}:6^{1/2}:8^{1/2}$ ;
- для F решетки  $3^{1/2}:4^{1/2}:8^{1/2}:11^{1/2}:12^{1/2}:16^{1/2}:19^{1/2}:20^{1/2}$ ;
- для P решетки  $1^{1/2}:2^{1/2}:3^{1/2}:4^{1/2}:5^{1/2}:6^{1/2}:8^{1/2}$ .

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

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

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

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

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

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

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

Так, коэффициент поглощения для CIS можно рассчитать из относительных значений  $\mu/\rho$  для Cu, In и Se, взятых из табл. 11 [103]:

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

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

Тогда примерная толщина пленки:

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

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

Таблица 11

Коэффициенты поглощения для  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения [103]

Table 11

Absorption coefficients for  $\text{CuK}_\alpha$  radiation [103]

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

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

Таким образом, рентгеновские исследования с использованием стандартных измерительных установок и методик [271] позволяют определить кристаллическую структуру, фазовый состав и толщину исследуемых пленок.

### Электронный микроанализ

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

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

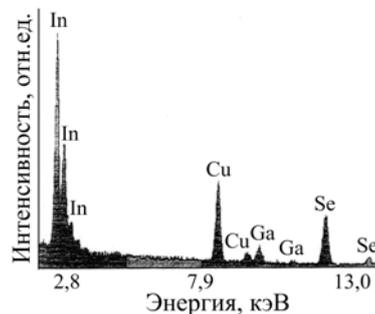


Рис. 48. Рентгеновский спектр пленок CIGS  
Fig. 48. X-ray spectrum of CIGS films

Типичный рентгеновский спектр (рис. 48) тонких пленок твердых растворов CIGS показывает соответствующие пики Cu, In, Ga и Se. Известно [273], что для каждого элемента характерно наличие нескольких линий – это главным образом  $\text{K}_\alpha$  и  $\text{K}_\beta$ , а также L-серия ( $\text{L}_\alpha$ ,  $\text{L}_\beta$ - и  $\text{L}_\gamma$ -линии). В нашем случае в спектре все элементы, за исключением In, характеризуются присутствием  $\text{K}_\alpha$ - и  $\text{K}_\beta$ -линий, которые показывают как конечное состояние электрона, так и тип перехода. Например,  $\text{K}_\alpha$  свидетельствует о том, что электрон совершил переход на K-оболочку из ближайшей внешней L. Поскольку вероятность таких процессов больше, то интенсивность линий для  $\text{K}_\alpha$ -переходов выше, чем для  $\text{K}_\beta$ . Для In в рентгеновских спектрах пленок характерно присутствие только  $\text{L}_\alpha$ -линий, поскольку  $\text{K}_\alpha$ -пик находится за пределами исследуемой области энергий. Кроме того,

интенсивность  $K_\alpha$ -линии очень низка и при компьютерной симуляции рентгеновского спектра результирующая ошибка очень велика.

### Сканирующая электронная микроскопия (SEM)

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

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

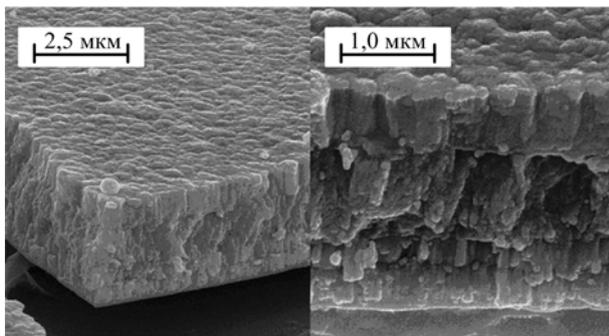


Рис. 49. SEM-изображение структуры стекло/Mo/CIGS/CdS/Zn

Fig. 49. SEM-images of the glass/Mo/CIGS/CdS/ZnO structure

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

### Спектроскопическая эллипсометрия

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

Изобретение фотомножительных трубок, лазеров, волоконной оптики и быстродействующих компьютеров значительно улучшило повторяемость, гибкость и быстроту эллипсометрических исследований. Метод эллипсометрии позволяет создавать большое многообразие конфигураций опыта, подходящих для различного применения. Методы эллипсометрии с фиксированной длиной волны широко применяются в микроэлектронной промышленности. С развитием микроэлектроники и программного обеспечения многоканальные спектроскопические эллипсометры,

работающие в режиме реального времени (RTSE), стали очень популярны в лабораториях, занимающихся изучением полупроводников. Приборы RTSE находят применение в тонкопленочной фотовольтаической промышленности для контроля технологических процессов в реальном времени.

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

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

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

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



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

Fig. 50. The characteristic ellipsometric configuration applied to analysis of multilayer thin-film structures

**Исследование оптических свойств**

Оптические свойства кристаллов и пленок  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ , а также их твердых растворов изучены достаточно подробно в области края оптического поглощения. Однако данные об оптических свойствах ( $E_g$ , тип межзонных переходов и т.д.) тонких пленок этих материалов, полученных различными методами, зачастую ограничены и противоречивы, что обусловлено зависимостью состава и физических параметров пленок от условий получения.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

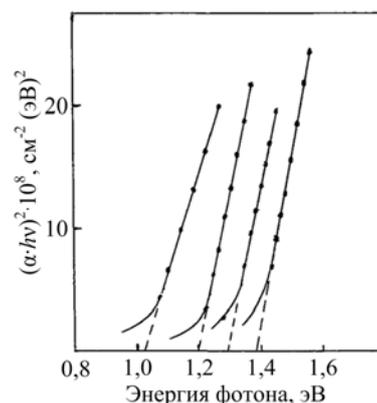


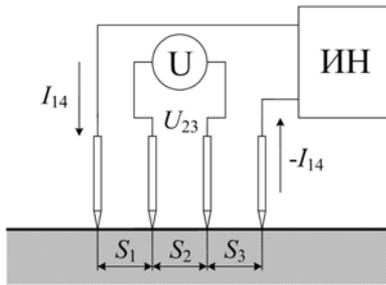
Рис. 51. Расчет  $E_g$  пленок CIGS из аппроксимации зависимости  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

Fig. 51. Calculation of the  $E_g$  for CIGS films from approximation of the function  $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$

**Измерение удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом**

Для определения удельного ( $\rho$ ) и поверхностного ( $R_s$ ) сопротивления полученных пленок удобно использовать 4-зондовый метод измерения, не требую-

щий создания омического контакта к исследуемому образцу. Основное условие – плоская поверхность образца, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов [281-283] (рис. 52).



**Рис. 52.** Электрическая схема измерения удельного и поверхностного сопротивления 4-зондовым методом:  
ИИ – источник постоянного напряжения;  
U – вольтметр  
**Fig. 52.** Electric circuit for measurements of specific and surface resistance by the 4-probe method:  
ИИ – dc voltage source; U – voltmeter

Для пластины бесконечной толщины:

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

если  $S_1 = S_2 = S_3 = S$ , то

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

в случае расположения зондов в линию и

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

при расположении зондов в вершинах квадрата со стороной  $S$ .

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

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

Для тонкой пластины с двумя изолирующими границами:

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

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

Таблица 12  
Поправочные функции для тонкой пластины [281, 283]

Table 12  
Correction functions for thin wafer [281, 283]

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

Таблица 13  
Поправочные функции для определения поверхностного сопротивления пластин круглой  $f(d/s)$  и прямоугольной  $f(a/b; b/s)$  формы с конечными размерами [281, 283]

Table 13  
Correction functions to determine sheet resistance of circular  $f(d/s)$  and rectangular  $f(a/b; b/s)$  finite size wafers [281, 283]

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 14

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

Table 14

Correction function to determine sheet resistance of thick films using 4-probe method [281, 283]

$w/S$	$f(w/S)$
0,4	0,9995
0,5	0,9974
0,625	0,9898
0,7143	0,9798
0,8333	0,9600
1,0	0,9214
1,25	0,8490
1,4286	0,7938
1,666	0,7225
2,0	0,6336

Для оценки контактного сопротивления между полупроводником и металлическим контактом используется специальная величина, называемая специфическим контактным сопротивлением  $\rho_c$ , величина которого определяется (рис. 53) согласно соотношению [282]:

