

ЛЕГИРОВАНИЕ БАЗОВОГО МАТЕРИАЛА CDS ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ
ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПЕРЕХОДА CDS – CU_{2-x}S

DOPING OF CDS BASE MATERIAL FOR SOLAR PHOTOCELLS BASED
ON CDS – CU₂-XS HETEROJUNCTION

CDS - CU₂-XS GETEROJUNKSIYASI ASOSIDAGI SOLAR FOTOLELLAR
UCHUN CDS ASOSIY MATERIALLARNI DOPING

Иброхимова Адолатхон Адхамжон кизи

*Студент факультета вычислительной техники Сервисно-сервисного
направления группы 680-23*

*Ферганский филиал Ташкентского
университета информационных технологий
имени Хarezми Мухаммад ал-
@lesoleil_13*

adolathonibrohimova4@gmail.com

Сатволдиев Иномжон Абдусалимович

*Ассистент кафедры Естественных наук
Ферганский филиал Ташкентского
университета информационных технологий
имени Хarezми Мухаммад ал-*

@INOMJON1985

gift.85@mail.ru

+998901624788

Аннотация В статье рассмотрена нестабильность параметров солнечных элементов (СЭ) типа Cu_{2-x}S–CdS связана с окислением, изменением фазового состава Cu_{2-x}S, диффузией атомов меди из Cu_{2-x}S в CdS, а также распадом пересыщенного твердого раствора собственных донорных дефектов в базовом материале CdS [1].

Abstract The article discusses the instability of the parameters of solar cells (SC) of the Cu_{2-x}S–CdS type associated with oxidation, changes in the phase composition Cu_{2-x}S, diffusion of copper atoms from Cu_{2-x}S to CdS, as well as the decomposition of the supersaturated solid solution of intrinsic donor defects in the base material CdS [1].

Izoh Maqolada oksidlanish bilan bog'liq turdagi quyosh batareyalari (SC) parametrlarining beqarorligi Cu_{2-x}S–CdS, faza tarkibining o'zgarishi Cu_{2-x}S, mis atomlarining Cu_{2-x}S dan CdS -gacha tarqalishi, shuningdek, ichki donor nuqsonlarning o'ta to'yingan qattiq eritmasining parchalanishi muhokama qilinadi. asosiy material CdS [1].

Ключевые слова

солнечных элемент, диффузия, сульфид кадмий, донор, фотоэлемент.

Key words

solar cell, diffusion, cadmium sulfide, donor, photocell.

Kalit so'zlar

quyosh batareyasi, diffuziya, kadmiy sulfid, donor, fotoelement.

Для снижения составляющей, связанной с окислением, используется герметизация различными покрытиями. А для снижения изменения фазового состава сульфида меди необходимо подобрать стехиометрический состав. Одним из путей снижения скорости диффузии меди в CdS , а также распад твёрдого раствора собственных донорных дефектов в CdS , и следовательно, деградации параметров СЭ, является легирование базового материала донорной примесью. Такими примесями являются доноры замещения – элементы IV (In , Ga) и VII (Cl , Br) группы периодической системы Менделеева, а также, как показали наши исследования, доноры внедрения – междоузельные атомы Au .

Целью настоящей работы является получение и исследование свойств CdS , легированного золотом различной концентрации.

Золото вводилось в суспензию CdS в виде водного раствора золотохлористоводородной кислоты $[H(AuCl_4) \cdot 4H_2O]$. В таблице 1 приведено количество золота и водного раствора $[H(AuCl_4) \cdot 4H_2O]$, введенных 100 г порошка сульфида кадмия с целью получения базового материала с концентрацией доноров $10^{16} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 1.

CdS (г)	N_D, Au (см^{-3})	$\frac{g \cdot \text{атом} Au}{g \cdot \text{моль} CdS}$	Au (г)	$[H(AuCl_4) \cdot 4H_2O]$ (мл)
100	10^{16}	$1,66 \cdot 10^{-8}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-1}$
100	10^{17}	$1,66 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	1,3
100	10^{18}	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	13
100	10^{19}	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	130

После тщательного перемешивания суспензия высушивалась при температуре $100 - 150^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Порошок затем прессовался в таблетки диаметром 1 см, которые отжигались по обычной технологии изготовления нелегированных таблеток в квазизамкнутом объеме при слабом доступе воздуха.