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

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

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

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

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

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

откуда:

$$L_T = \frac{1}{2} \left( \frac{zU}{IR_s} - S \right); \quad (131)$$

$$\rho_c = \frac{1}{4} R_s \left( \frac{zU}{IR_s} - S \right), \quad (132)$$

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

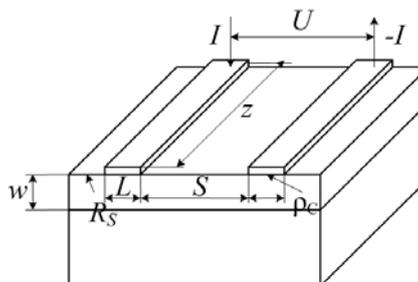


Рис. 53. Схема измерения специфического контактного сопротивления  
Fig. 53. Measurement schema of contact specific resistance

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

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

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

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

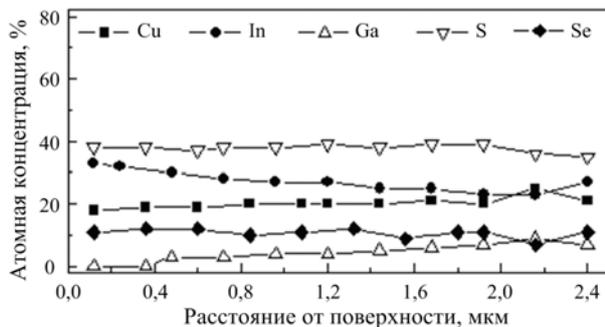
### Электронная оже-спектроскопия

Метод электронной оже-спектроскопии основывается на измерении энергии и интенсивности тока оже-электронов, эмитируемых из твердого тела при оже-эффекте. Если в атоме под действием электронной бомбардировки или другим способом создана вакансия на внутренней электронной оболочке, возбужденный атом спустя некоторое время возвращается в основное состояние, испуская характеристическое электромагнитное излучение или совершая безызлучательный оже-переход. Вакансию на внутрен-

нем уровне может заполнить электрон, находящийся на одном из внешних уровней. В случае оже-эффекта переход атома в нормальное состояние сопровождается передачей энергии одному из электронов внешнего уровня. Этот электрон вылетает из атома с определенной, характерной для данного атома кинетической энергией. По энергетическому спектру оже-электронов можно однозначно определить элементный состав [270].

В оже-спектроскопии пику оже-электронов присваиваются номера, например,  $Si_1$  – 92 эВ;  $Si_2$  – 1619 эВ. Для всех элементов, кроме водорода и гелия, на которых оже-переход невозможен, составлен атлас спектров оже-электронов. Если атом находится в связанном состоянии, энергия оже-электронов несколько отличается от свободного состояния либо появляются новые пики. По изменениям спектра можно судить о химических связях элементов, однако в настоящее время атлас спектров имеется лишь для немногих соединений.

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



**Рис. 54.** Распределение по толщине пленки компонентов твердого раствора  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$   
**Fig. 54.** Distribution of the components in thickness of  $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$  solid solution thin film

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

Оже-спектры регистрируются дисперсионными энергоанализаторами в режимах  $N(E)$  – распределе-

ния вторичных электронов по энергиям и  $dN(E)/dE$  – дифференцированных спектров.

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

### Масс-спектрометрия вторичных ионов (SIMS)

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

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

### Фотолюминесценция (PL)

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

фотолюминесценции в полупроводниках с акцентом на экспериментальные результаты представлены в [286-288].

Основные компоненты PL-системы:

- источник оптического возбуждения, обычно высокояркий монохроматический источник;
- оптическая система фокусировки возбуждающего излучения на поверхность образца и завода PL-излучения в спектрометр;
- спектрометр или монохроматор;
- детектор PL-излучения (фотоэлектронный умножитель, фотодиод или матрица фотодиодов);
- система управления экспериментом, сбора данных и их анализа.

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

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

#### Сканирующая лазерная микроскопия (LBIC)

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

Работа сканирующего лазерного микроскопа основана на появлении фотоЭДС при локальной засветке пространственно-неоднородного слоя полупроводника [260]. Если энергия фотонов превышает  $E_g$  полупроводника, в пятне засветки происходит генерация электронно-дырочных пар. Неравновесные дырки и электроны будут диффундировать от области засветки. Пусть на расстоянии, меньшем диффузионной длины носителей от области засветки, существует некая область, характеризующаяся наличием встроенного электрического поля. Тогда электроны и дырки пространственно разделяются. Перераспределение заряда вызывает нарушение радиальной симметрии распределения неравновесных носителей в образце и, соответственно, перераспределение заряда по всему образцу. В общем случае разность потенциалов между двумя произвольными точками на образце будет отлична от нуля и определяется направлением вектора встроенного электрического поля относительно оси, проходящей через

точки, в которых производится измерение, и величиной заряда. Этот эффект получил название LBIC (от англ. Laser-Beam Induced Current или Optical-Beam Induced Current) [291].

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

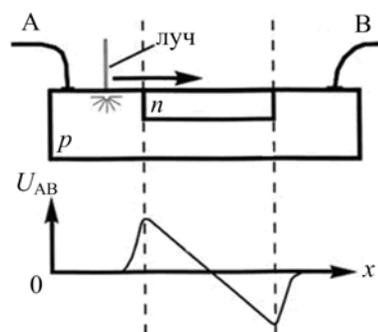


Рис. 55. LBIC-сигнал планарного  $p-n$ -перехода [292]

Fig. 55. LBIC-signal of planar  $p-n$ -junction [292]

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

#### Заключение

На нынешнем уровне своего развития фотовольтаика не может конкурировать по всему фронту на равных с традиционными источниками электроэнергии. В области наземной электроэнергетики

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

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

### Список литературы

1. Sims R.E.H. Renewable energy: a response to climate change // *Solar Energy*. 2004. Vol. 76. P. 9-17.
2. Sen Z. Solar energy in progress and future research trends // *Progress in Energy & Combustion Science*. 2004. Vol. 30. P. 367-416.
3. Gremenok V.F. Thin film solar cells based on Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> // *Proceedings of the VI International Youth Environmental Forum "ECOBALTICA'2006"*, Saint-Petersburg, 27-29 June 2006 / SPbSPU; editors: M. Fiodorov [et al]. St.-Petersburg, 2006. P. 24-28.
4. McNelis B. The photovoltaic business: manufactures and markets // *Series on Photoconversion of Solar Energy*. 2001. Vol. 1. P. 713-739.

5. Hamakawa Y. Solar PV energy conversion and the 21<sup>st</sup> century's civilization // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 74. 2002. P. 13-22.

6. Jager-Waldau A. R&D roadmap for PV // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 451-452. P. 448-454.

7. Goswami D.Y. et al. New and emerging developments in solar energy // *Solar Energy*. 2004. Vol. 76. P. 33-43.

8. Goetzberger A. et al. Photovoltaic materials, history, status and outlook // *Material Science and Engineering*. 2003. Vol. 40. P. 1-46.

9. Игнатищев Р. Энергетическая и экспортная проблемы. Минск-Могилев: Палата представителей Национального собрания Республики Беларусь, 1997.

10. Kerr R.A. Sun's role in warming is discounted // *Science*. 1995. Vol. 268. P. 28-29.

11. Overstraeten R.Van. Physics, technology and use of photovoltaics. Bristol and Boston: Adam Hilger Ltd, 1986.

12. 1997 Annual Report. UNSW Photovoltaic Special Research Centre, University of New South Wales, Sidney, Australia. 1997.

13. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / edited by A. Luque, S. Hegedus. John Wiley & Sons, 2003. 1168 P.

14. Brenner J.P. Photovoltaics in transit to significant role // *IEEE Spectrum*. 1999. Vol. 36, No. 1. P. 66-67.

15. Макарова Е.А., Харитонов А.В., Казачевская Т.В. Поток солнечного излучения М.: Наука, 1991.

16. Spence J.W. Fourier series representation of the position of the sun // *Search*. 1971. Vol. 2, No. 2. P. 172.

17. Riordan C. et al. Spectral solar radiation data base at SERI // *Solar Energy*. 1989. Vol. 42, No. 1. P. 67-69.

18. Kasten F., Yong A.T. Revised optical air mass tables and approximation formula // *Applied Optics*. 1989. Vol. 28, No. 22. P. 4735-4738.

19. Green M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2001. Vol. 9. P. 123-135.

20. Frisch F. Shell enters the PV market: interview with Dr.F.Vahrenholt, member of the Board of Management of Deutsche Shell AG // *Sun World*. 1998. Vol. 22, No. 3. P. 7-11.

21. Dollars from sense: the economic benefits of renewable energy. US Department of Energy, 1997. NREL Report No. 20505; DOE/GO-10097.

22. Sweet W. Power & energy. Technology 1999 analysis & forecast // *IEEE Spectrum*. 1999. Vol. 36, No. 1. P. 62-67.

23. Diehl W. et al. Thin film solar cell technology in Germany // *Surface & Coating Technology*. 2005. Vol. 193, No. 1-3. P. 339-334.

24. Rannels J.E. PV today – industry profile // *Sun World*. 1998. Vol. 22, No. 3. P. 4-7.

25. Yamaguchi M. et al. Japan programs on novel concepts in PV // *ФТП*. 2004. Т. 38, No. 8. С. 994-999.

26. Green M.A. Photovoltaics: technology overview // *Energy Policy*. 2000. Vol. 28, No. 14. P. 989-998.

27. Green M.A. Third generation photovoltaics: ultra-high conversion efficiency at low cost // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2001. Vol. 9. P. 123-135.
28. Million solar roofs. US Department of Energy. 1997. NREL Report Numbers: FS-520-23730; DOE/GO-10097-504.
29. Garozzo M. et al. The Italian 10,000 roof-top program // *Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. P. 326-329.*
30. Hänel A. et al. Germany's largest solar initiative leads PV market expansion // *Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. P. 375-381.*
31. Vlek F., Schoen T., Iliceto A. 1 MW decentralized and building integrated PV system in a new housing area of the city of Amersfoort, the Netherlands // *Proceedings of the 2nd World Conf. & Exhib. Photovolt. Solar Energy, Vienna, 6-10 July 1998 / München: WIP, 1998. P. 395-399.*
32. Imenes A.G. et al. A new strategy for improved spectral performance in solar power plants // *Solar Energy.* 2006. Vol. 80, No. 10. P. 1263-1269.
33. Каргиев В.М. Рынок фотоэлектрических модулей // *Возобновляемая энергия.* 2006. № 2. С. 13-16.
34. Roedem B. Thin-film PV module review: Changing contribution of PV module technologies for meeting volume and product needs // *Refocus.* 2006. Vol. 7, No. 4. P. 34-39.
35. Mints P. PV – the story so far how is the PV industry progressing in its bid to be considered mainstream? // *Refocus.* 2006. Vol. 7, No. 6. P. 34-36.
36. Basu Sarbani, Antia H.M. Helioseismology and Solar Abundances // *To appear in Physics Reports.* 2007.
37. Manuel O.K., Hwaung Golden. Solar abundances of the elements // *Meteoritics.* 1983. Vol. 18, No. 3. P. 209-222.
38. Колтун М.М. Оптика и метрология солнечных элементов М.: Наука, 1984.
39. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т. / пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина; под ред. Р.А. Суриса. М.: Мир, 1984. Т. 2.
40. Васильев А.М., Ландсман А.П. Полупроводниковые фотопреобразователи М.: Сов. радио, 1971.
41. Brandhorst H.M. Terrestrial solar cell calibration and measurement procedures // *Proceedings of the Inter. Photovoltaic Solar Energy Conf., Luxemburg, 26-29 May 1977 / Reidel Publ. Co.: Dordrecht-Boston, 1978. P. 745-753.*
42. Gueymard C.A. et al. Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing // *Solar Energy.* 2002. Vol. 73. P. 443-467.
43. Terrestrial Photovoltaic Measurement Procedures, Technical Memorandum 73702, NASA, Cleveland, Ohio, 1977.
44. Зверева С.В. В мире солнечного света. Л.: Гидрометеиздат, 1988.
45. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент / пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна. М.: Энергоатомиздат, 1987.
46. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. Москва: Наука, 1977.
47. Мартынов В.Н., Кольцов Г.И. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: МИСИС, 1999.
48. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника / пер. с англ. А.А. Гиппиуса, А.Н. Ковалева под ред. С.А. Медведева. М.: Мир, 1976.
49. Рейкви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии / пер. с англ. В.В. Высоцкой и др.; под ред. С.Н. Горина. М.: Мир, 1984.
50. Сердюк В.В., Чемересюк Г.Г., Терек М. Фотоэлектрические процессы в полупроводниках. Киев – Одесса: Вища школа, 1982.
51. Andersson B.A. Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2000. Vol. 8. P. 61-76.
52. Birkmire R.W. Compound polycrystalline solar cells: Recent progress and Y2K perspective // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2001. Vol. 65. P. 17-28.
53. Chapin D.M. et al. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power // *J. Appl. Phys.* 1954. Vol. 25, No. 5. P. 676-677.
54. Shah A.V. et al. Thin-film silicon solar cells: a review and selected trends // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 1995. Vol. 38. P. 501-520.
55. Bonnet D., Meyers P.V. Cadmium telluride-material for thin film solar cells // *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, No. 10. P. 2740-2753.
56. Shah A.V. et al. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells // *Science.* 1999. Vol. 285. P. 692-698.
57. Meyer P.V. Technical and economic optimization for CdTe PV at the turn of the millennium // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2000. Vol. 8. P. 161-169.
58. Schock H.W., Noufi R. CIS-based solar cells for the next millennium // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2000. Vol. 8. P. 151-160.
59. Dimmler B. et al. CIS-based thin-film photovoltaic modules: potential and prospects // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 2002. Vol. 10. P. 149-157.
60. Green M.A. et al. Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2001. Vol. 65. P. 9-16.
61. Green M.A. Crystalline and thin film silicon solar cells: state of the art and future potential // *Solar Energy.* 2003. Vol. 74. P. 181-198.
62. Siebentritt S. Wide gap chalcopyrites: material properties and solar cells // *Thin Solid Films.* 2002. Vol. 403-404. P. 1-8.
63. Meier J. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells // *Thin Solid Films.* 2004. Vol. 451-452. P. 518-524.
64. Mahawela P. et al. II-VI compounds as the top absorbers in tandem solar cell structures // *Materials Science and Engineering.* 2005. Vol. B 116. P. 283-291.