Введение Au непосредственно в порошок сульфида кадмия обеспечило его равномерную концентрацию по всему объему спрессованной таблетки. Это позволило избежать появления различных профилей, характеризующихся значительными градиентами концентрации донорной примеси в базовом материале CdS . В случаях введения доноров диффузией с поверхности наличие таких профилей приводит в

дальнейшем в процессе работы СЭ к их размытию и к нестабильности параметров СЭ. Введения золота способствует также ускорению процесса спекания базового материала CdS , по видимому, вследствие того, что:

- Au не образует летучих соединений, в отличие от Cl :

- Au не реагирует с кислородом воздуха в квазизамкнутом объеме, как например In или Ga , что снижает O_2 в базовом материале СЭ и способствует лучшей его рекристаллизации при спекании (большой размер зерна и большая скорость рекристаллизации (рис.1)). Большой размер зерна в свою очередь способствует уменьшению общей площади границ зерен, по которым, как правило, происходит образования медных «закороток» и, вследствие этого, ухудшение параметров СЭ;

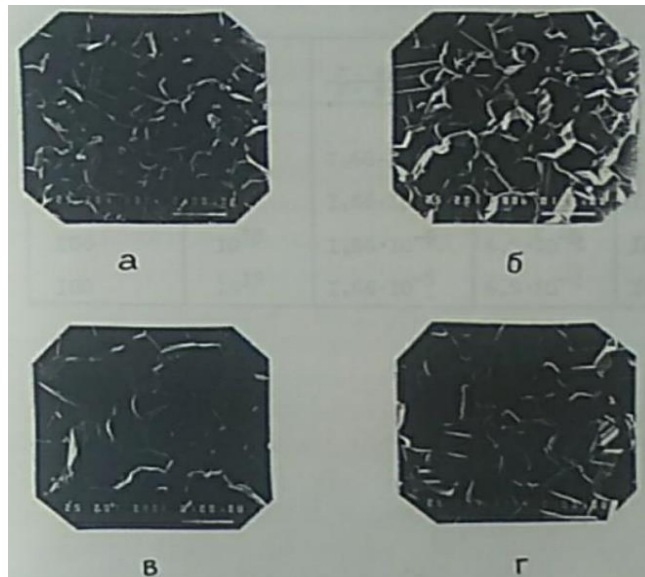


Рис. 1 Микрофотографии таблеток $CdS:Au$ при различных концентрациях золота: а) - 10^{16} ; б) - 10^{17} ; в) - 10^{18} ; г) - 10^{19} ;

- Au являясь донором внедрения, он не вытесняет атомы основного вещества при спекании в междоузлия и, таким образом не приводит к образованию дефектов, обуславливающих нестабильность параметров СЭ.

Таким образом, введение золота позволило на режим процесса спекания спрессованных спеченных таблеток сульфида кадмия, изменив его в направлении увеличения стабильности базового материала. После спекания на керамических таблетках создавался гетеропереход по стандартной технологии путем химической обработки таблеток CdS в водном растворе соли одновалентной меди $CuCl$.

Технология изготовления гетеропары $CdS-Cu_2 S$.

Получение тонкопленочного CdS .

Основные методы изготовления гетероперехода в были разработаны при конструировании фотоэлементов. Впервые фотоэлемент с поликристаллическим слоем был изготовлен Карлсоном в 1956 г. В настоящее время для получения слоя применяют осаждение из паровой фазы, метод пульверизации, катодное распыление и спекание [10].

Осаждение из паровой фазы.

Чаще всего термическое испарение в вакууме проводится в открытых системах, в которых тигель и подложка устанавливаются в одном и том же объеме, ограниченном вакуумной камерой. Температура подложки, в процессе испарения, оказывает определяющее влияние на свойства осажденного материала. Оптимальное значение температуры составляет 180-200° С.

Тигель для испаряемого вещества обычно изготавливают из кварца. Испарение чистого CdS проводят при температуре тигля, приблизительно равной 1000° С; испаряемый материал можно загружать в тигель в виде порошка или гранул.

Несовершенство метода испарения в открытом вакууме заключается в загрязнении пленки, что связано с наличием примесей в системе для испарения, а также в необходимости проведения дополнительной рекристаллизации.

Катодное распыление.

В данном случае слои образуются катодным распылением в атмосфере инертного газа. Для этого можно использовать кадмиевый катод и такие газы как H_2 S/Ar или S/Ar. Ионы меди, образующиеся в результате диссоциации во время разряда, взаимодействуют с атомами кадмия на поверхности подложки.