65. Мейтин М. Пусть всегда будет солнце // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2000. № 6. С. 40-46.
66. Бордина Н.М., Зайцева А.К., Стрельцова В.Н. Определение параметров вольт-амперной характеристики фотопреобразователя // Гелиотехника. 1977. № 1. С. 17-23.
67. Горбань А.П. и др. О корректности различных методов определения последовательного сопротивления фотодиодных структур // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 1991. № 19. С. 85-90.
68. Евдокимов В.М. Расчет последовательного и шунтирующего сопротивлений по вольтамперной характеристике солнечного элемента // Гелиотехника. 1972. № 6. С. 16-22.
69. Burgelman M., Niemegeers A. Calculation of CIS and CdTe module efficiencies // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998. Vol. 51. P. 129-143.
70. Sites J.R. Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2003. Vol. 75. P. 243-251.
71. Tivanov M. et al. Determination of solar cell parameters from its current-voltage and spectral characteristics // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2005. Vol. 87. P. 457-465.
72. Тиванов М.С. и др. Неразрушающий контроль параметров  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ -слоя солнечных элементов // Вестн. Белорусск. гос. ун-та. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. 2007. № 2. С. 51-55.
73. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур М.: Радио и связь, 1985.
74. Поклонский Н.А. и др. Емкость и электропроводность полупроводниковых структур на переменном токе. Минск: Белгосуниверситет, 1997.
75. Каган М.Б., Любашевская Т.Л. Определение рекомбинационных параметров и глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода в полупроводниковых фотоэлементах // Гелиотехника. 1968. № 4. С. 11-15.
76. Концевой Ю.А. и др. Диагностика кремниевых пластин по параметрам и тепловому излучению элементов солнечных батарей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66, № 10. С. 32-33.
77. Субашиев В.К., Дубровский Г.Б., Петрусевич В.А. Определение рекомбинационных постоянных и глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода из спектральных характеристик фотоэлементов // Физика твердого тела. 1960. Т. 2, № 8. С. 1978-1980.
78. Дубровский Г.Б. Определение основных параметров фотоэлементов с  $p$ - $n$  переходом по спектральным характеристикам // Заводская лаборатория. 1961. Т. 26, № 10. С. 1187-1191.
79. Евдокимов В.М. Определение параметров основных носителей в полупроводниковых фотоэлементах по кривой спектральной чувствительности // Гелиотехника. 1972. № 3. С. 32-38.
80. Kazmerski L.L. Photovoltaics: A review of cell and module technologies // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 1997. Vol. 1, No. 1, 2. P. 71-170.
81. Фонаш С. и др. Современные проблемы полупроводниковой фотоэнергетики / под ред. Т. Коутса, Дж. Микина. М.: Мир, 1988.
82. Schock H.W. Thin film photovoltaics // Applied Surface Science. 1996. No. 92. P. 606-616.
83. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (version 19) // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2002. Vol. 10. P. 55-61.
84. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (version 22) // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2003. Vol. 11. P. 347-352.
85. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (version 26) // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2005. Vol. 13. P. 387-392.
86. Green M.A. et al. Solar cell efficiency tables (version 27) // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2006. Vol. 14. P. 45-57.
87. Tiwari A.N. et al. CdTe solar cell in a novel configuration // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2004. Vol. 12. P. 33-38.
88. Khrypunov G.S. Development thin film solar cells on CdS/CdTe/ITO base // Functional Materials. 2005. V. 12, No. 3. P. 1-4.
89. Morales-Acevedo A. Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives // Solar Energy. 2006. Vol. 80, No. 6. P. 675-681.
90. Contreras M.A. Progress towards 20% efficiency in  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}$  polycrystalline thin-film solar cell // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 1999. Vol. 7. P. 311-316.
91. Rechid J. et al. Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current // Thin Solid Films. 2000. Vol. 361-362. P. 198-202.
92. Rau U., Schock H.W. Electronic properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  heterojunction solar cells – recent achievements, current understanding and future challenges // Appl. Phys. A: Materials Science & Processing. 1999. Vol. A 69. P. 131-147.
93. Rau U., Schock H.W.  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cells // Series on Photoconversion of Solar Energy. 2001. Vol. 1. P. 277-345.
94. Ward J.S. et al. A 21.5% efficient  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  thin-film concentrator solar cell // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2002. Vol. 10. P. 41-46.
95. Shaoa L.X. et al. Steps toward industrialization of  $\text{Cu}$ -III-VI<sub>2</sub> thin-film solar cells: a novel full in-line concept // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. P. 1505-1509.
96. Hollingsworth J.A. et al. Single source precursors for fabrication of I-III-VI<sub>2</sub> thin-film solar cells via spray CVD // Thin Solid Films. 2003. Vol. 431-432, No. 1-2. P. 63-67.
97. Moudakir T., Djessas K., Masse G.  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  wide gap absorber grown by close-spaced vapor transport // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 270. P. 517-526.

98. Alberts V. Band gap engineering in polycrystalline Cu(In, Ga)(S, Se)<sub>2</sub> chalcopyrite thin films // *Materials Science and Engineering*. 2004. Vol. B107. P. 139-147.
99. Lincot D. et al. Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition // *Solar Energy*. 2004. Vol. 77. P. 725-737.
100. Delahoy A.E. et al. New technologies for CIGS photovoltaics // *Solar Energy*. 2004. Vol. 77. P. 785-793.
101. Bosio A. et al. Why CuInGaSe<sub>2</sub> and CdTe polycrystalline thin film solar cells are more efficient than the corresponding single crystal? // *Cryst. Res. Technol.* 2005. Vol. 40, No. 10-11. P. 1048-1053.
102. Otte K. et al. Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells for space application // *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 511-512. P. 613-622.
103. Shay J.L., Wernick J.H. Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties and applications. New York: Pergamon Press, 1975.
104. Wagner S. Chalcopyrites // *Topics in Appl. Phys.* 1977. Vol. 17. P. 171-196.
105. Авдонин Е., Авдонин С. Стеклодувные работы в газосветном производстве // *Вывески*. 2005. № 2.
106. Nadenau V. et al. Solar cells based on CuInSe<sub>2</sub> and related compounds: Materials and device properties and processing // *Prog. Photovolt.: Res. and Appl.* 1995. Vol. 3. P. 363-382.
107. Bodegård M., Cranoth K., Stolt L. Growth of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film by coevaporation using alkaline precursors // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 9-16.
108. Milnes A.G., Feucht D.L. Heterojunction and metal-semiconductor junctions. New York: Academic Press, 1972.
109. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. М.: Советское радио, 1977. Т. 1.
110. Ghosh B., Chakraborty D.P., Carter M.J. A novel back-contacting technology for CuInSe<sub>2</sub> thin films // *Semicon. Sci. Technol.* 1996. Vol. 11. P. 1358-1362.
111. Moons E., Engelhard T., Cahen D. Ohmic contacts to *p*-CuInSe<sub>2</sub> crystals // *Journal of Electronic Materials*. 1993. Vol. 22, No. 3. P. 275-280.
112. Matson R.J. et al. Metal contacts to CuInSe<sub>2</sub> // *Solar Cells*. 1984. Vol. 11. P. 301-306.
113. Горюнова Н.А. Химия алмазоподобных полупроводников Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1963.
114. Бергер Л.И., Прочухан В.Д. Тройные алмазоподобные полупроводники М.: Металлургия, 1968.
115. Горюнова Н.А. Сложные алмазоподобные полупроводники М.: Советское радио, 1968.
106. Abrahams S.C., Bernstein J.L. Piezoelectric-nonlinear distribution in A<sup>III</sup>B<sup>VI</sup>C<sup>VI</sup><sub>2</sub> and A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup>C<sup>V</sup><sub>2</sub> – type chalcopyrites // *J. Chem. Phys.* 1973. Vol. 59, No. 10. P. 5415-5422.
117. Robbins M., Philips J.C., Lambrecht V.C. Solid solution formation in the systems CuM<sup>III</sup>X<sub>2</sub> – AgM<sup>III</sup>X<sub>2</sub> where M<sup>III</sup> – In,Ga; X – S, Se, Te // *J. Phys. Chem. Solids*. 1973. Vol. 7, No 7. P. 1205-1209.
118. Gorynova N.A., Poplavnoi A.S., Chalgyshev V.A. Energy band structure of ternary diamond-like A<sup>2</sup>B<sup>4</sup>C<sup>5</sup><sub>2</sub> – type semiconductors // *Phys. Stat. Sol.* 1970. Vol. 39, No. 1. P. 9-12.
119. Morgan D.J. Energy band structure of semiconductor with the space D<sub>2d</sub> // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1970. Vol. 48, No. 2. P. 771-779.
120. Shay J.L., Tell B., Kasper H.M. P-d hybridization on the valence bands of I-III-VI<sub>2</sub> compounds // *Phys. Rev. B*. 1972. Vol. 5, No. 10. P. 5003-5005.
121. Shay J.L., Tell B. Energy band structure of I-III-VI<sub>2</sub> semiconductors // *Surf. Science*. 1973. Vol. 37. P. 748-762.
122. Shay J.L., Schiavone L.M. Electronic structure of AgInSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B*. 1973. Vol. 7, No. 10. P. 4485-4490.
123. Tell B., Bridenbaugh P.M. Aspects of the band structure of CuGaS<sub>2</sub> and CuGaSe<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B*. 1975. Vol. 12, No. 8. P. 3330-3335.
124. Поплавной А.С., Полыгалов Ю.И., Ратнер А.И. Структура энергетических зон CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, CuInTe<sub>2</sub> // *Изв. вузов*. 1976. № 6. С. 7-12.
125. Jaffe J.E., Zunger A. Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS<sub>2</sub>, CuGaS<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> and CuInSe<sub>2</sub> // *Phys. Rev. B*. 1983. Vol. 28, No. 10. P. 5822-5847.
126. Yooder K., Woolley J.C., Sa-Yakanit V. Effect of *p-d* hybridization in the valence bands of I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 30, No. 10. P. 5904-5915.
127. Jaffe J.E., Zunger A. Theory of the band-gap anomaly in ABC<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors // *Phys. Rev. B*. 1984. Vol. 29, No. 1. P. 1882-1906.
128. Shileika A. Energy band structure of chalcopyrite semiconductors // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1977. No. 35. P. 129-138.
129. Fishman G., Sermage B. Structure of the d level and *p-d* coupling in I-III-VI<sub>2</sub> chalcopyrite compounds // *Phys. Rev. B*. 1978. Vol. 18, No. 2. P. 7099-7103.
130. Thwaites M.J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J. The observation of a direct energy band gap CuInTe<sub>2</sub> single crystals using electroreflectance techniques // *Sol. St. Commun.* 1977. Vol. 23, No. 12. P. 905-906.
131. Thwaites M.J., Tomlinson R.D., Hampshire M.J. Observation of energy transition from lower valence band state in CuGaSe<sub>2</sub> // *Sol. St. Commun.* 1978. Vol. 27, No. 7. P. 727-728.
132. Yamamoto N. et al. Excitonic structure of CuGaS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)}</sub> and CuAlS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)}</sub> // *Japan J. Appl. Phys.* 1977. Vol. 16, No. 10. P. 1817-1822.
133. Yamamoto N., Horinaka H., Miyachi T. Temperature dependence of tetragonal distortion and crystal field splitting in CuGaS<sub>2</sub> // *Japan J. Appl. Phys.* 1979. Vol. 18, No. 2. P. 255-259.
134. Bodnar I.V., Korzun B.V., Lukomskii A.I. Composition dependence of the band gap of CuInS<sub>2x</sub>Se<sub>2(1-x)}</sub> // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1981. Vol. 105, No. 2. P. K143-K145.

135. Аверкиева Г.К., Медведкин Г.А., Яковленко А.А. Положительное кристаллическое расщепление в  $\text{CuInSe}_2$  // ФТП. 1983. Т. 17, No. 11. С. 2081-2084.
136. Medvedkin D.A., Rud Yu.V., Tairov M.A. Optical band gap absorption in  $\text{CuInSe}_2$  // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. Vol. 144, No. 2. P. 809-816.
137. Медведкин Г.А., Рудь Ю.В., Таиров М.А. Полупроводниковые кристаллы фотоприемников линейно-поляризованного излучения. Ташкент: ФАН, 1992.
138. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник / под ред. А.В. Новоселовой, В.Б. Лазарева. М.: Наука, 1979.
139. Ohashi T. et al. Preparation of  $\text{CuIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  thin film by sulfurization and selenization // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998. No. 50 P. 37-42.
140. Walter T. et al. Sequential process for the deposition of polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  thin films: Growth mechanism and devices // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. Vol. 41-42. P. 355-372.
141. Tiwari A.N., Pandya D.K., Chorpa K.L. Analysis of the photovoltaic properties of sprayed  $\text{CuInS}_2/\text{SnO}_x:\text{F}$  solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1987. Vol. 15. P. 121-133.
142. Contreras M.A. et al. High efficiency graded bandgap thin film polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -based solar cells // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1996. Vol. 41-42. P. 241-246.
143. Nadenau V., Walter T., Schock H.W. Growth of  $\text{CuInTe}_2$  polycrystalline thin film // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 146. P. 251-255.
144. Patel S.M., Patel A.D. Growth of  $\text{AgInSe}_2$  thin film // Thin Solid Films. 1993. Vol. 131. P. 53-58.
145. Weir R.D., Jessop P.E., Garside B.K. Growth and annealing of  $\text{AgInSe}_2$  thin films // Can. J. Phys. 1987. Vol. 65. P. 1033-1036.
146. El Moctar C.O. et al. Optical properties of  $\text{CuAlX}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) thin films obtained by annealing of copper, aluminum and chalcogen layers sequentially deposited // Thin Solid Films. 2000. Vol. 371. P. 195-200.
147. Schumann B., Tempel A., Kühn G. Epitaxial layers of  $\text{CuInSe}_2$  // Solar Cells. 1986. Vol. 16. P. 43-63.
148. Yamaguchi T. et al. Thin films of  $\text{CuInSe}_2$  produced by rf-sputtering with intentional oxygen doping. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 69, No. 11. P. 7714-7719.
149. Bodnar I.V., Gremenok V.F., Zaretskaya E.P. Preparation and properties of laser-evaporated  $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$  thin films // Thin Solid Films. 1992. Vol. 207. P. 54-56.
150. Зарецкая Е.П., Гременок В.Ф., Викторов И.А. Пленки  $\text{CuInSe}_2$ , полученные лазерным испарением в среде кислорода // ЖПС. 1994. Т. 61, №. 5-6. С. 455-459.
151. Rau U. et al. Oxygenation and air-annealing effects on the electronic properties of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  films and devices // J. Appl. Phys. 1999. Vol. 86. P. 497-505.
152. Rau U. et al. Air-annealing effects on polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  heterojunctions // Solid State Phenomena. 1999. Vol. 67-68. P. 409-414.
153. Noify R., Powell R., Matson R.J. On the effect of stoichiometry and oxygen on the properties of  $\text{CuInSe}_2$  thin films and devices // Solar Cells. 1987. Vol. 21. P. 55-63.
154. Devaney W.E. et al. Structure and properties of high efficiency  $\text{ZnO}/\text{CdZnS}/\text{CuInGaSe}_2$  solar cells // IEEE Transaction on Electron Devices. 1990. Vol. 37, No. 2. P. 428-432.
155. Zweigart S. et al. Studies of the growth mechanism of polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  thin films prepared by sequential process // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 146. P. 233-238.
156. Niki S. et al. Heteroepitaxy and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  on  $\text{GaAs}(001)$  // J. Crystal Growth. 1995. Vol. 150. P.1201-1205.
157. Merino J.M. et al. Flash evaporation of chalcogenide thin films // Thin Solid Films. 2000. Vol. 361-362. P. 22-27.
158. Yamaguchi T., Matsufura J., Yoshida A. Thin films prepared by RF sputtering from various compositional targets // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1992. Vol. 27. P. 25-35.
159. Boyele D.S. et al. Novel approach to the chemical bath deposition of chalcogenide semiconductors // Thin Solid Films. 2000. Vol. 361-362. P. 150-154.
160. Basol B.M. Low cost techniques for the preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$  absorber layers // Thin Solid Films. 2000. Vol. 361-362. P. 514-519.
161. Guillen C., Herrero J. Improvement of the optical properties of electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  thin films by thermal and chemical deposition // Solar Energy Materials and Solar Cells. 1998. Vol. 43. P. 47-57.
162. Stanbery B.J. Copper indium selenides and related materials for photovoltaic devices // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2002. Vol. 27, No. 2. P. 73-117.
163. Ramanathan K. et al. Properties of 19.2% efficiency  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInGaSe}_2$  thin-film solar cells // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. 2003. Vol. 11. P. 225-230.
164. Kishiya K. et al. Development of high-efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum // Jpn. J. Appl. Phys. 1995. Vol. 34, No. 1. P. 54-60.
165. Alberts V. et al. Preparation of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  polycrystalline thin films by two-stage selenization process using  $\text{H}_2\text{Se}-\text{Ar}$  gas // J. Phys. D.: Appl. Phys. 1998. Vol. 31. P. 2869-2876.
166. Kristensen R.D.L., Sahu S.N., Haneman D. Flash evaporation of  $\text{CuInSe}_2$  films // Solar Energy Materials and Solar Cells 1988. Vol. 17. P. 329-345.
167. Park S.C. et al. Fabrication of  $\text{CuInSe}_2$  films and solar cells by the sequential evaporation of  $\text{In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}$  binary compounds // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2001. Vol. 69. P. 99-105.