Преимущество этого метода состоит в том, что химический состав получаемой пленки аналогичен составу катода.

Химическое осаждение методом пульверизации.

Метод пульверизации состоит в том, что на нагретую подложку разбрызгивается раствор, содержащий химические элементы, необходимые для получения CdS. Этот метод хорошо подходит для промышленного производства пленок CdS, благодаря его простоте и низкой стоимости. Метод пульверизации позволяет избежать значительных потерь порошка CdS, характерных для термического испарения. Подробное описание этого технологического процесса рассмотрен ниже, поскольку этот метод использовался для получения гетероперехода формирователя сигналов изображения.

Метод спекания.

Пленки CdS тонкого типа обычно изготавливают из смеси порошка CdS и $CdCl_2$. Смесь наносят на подложку и затем нагревают до температуры 500-600° С. В процессе нагрева при температуре 568° С CdS начинает растворяться в расплаве $CdCl_2$, который начинает испаряться при 400° С; таким образом наблюдается рекристаллизация. В процессе спекания, сплавление частиц и рекристаллизация происходят при относительно низкой температуре, и образующиеся пленки имеют структуру, близкую к монокристаллической.

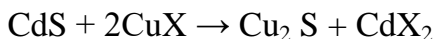
Получение слоя сульфида меди.

Известно несколько способов получения слоев: взрывное и квазиустановившееся термическое напыление, химическое осаждение из простых многокомпонентных растворов, реакции в твердой фазе, а также электролитическое нанесение.

Перед созданием слоя Cu_2S полезна предварительная обработка поверхности CdS. При травлении в кислотах (например, в HCl) удаляются поверхностные примеси и увеличивается площадь границ зерен.

В настоящее время очень широко используется процесс окунания при получении

слоя Cu_2S . При окунаний происходит топотаксиальная реакция замещения одного иона кадмия двумя ионами меди в соответствии с формулой:



где символом X обозначен химический элемент который может быть например Cl, Br или I.

Эта реакция обычно осуществляется в водном растворе при температуре 90-100° С, некоторые же исследователи предпочитают использовать органический раствор. Недостатком метода является получение пленки Cu_2S , неоднородной по толщине, что происходит из-за высокой подвижности ионов меди.

Вместо окунания, называемого "мокрым" методом иногда применяют "сухой" метод - испарение CuCl . При проведении термообработки после нанесения тонкого слоя CuCl на CdS происходит обмен ионов $\text{Cd}^+ \leftrightarrow 2\text{Cu}^+$.

Этот метод применялся при создании исследуемых образцов ФСИ. Его преимущество - устранение глубокой миграции Cu_2S по границам зерен в слой CdS .

Метод непосредственного испарения Cu_2S или Cu с последующим сульфинированием в бензольном растворе оказался малоэффективным, поскольку при пульверизации происходит значительное окисление Cu_2S , что снижает КПД.

Описание экспериментальной установки.

В настоящей работе рассматривается попытка охарактеризовать ФСИ на основе ГП $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ обладающего, как и фотоматериалы, способностью накопления, с помощью классических сенситометрических характеристик, разработанных для фотографических слоев и рассмотренных в предыдущей главе.

Процессы стирания изображения при облучении ИК-светом изучались на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис.10.

Образец устанавливался в камере, позволяющей изолировать его от попадания постороннего света. Освещение производилось двумя монохроматорами ИКС-12 и УМ-2. Монохроматор ИКС-12 использовался для возбуждения ФСИ в ИК - области спектра, а также для стирания информации. Свет через зеркало 3 поступал на образец.