168. Sakata H., Ogawa H. Optical and electrical properties of flash-evaporated amorphous  $\text{CuInSe}_2$  films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. Vol. 63. P. 259-265.
169. Akl A.A.S. et al. Structural study of flash evaporated  $\text{CuInSe}_2$  thin films // *Vacuum*. 2001. Vol. 61. P. 75-84.
170. Klenk M. et al. Properties of flash evaporated chalcopyrite absorber films and solar cells // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 387. P. 47-49.
171. Klenk M. et al. Preparation of device quality chalcopyrite thin films by thermal evaporation of compound materials // *Semicond. Sci. Technol.* 2002. Vol. 17. P. 435-439.
172. Contreras M. et al. Issues on the chalcopyrite/defect-chalcopyrite junction model for high-efficiency  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells // *Appl. Phys. Lett.* 1993. Vol. 63, No. 13. P. 1824-1826.
173. Alberts V. et al. Preparation of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  polycrystalline thin films by two-stage selenization processes using  $\text{H}_2\text{Se-Ar}$  gas // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1998. Vol. 31. P. 2869-2876.
174. Kyshiya K. et al. Development of high-efficiency  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin film solar cells by selenization with elemental Se vapor in vacuum // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 37. P. 54-56.
175. Adurodija F.O. et al. Growth of  $\text{CuInSe}_2$  thin films by high vapor Se treatment of co-sputtered Cu-In alloy in a graphite container // *Thin Solid Films*. 1999. No. 338. P. 13-19.
176. Adurodija F.O., Carter M.J., Hill R. Synthesis and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films from Cu, In and Se stacked layers using a close graphite box // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. Vol. 40. P. 359-369.
177. Dhere N.G., Lynn R.W.  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  thin film solar cells by two-selenizations process using Se vapor // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1996. Vol. 41-42. P. 271-279.
178. Mudry A.V. et al. Optical characterisation of high-quality  $\text{CuInSe}_2$  thin films synthesised by two-stage selenisation process // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 431-432. P. 193-196.
179. Gremenok V.F. et al. Fabrication of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin films by selenization process for solar cells // *International Scientific Journal for Alternative Energy Ecology*. 2004. No. 5 (15). P. 39-43.
180. Gremenok V.F. et al. Preparation of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin film solar cells by two-stage selenization processes using  $\text{N}_2$  gas // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005. Vol. 89, No. 1-2. P. 129-137.
181. Shön J.H., Alberts V., Bucher E. Structural and optical characterization of polycrystalline  $\text{CuInSe}_2$  // *Thin Solid Films*. 1997. Vol. 301. P. 115-121.
182. Ohashi T. et al. Preparation of  $\text{CuIn(S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  thin films by sulfurization and selenization // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 50, No. 1. P. 37-42.
183. Liu C.P., Tseng B.H. Preparation and characterization of  $\text{CuInS}_2$  thin films completely converted from  $\text{CuInSe}_2$  by sulfurization // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 480-481. P. 50-54.
184. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V-VII групп / под ред. И. Филова. Л.: Химия, 1989.
185. Adurodija F.O. et al. Production of high quality  $\text{CuInSe}_2$  thin film from magnetron sputtered ultra-thin Cu-In multilayers // *Journal of Materials Science Letters*. 1996. Vol. 15. P. 478-481.
186. Зарецкая Е.П. и др. Структурные характеристики пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных методом двухступенчатой селенизации слоев Cu-In // *Доклады НАН Беларуси*. 2000. Т. 44, № 5. С. 44-48.
187. Gremenok V.F. et al. Formation of  $\text{CuInSe}_2$  thin films by thermal diffusion of selenium into Cu-In layers // *Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich, 22-26 October 2001 / Munich, 2001*. P. 1086-1089.
188. Способ получения халькопиритных  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  или  $\text{CuGaSe}_2$  тонких пленок. Пат. 5894 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси – № а 20010307; заявл. 02.04.01; опубл. 30.03.04 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. 2004. № 1. С. 208.
189. Способ получения халькопиритных  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  тонких пленок. Пат. 2212080 Россия, МПК7 Н 01 L 31/18 / Ф.В. Курдесов, В.Б. Залесский, В.И. Ковалевский, В.Ф. Гременок; заявитель ГНУ Ин-т электрон. НАН Беларуси – № а 2001130947; заявл. 16.11.01; опубл. 10.09.03 // *Официальный бюл. / Российское агентство по пат. и товар. знак*. 2003. № 25 (III ч.). С. 587.
190. Способ получения пленок твердых растворов  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_x\text{In}_x\text{VI}_2$ . Пат. 7739 Респ. Беларусь, МПК7 Н 01 L 31/18 / В.Ф. Гременок, Е.П. Зарецкая, В.Б. Залесский; заявитель ГНУ Ин-т физ. тверд. тела и полупр. НАН Беларуси – № а 20030307; заявл. 10.04.03; опубл. 30.03.06 // *Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці*. 2006. № 1. С. 141.
191. Залесский В.Б. и др. Получение и исследование пленок  $\text{CuInSe}_2$  для солнечных элементов многокристалльных модулей // *Новые технологии изготовления многокристалльных модулей: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25-29 сентября 2000 г. / БГУИР; редкол.: М.П. Батура [и др.]. Минск, 2000*. С. 30-33.
192. Зарецкая Е.П. и др. Свойства пленок  $\text{CuInSe}_2$ , полученных селенизацией слоев Cu-In // *ЖТФ*. 2000. Т. 70, вып. 10. С. 141-142.
193. Zaretskaya E.P. et al. Properties of  $\text{CuInSe}_2$  polycrystalline thin films prepared by selenization of co-sputtered Cu-In alloys // *Polycrystalline Semiconductors VI: scien. art. / Scitec Publ.; edited by O. Bonnaund. Switzerland, 2001*. P. 287-292.

194. Залесский В.Б., Курдесов Ф.В., Гременок В.Ф. Синтез  $\text{CuInSe}_2$  светопоглощающих слоев в ква-зизамкнутой системе в потоке инертного газа // Высокие технологии в промышленности России: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 29-30 июня 2001 г. / Цехномаш; редкол.: В.В. Лунин [и др.]. Москва, 2001. С. 87-91.
195. Mudry A.V. et al. Optical characterisation of high-quality  $\text{CuInSe}_2$  thin films synthesised by two-stage selenisation process // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 431-432. P. 193-196.
196. Yakushev M.V. et al. Influence of the growth temperature on the structural quality of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  and  $\text{CuInSe}_2$  thin films for solar cells applications // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 451-452. P. 133-136.
197. Зарецкая Е.П. и др. Влияние условий синтеза на свойства пленок  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  // Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26-28 Октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. Минск, 2005. Т. 1. С. 452-455.
198. Adurodija F. et al. Formation of  $\text{CuIn(S,Se)}_2$  thin film by thermal diffusion of sulfur and selenium vapors into Cu-In alloy within a closed graphite container // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999. Vol. 50. P. 287-297.
199. Preparation of  $\text{CuIn(S}_x\text{Se}_{1-x})_2$  thin film by sulfurization and selenization / T. Ohashi [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 50. P. 37-42.
200. Martil J. et al. Structural, electrical, and optical properties of  $\text{CuGaSe}_2$  rf sputtered thin films // *J. Appl. Phys.* 1990. Vol. 68, No. 1. P. 189-194.
201. Yamaguchi T., Matsufusa J., Yoshida A. Structural properties of  $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films prepared by Rf sputtering // *J. Appl. Phys.* 1992. Vol. 72, No. 12. P. 5657-5662.
202. Ermer J.H. et al.  $\text{CdS/CuInSe}_2$  junction fabricated by DC magnetron sputtering of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{In}_2\text{Se}_3$  // *Solar Inc., IEEE*. 1985. Vol. 68. P. 1655-1658.
203. Thornton J.A. Fundamental processes in sputtering of relevance to the fabrication of thin film solar cells // *Solar Cells*. 1987. Vol. 21. P. 41-54.
204. Thouin L. et al. Properties of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  prepared by electrodeposition // *J. Electroanal. Chem.* 1994. 374, 81.
205. Qui X., Shih I. Heterojunctions cells on electrodeposited  $\text{CuInSe}_2$  films // *Solar Energy Mater. and Solar Cells*. 1987. Vol. 15. P. 219-223.
206. Tzvetkova E. et al. Preparation and structure of annealed  $\text{CuInSe}_2$  electrodeposited films // *Thin Solid Films*. 1997. № 317. P. 101-106.
207. Sebastian P.J. et al. CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electrodeposited precursors // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999. Vol. 59. P. 125-135.
208. Rastogi A.C. et al. Growth phases during electrochemical selenization of vacuum deposited CuIn layers for the formation of semiconducting  $\text{CuInSe}_2$  films // *Thin Solid Films*. 1999. № 357. P. 179-188.
209. Savadogo O. Chemically and electro-chemically deposited thin films for solar energy materials // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 52. P. 361-388.
210. Calixto E. et al.  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  based photovoltaic structure by electrodeposition and processing // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 55. P. 23-29.
211. Herrero J. et al. Photovoltaic windows by chemical bath deposition // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 28-33.
212. Bhattacharya R.N. et al.  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  -based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 55. P. 83-94.
213. Bhattacharya R.N. et al. 15,4%  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  -based photovoltaic cells from solution-based precursor films // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 396-399.
214. Orsal G. et al. Study of polycrystalline  $\text{CuGaSe}_2$  thin films deposited by MOCVD onto  $\text{ZnO}$  substrates // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 135-139.
215. Bougnot J., Duchemin S., Savelli M. Chemical spray pyrolysis of  $\text{CuInSe}_2$  thin films // *Solar Cells*. 1986. Vol. 16. P. 221-236.
216. Reddy K.T.R., Chalapathy R.B.V. Structural properties of  $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$  thin films deposited by spray pyrolysis // *J. Cryst. Res Technol.* 1999. Vol. 34, No. 1. P. 127-132.
217. Reddy K.T.R., Chalapathy R.B.V. Preparation and properties of sprayed  $\text{CuGa}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{Se}_2$  thin films // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998. Vol. 50. P. 19-24.
218. Safarman W.N., Zhu J. Effect of substrate temperature and deposition profile on evaporated  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  films and devices // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 473-477.
219. Ard M.B. et al. Growth of  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  thin films by coevaporation using alkaline precursors // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 9-16.
220. Щука А.Л. Получение тонких пленок с помощью лазерного излучения // Зарубежная электронная техника. 1973. Т. 72, № 24. С. 38-65.
221. Пилянкевич А.Н. и др. Лазерное напыление тонких пленок. Киев, 1980 (Препринт / Акад. наук Украины. Ин-т проблем материаловедения; № 3).
222. Chrisey D.B., Hubler G.K. Pulsed laser deposition of thin films. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
223. Bodnar I.V. Preparation and properties of laser - evaporated  $\text{CuGa}_{0.1}\text{In}_{0.9}\text{Se}_2$  thin films // *Thin Solid Films*. 1992. Vol. 207. P. 54-56.
224. Hill A.E. et al. Laser ablation of  $\text{CuInSe}_2$  and  $\text{CuInGaSe}_2$  alloys for solar cell applications // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993. Vol. 285. P. 483-489.
225. Leppavuori S. et al. Laser ablation deposition as a preparation method for sensor materials // *Sensors and Actuators A*. 1994. Vol. 41-42. P. 145-149.
226. Schaffler R. et al. Pulsed laser deposition and characterization of  $\text{CuInSe}_2$  thin films for solar cell

- applications // *Materials Science Forum*. 1995. Vol. 173-174. P. 135-140.
227. Wagner G. et al. Structural properties of thin  $Zn_{0.62}Cu_{0.19}In_{0.19}S$  alloy films grown on Si (111) substrates by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 356. P. 80-85.
228. Gremenok V.F. et al. Chalcopyrite  $Cu(Ga,In)Se_2$  thin films produced by laser-assisted evaporation // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32, No. 32-3. P. 90-91.
229. Киндяк В.В. и др. Оптические константы лазерноосажденных пленок  $CuGaSe_2$  вблизи фундаментального края поглощения // *ФТП*. 1993. Т. 27, вып. 7. С. 1154-1157.
230. Зарецкая Е.П. и др. Фотоэлектрические свойства лазерно-осажденных слоев  $p-CuInSe_2$  и структур на их основе // *ЖПС*. 1994. Т. 60, № 3-4. С. 336-340.
231. Gremenok V.F. et al. Laser deposited  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin films: preparation and characterization // *J. Cryst. Res. Techn.* 1996. Vol. 31, No. 2. P. 485-488.
232. Kindyak A.S., Kindyak V.V., Gremenok V.F. Energy gap variations in thin laser-deposited  $Cu(In,Ga)Se_2$  films // *Materials Letter*. 1996. Vol. 28. P. 273-275.
233. Зарецкая Е.П. и др. Структурные свойства лазерно-осажденных пленок  $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$  // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22, вып. 14. С. 53-57.
234. Zaretskaya E.P. et al. Characterization of  $Cu(In,Ga)Se_2$  laser-deposited thin films: structural and photosensitive properties // *Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.; edited by R.D. Tomlinson*. London, 1998. P. 361-364.
235. Mudryi A.I. et al. Characterization by photoluminescence of  $Cu(Ga,In)Se_2$  thin films prepared by laser deposition // *Ternary and Multinary Compounds: scien. art. / Inst. Phys. Publ.; edited by R.D. Tomlinson*. London, 1998. P. 465-468.
236. Иванов В.А., Викторов И.А., Гременок В.Ф. Фотоэлектрические свойства тонких пленок  $p-CuInSe_2$ , полученных импульсным лазерным испарением // *ЖПС*. 1999. Т. 66, № 1. С. 138-141.
237. Боднарь И.В. и др. Фотоэлектрические свойства поверхностно-барьерных структур  $In/p-(Cu,Ag)Ga(Se,Te)_2$  // *ЖПС*. 1999. Т. 66, № 1. С. 141-143.
238. Гременок В.Ф. и др. Пленки халькопиритных полупроводников I-III-VI<sub>2</sub>: получение, исследование и применение // *Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. науч. ст. / Бел. наука; под науч. ред. Н.М. Олехновича*. Минск, 2003. С. 298-305.
239. Rud Yu.V. et al. Photoelectrical properties of  $In/p-(Cu,Ag)(In,Ga)(Se,Te)$  surface-barrier structures // *Polycrystalline Semiconductors V: scien. art. / Scitec Publ.; ed. by J.H. Werner*. Switzerland, 1999. P. 415-420.
240. Гременок В.Ф. Исследование фоточувствительных структур на основе полупроводниковых соединений  $A^IVB^III C^VI_2$  // *Актуальные проблемы физики твердого тела: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 26-28 октября 2005 г.; в 2 т. / Изд. Центр БГУ; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]*. Минск, 2005. Т. 1. С. 372-375.
241. Гременок В.Ф. и др. Солнечные элементы на основе пленок  $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ , полученных импульсным лазерным испарением // *ФТП*. 2002. Т. 36, № 3. С. 360-363.
242. Powalla M. et al. Large-area CIGS modules: Pilot line production and new developments // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2006. Vol. 90. P. 3158-3164.
243. Probst V. et al. New developments in  $Cu(In,Ga)(S, Se)_2$  thin film modules formed by rapid thermal processing of stacked elemental layers // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2006. Vol. 90. P. 3115-3123.
244. Hariskos D. et al. Buffer layers in  $Cu(In,Ga)Se_2$  solar cells and modules // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 480-481. P. 99-109.
245. Ortega-Borges R., Lincot D. Mechanism of chemical bath deposition of cadmium sulphide thin films in the ammonia-thiourea system. In situ kinetic study and modelization // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140, No. 12. P. 3464-3473.
246. Kostoglou M. et al. Progress towards modelling the CdS chemical bath deposition process // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 387. P. 115-117.
247. Поликанин А.М. и др. Оптимизация буферного CdS-слоя для эффективных солнечных элементов на основе  $Cu(In,Ga)Se_2$  // *ЖПС*. 2004. Т. 71, № 5. С. 683-688.
248. Залесский В.Б. и др. Тонкопленочные солнечные элементы на основе  $Cu(In,Ga)Se_2$  слоев, полученных методом селенизации металлических прекурсоров // *Оптоэлектронные и информационные технологии: Сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева*. Минск, 2003. С. 212-225.
249. Гременок В.Ф. Тонкопленочные солнечные элементы на основе  $Cu(In,Ga)Se_2$  слоев // *Российские технологии для индустрии: материалы 9-го Международного Семинара, Санкт-Петербург, 30 мая – 1 июня 2005 г. / ФТИ РАН; редкол.: Г.Ф. Терещенко [и др.]*. С.-Петербург, 2005. С. 59-60.
250. Gremenok V.F. et al. Investigation of  $CuInZnSe_2$  thin films for solar cell applications // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 487, No. 1-2. P. 193-198.
251. Gremenok V.F. et al. Preparation of  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin film solar cells by two-stage selenization processes using  $N_2$  gas // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2005. Vol. 89, No. 1-2. P. 129-137.
252. Siebentrit S. Alternative buffers for chalcopyrite solar cells // *Solar Energy*. 2004. Vol. 77. P. 767-775.
253. Kessler J. et al. Interface engineering between  $CuInSe_2$  and  $ZnO$  // *IEEE*. 1993. Vol. 1, No. 93. P. 447-451.
254. Look D. et al. The path to  $ZnO$  devices: donor and acceptor dynamics // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 2003. Vol. 195, No. 1. P. 171-177.