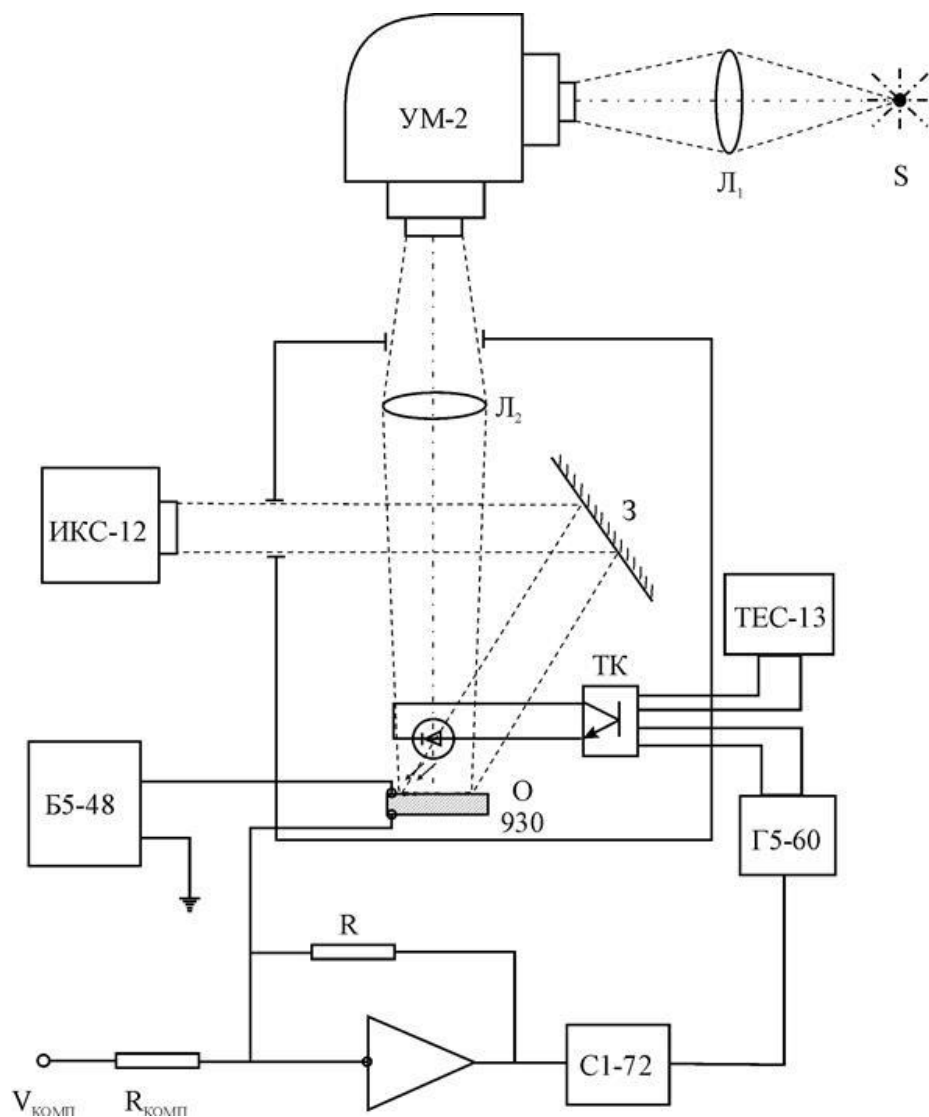


Рис.10. Блок-схема измерительной установки.

Монохроматор УМ-2 использовался, в основном, для измерения спектральных зависимостей тока короткого замыкания и сенситометрических характеристик образцов. Свет от лампы S, яркость которой регулировалась через линзу L_1 , направлялся на входную щель монохроматора. С входной щели свет фокусировался линзой L_2 и направлялся на исследуемый образец. Зеркало 3 установлено таким образом, чтобы свет от ИК - монохроматора попадал на ту же часть образца, что и свет от монохроматора УМ-2.

Для формирования коротких импульсов ИК-света использовался светодиод АЛ-107 с длиной волны излучаемого света 930 нм. Светодиод через транзисторный ключ (ТК) подключен к генератору Г5-60. Питание ключа осуществлялось от регулируемого источника напряжения ТЕС-13. Отклики на импульсы ИК - света от светодиодов регистрировались осциллографом С1-76, работающим в ждущем режиме и синхронизированном генератором импульсов Г5-60. Смещение на образец подавалось от источника питания Б5-48.

Измерение освещенности образца производилось с помощью люксметра Ю116.

Гетеропереход был включен в вентильном режиме, т.е. напряжение на него не подавалось. Сигнал тока короткого замыкания усиливался микросхемой К140УД8 и преобразовывался в сигнал напряжения.

Исследование сенситометрических характеристик преобразователя изображения на основе гетероперехода CdS-Cu₂S.

Структура преобразователя оптического изображения в электрический сигнал была показана на рис.8.

Рассмотрим возможности такой системы применительно к регистрации оптического изображения различного спектрального состава. На рис.11 представлена зависимость величины модуляции тока, генерированного светом с $\lambda=950$ нм от длины волны коротковолновой подсветки.