255. Lee J. et al. RF sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based solar cell applications // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2000. Vol. 64. P. 185-195.
256. Goncharova O. et al. Structural and optical characteristics of zinc oxide thin films formed by reactive magnetron sputtering // *Plasma Physics and Plasma Technology: IV International Conference Proceedings, Minsk, 15-19 September 2003: in 2 vol. / IMAP NASB; editors: V.S. Burakov [et al]. Minsk, 2003. Vol. 2. P. 622-625.*
257. Залесский В.Б. и др. Свойства пленок оксида цинка, полученных методом реактивного магнетронного распыления цинковой мишени // *Оптоэлектронные и информационные технологии: сб. науч. тр. / УП АРТИ-ФЕКС; под науч. ред. А.А. Ковалева. Минск, 2003. С. 185-200.*
258. Залесский В.Б. и др. Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик // *Физика и Технология Тонких Пленок: материалы IX Междунар. конф., Харьков, 19-24 мая 2003 г.: в 3 т. / Харьков; редкол.: В.М. Шулаев [и др.]. Харьков, 2003. Т. 2. С. 114-115.*
259. Разработка образцов нового поколения солнечных батарей и фотопреобразователей для КА связи и ретрансляции: отчет о НИР / Институт Электроники НАН РБ; рук. В.Б. Залесский. Минск, 2002. № ГР 20022926.
260. Durose K. et al. Physical characterization of thin-film solar cells // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2004. Vol. 12. P. 177-217.
261. Yu E.T. Nanoscale characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe techniques // *Materials Science and Engineering*. 1996. Vol. R17. P. 147-206.
262. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учеб. пособие / Рос. Акад. Наук, Ин-т физики микроструктур. Нижний Новгород, 2004.
263. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy // *IBM Journal of Research and Development*. 2000. Vol. 44, No. 1-2. P. 279-293.
264. Binnig G., Quate C.F., Gerber C.H. Atomic force microscope // *Physical Review Letter*. 1986. Vol. 56, No. 9. P. 930-933.
265. Meyer E. Atomic force microscopy // *Progressing Surface Science*. 1992. Vol. 41. P. 3-49.
266. Xu Q., Hsu J.W.P.. Electrostatic force microscopy studies of surface defects on GaAs/Ge films // *J. Appl. Phys.* 1999. Vol. 85, No. 5. P. 2465-2472.
267. Vatel O., Tanimoto M. Kelvin probe force microscopy for potential distribution measurement of semiconductor devices // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 77, No. 6. P. 2358-2362.
268. Williams C.C. Two-dimensional dopant profiling by scanning capacitance microscopy // *Annual Reviews of Materials Science*. 1999. Vol. 29. P. 471-478.
269. Marchiando J.F., Kopanski J.J. Regression procedure for determining the dopant profile in semiconductors from scanning capacitance microscopy data // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92, No. 10. P. 5798-5809.
270. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок / под ред. В.В. Белошвицкого. М.: Мир, 1989.
271. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1973.
272. JCPDS-International center for diffraction data, PCPDFWIN, v. 2.00, 1998.
273. Палатник Л.С., Сорокин В.К. Основы пленочного полупроводникового материаловедения М.: Энергия, 1973.
274. Майселл Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок: справочник: в 2 т. М.: Советское радио, 1977. Т. 1.
275. Brewster D. Treatise on Optics. London: Longman, Rees, Orme, Brown, Green and Taylor, 1831.
276. Rothen A. The ellipsometer, an apparatus to measure thicknesses of thin surface films // *Review of Scientific Instruments*. 1945. Vol. 16, No. 2. P. 26-30.
277. Paulson P.D. et al. Optical characterization of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> alloy thin films by spectroscopic ellipsometry // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 94, No. 2. P. 879-888.
278. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников / под ред. В.М. Тучкевича. М.: Наука, 1977.
279. Валеев А.С. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев // *Оптика и спектроскопия*. 1963. Т. XV, вып. 4. С. 500-511.
280. Minkov A. Method for determining the optical constants of a thin film on a transparent substrate // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1989. Vol. 22. P. 199-205.
281. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. М.: Высшая школа, 1987.
282. Meyer D.L., Shroder D.K. Contact resistance: its measurement and relative importance to power loss in a solar cell // *IEEE Transaction electron devices*. 1984. Vol. ED-31, No. 5. P. 6647-6653.
283. Кучис Е.В. Методы исследования эффекта Холла. М.: Сов. радио, 1974.
284. Shroder D.K. Semiconductor material and device characterization. New York: Wiley, 1990. P. 490-494.
285. Miller R.C., Bhat R. Some remarks on excitation spectra versus photoluminescence spectra for the evaluation of quantum wells // *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64, No. 7. P. 3647-3649.
286. Pankove J.I. Optical processes in semiconductors. New York: Dover, 1971.
287. Yu P., Cardona M. Fundamental of semiconductors / 2nd ed. Berlin: Springer, 1999. P. 333-361.
288. Gilliland G.D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors // *Materials Science and Engineering Reports*. 1997. Vol. 18. P. 99-354.
289. Dagan G. et al. Defect level identification in CuInSe<sub>2</sub> from photoluminescence studies // *Chem. Mater*. 1990. Vol. 2. P. 286-293.
290. O'Connor D.V., Phillips D. Time-correlated single photon counting. San Diego: Academic, 1984.

291. Goucher F.S. et al. Theory and experiment for a germanium p-n junction // *Physical Review*. 1951. Vol. 81. P. 637-642.

292. Пак П.Ю., Фатеев В.А., Шашкин В.В. Исследование слоев МЛЭ КРТ методом сканирующей лазерной микроскопии // *Прикладная физика*. 2003. № 6. С. 113-119.

293. Sawyer W.D. An improved method of light-beam-induced current characterization of grain boundaries // *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 59. P. 2361-2365.

294. Galloway S.A., Edwards P.R., Durose K. Characterisation of thin-film CdS/CdTe solar cells using electron beam induced current // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1999. Vol. 57. P. 61-74.

295. Rechid J. et al. Characterising superstrate CIS solar cells with electron beam induced current // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 361-362. P. 198-202.

296. Hiltner J.F., Sites J.R. Micron-resolution photocurrent of CdTe solar cells using multiple wavelengths // *Proceedings of the Materials Research Society*. 2001. Vol. 668. P. H981-H986.



**UZBEKISTAN 2009 –  
4-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА  
"ЭНЕРГЕТИКА, ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ, ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЕ  
ОБОРУДОВАНИЕ, ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА,  
КАБЕЛИ, СВЕТОТЕХНИКА, НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ  
В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ"**



Время проведения: **23.09.2009 – 25.09.2009**  
Место проведения: **Узбекистан, Ташкент**  
Темы: **Энергетика, Электроника и электроэнергетика, Метизная, проволочно-канатная, кабельная**

**Power Uzbekistan – это**

- Более 70 компаний-участников; • Посетители-специалисты отрасли из Узбекистана, стран СНГ и дальнего зарубежья;
- Технические семинары по энергетике и энергосбережению и презентации; • Целевая рекламная кампания по привлечению посетителей; • Лучшая выставочная площадка Узбекистана.

Тематика данной выставки позволяет показать развитие и потенциал в таких важнейших областях промышленности, как электроэнергетика, электротехника, строительство, связь, угольная промышленность, нефтегазовый комплекс, ЖКХ, которые формируют экономику Узбекистана.

**Официальная поддержка выставки**

ГАК «Узбекэнерго»СО  
«Узсувэнерго» при Министерстве сельского и водного хозяйства Республики Узбекистан

**Основные тематические разделы**

- |  |  |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>– Электрические машины и комплектующие</li> <li>– Низковольтная аппаратура</li> <li>– Высоковольтное оборудование</li> <li>– Оборудование и технологии для угольной промышленности</li> <li>– Кабели, провода, аксессуары</li> <li>– Электроизоляционные материалы и изоляторы</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>– Преобразовательная техника</li> <li>– Электроника и электронные компоненты</li> <li>– Контрольно-измерительные приборы и автоматика</li> <li>– Электромонтажное оборудование и электроинструменты</li> <li>– Энергосберегающие технологии и оборудование</li> <li>– Альтернативные источники энергии</li> <li>– Светотехника</li> </ul> |
|--|--|