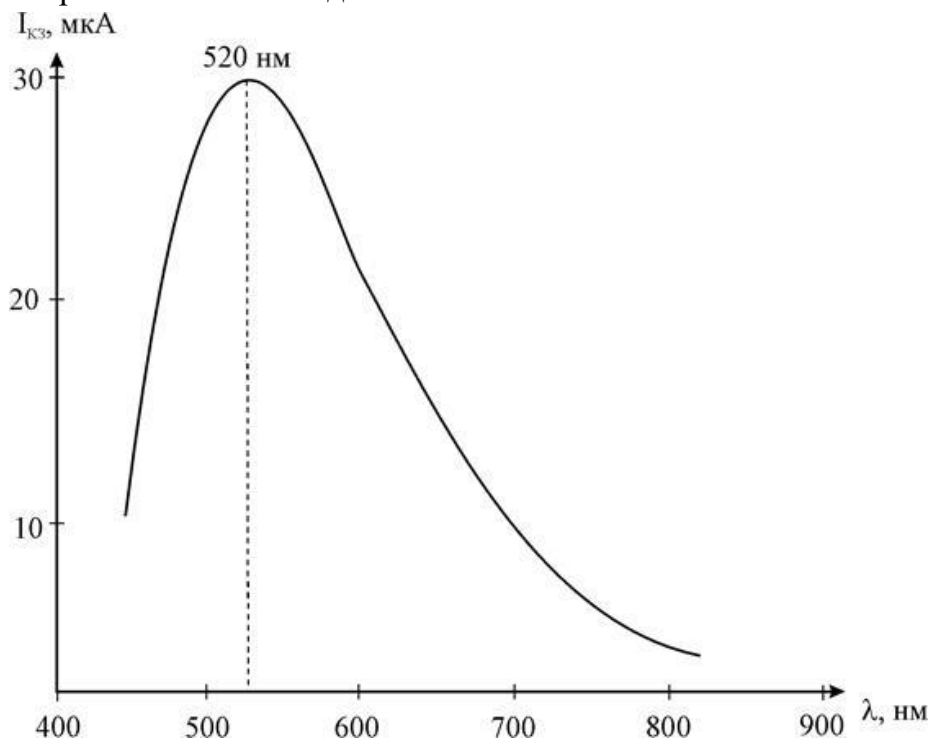


Рис.11. Зависимость величины тока короткого замыкания от длины коротковолнового света.

Видно, что максимальный эффект достигается при $\lambda=520$ нм (край собственного поглощения сульфида кадмия). Более коротковолновый свет сильно поглощается в базовом слое сульфида кадмия, поэтому концентрация фотовозбужденных дырок в окрестностях ОПЗ определяется толщиной слоя сульфида кадмия (W) и диффузионной длиной дырок в этом материале L_p . Если $W \gg L_p$, то ОПЗ достигают не все фотогенерированные дырки, что приводит к уменьшению величины коротковолновой стимуляции.

Резкий спад чувствительности образца в коротковолновой области спектра обусловлен тем, что генерированные носители заряда рекомбинируют в объеме слоя сульфида кадмия, не успевая достигнуть области пространственного заряда, т.е. происходит поглощение света в поверхностном слое сульфида кадмия.

Спад чувствительности в длинноволновой области говорит об уменьшении коэффициента поглощения световых квантов в слое сульфида кадмия, а более плавный наклон кривой спектральной зависимости чувствительности ФСИ на основе гетероперехода CdS-Cu₂S о наличии примесных центров в сульфиде кадмия, участвующих в процессах генерации носителей тока.

Для увеличения чувствительности следует либо уменьшить толщину базового

слоя (что на практике приводит к резкому ухудшению свойств гетероперехода), либо создавать оптическое изображение со стороны тонкого слоя сульфида меди.

Таким образом, прибор может работать во всей области видимого спектра, хотя и с разной чувствительностью. Это позволяет получить три цветоотделенных изображения в основных цветах и тем самым сформировать цветной видеосигнал.

Так как в данном устройстве считывание изображения производится не электронным лучом, а ИК - светом, то для него не требуется вакуум и высокое напряжение, применяемые для формирования электронного луча. Максимальная разрешающая способность устройства определяется дифракционным пределом фокусировки светового пятна, при помощи которого происходит считывание изображения, и составляет приблизительно 1 мкм.

Спектральное распределение тока короткого замыкания позволяет охарактеризовать формирователь сигналов изображения на основе гетероперехода CdS-Cu₂S как зеленочувствительный по общепринятой классификации для фотографических слоев. Следовательно, запись оптической информации наиболее эффективна при длинах волн около 520 нм.

Для исследования сенситометрических характеристик ФСИ была измерена и построена характеристическая кривая (рис.12). Аналогом оптической плотности D в данном случае служил десятичный логарифм тока короткого замыкания, генерированного преобразователем.

Обычно для построения характеристической кривой фотографических слоев, их облучают серией возрастающих экспозиций и затем по данным измерения проявленных почернений строят зависимость D от H .

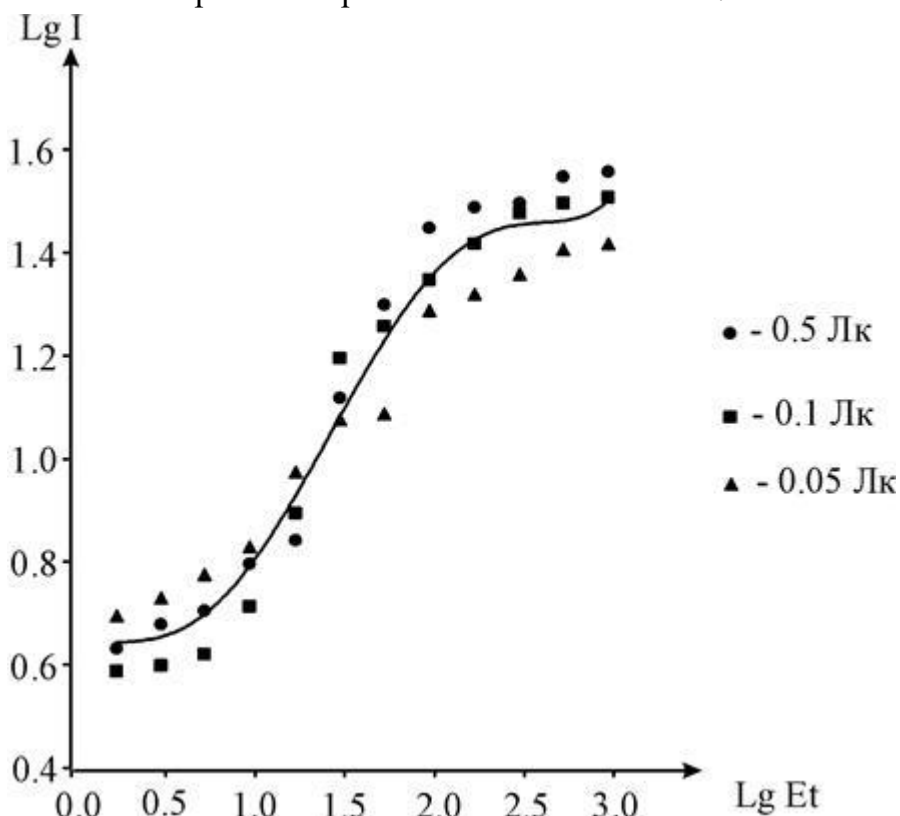


Рис.12. Характеристические кривые ФСИ, измеренные при различных интенсивностях света и усредненная кривая.

Для измерения характеристической кривой образца $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ был применен несколько другой способ, заключающийся в следующем. ФСИ непрерывно освещался светом с длиной волны $l=520$ нм. В процессе засветки в слое сульфида кадмия накапливаются неравновесные дырки, которые захватываются на некоторые локальные центры, что приводит к увеличению тока короткого замыкания. Возрастание $I_{кз}$ со временем при определенной величине интенсивности света с $l=520$ нм, регистрировалось на экране осциллографа. При этом в качестве считывающего света использовался ИК - светодиод, работающий в импульсном режиме. Импульсы частотой 5 мс позволяли измерять изменение тока в образце без заметного эффекта стирания. При измерениях использовался закрытый вход осциллографа, что позволяло наблюдать реакцию ФСИ непосредственно на импульс без постоянной составляющей.

Для подтверждения применимости данного метода были измерены характеристические кривые при интенсивностях возбуждающего света: 0,05 лк, 0,1 лк, 0,5 лк. Как видно из рис.12, семейство кривых достаточно хорошо повторяет один и тот же профиль. Это говорит о том, что образец обладает свойством интегральности и по отношению к нему применимо понятие экспозиции. Из усредненной характеристической кривой (рис.12) были определены основные сенситометрические характеристики ФСИ на основе гетероперехода $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$. К ним относятся: коэффициент контрастности g , равный тангенсу угла наклона прямолинейного участка, который оказался равным $g=0.55$, fotocувствительность S , определяемая в единицах ГОСТа и оказавшаяся равной примерно 16 ед. ГОСТа.

ВЫВОДЫ

Преобразователь оптического изображения в электрические сигналы на основе гетероперехода $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ может быть использован для регистрации слабых оптических изображений с последующей записью их элементов в память ЭВМ с возможной коррекцией fotocувствительности. Так как в данном устройстве считывание изображения производится ИК - светом, то для него не требуется вакуум и высокое напряжение. Благодаря возможности изготовления преобразователя большой площади и его высокой чувствительности - вероятной областью применения такого устройства может быть регистрация изображений, создаваемых крупными телескопами при астрономических наблюдениях.

ФСИ на основе гетероперехода $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ можно охарактеризовать с помощью классических сенситометрических характеристик, разработанных для фотографических слоев.

Спектральное распределение светочувствительности позволяет охарактеризовать формирователь сигналов изображения на основе ГП $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$ как зеленочувствительный по общепринятой классификации для фотографических слоев с коэффициентом контрастности $g=0,55$ и fotocувствительностью 16 единиц ГОСТа.

Рассчитанная на компьютере математическая модель характеристической кривой довольно точно повторяет экспериментальные данные, что говорит о пригодности ее для описания подобных характеристик любых ФСИ на основе гетероперехода $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$, если известны параметры гетероперехода S_f, m_n, e ,

d, N_d, I_{kz}^0 и W_0 .

ЛИТЕРАТУРА.

1. (Разыков Т.М., Электронномикронный анализ и деградация фотопреобразователей $Cu_2-xS - CdS$. ., 1980.)
2. Торчинская Т.В., Мирзажанов М.А. Анализ элементарных механизмов деградации гетеропреобразователей типа $Cu_2S - CdS$. Experimentelle Technik der Physik. 1984, v.32, №2, pp. 175 – 181.
3. Шарма Б.Л., Пурухит Р.К., Полупроводниковые гетеропереходы. //М.: Мир, 1979.
4. Зи С., Физика полупроводниковых приборов. //М.:Мир,1984.
5. Виноградов М.С., Туннельно-рекомбинационные процессы в гетеропереходе сульфид кадмия - сульфид меди. //Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Одесса, 1986.
6. Чопра К., Дас С., Тонкопленочные солнечные элементы. //М.- Мир, 1986.
7. Борщак В.А., Влияние дефектов области пространственного заряда на явления переноса в $CdS-Cu_2 S$ фотопреобразователях. //Дис. ... канд. физ.-мат. наук, Одесса,1991.
8. Борщак В.А., Василевский Д.Л., Токотенос по локализованным состояниям в неидеальных гетероструктурах. //Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.- 1990. Вып. 17.
9. Василевский Д.Л., Борщак В.А., Сердюк В. В., Влияние туннельно-рекомбинационного токотеноса на ЭДС холостого хода гетерофотоэлементов. // Фотоэлектроника.-1991. Вып.4.
10. Виноградов М.С, Борщак В.А., Василевский Д.Л., Туннельный механизм потерь в гетерофотоэлементах. //Электронная техника.-Сер.2: Полупроводниковые приборы.-1987.-Вып. 1(186).
11. Василевский Д.Л., Фотоэлектрические свойства неидеальных гетеропереходов. //Фотоэлектроника.-1988. Вып.2.
12. Савелли М., Бугнот Дж. Проблемы создания фотоэлементов на основе $CdS-Cu_2 S$. //Преобразование солнечной энергии. - М.: Энергоиздат, 1982.
13. Чибисов К.В. Общая фотография. //М.: Искусство, 1984.
14. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника: свойства материалов. //Киев: Наукова думка, 1975.
15. Василевский Д.Л., Вайтош Р., Нанаи Л., Перспективность $CdS-Cu_2 S$ фотопреобразователей при больших уровнях возбуждения. //Фотоэлектроника.-1990. Вып.3.