

Гринь Г.И., д-р техн. наук, проф.,
Панчева А.М., препод. стажер,
Адаменко С.Ю., аспирант

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

panchevaana@mail.ru

В настоящее время солнечная энергия получила признание в качестве ведущего альтернативного источника энергии XXI столетия, так как планета Земля получает в 6000 раз больше солнечного света, чем человечество может употребить. Поэтому аналитики прогнозируют, что судьба солнечной энергетики в мировом производстве энергии увеличится с 0,3 до 15 % в ближайшие пять лет [1, 2].

Использование фотоэлектрических установок во всем мире позволяет предотвратить выбросы в окружающую среду около 8 миллионов тон CO_2 в год. Фотоэнергетика использует на 98 % меньше воды на выработанный МВт, чем самые эффективные установки генерации энергии, которые работают на природном газе.

Благодаря этому, а также низким производственным затратам и постоянному развитию технологий энергосбережения, за два последних года доля тонкопленочных фотоэлектрических систем увеличилась на общем фотоэлектрическом рынке с 9 до 18 % и по прогнозам в 2015 году достигнет 40 %. Государственная поддержка развития возобновляемой энергетики в целом, и солнечной в частности, во всем мире, в том числе странах Евросоюза, создают привлекательные перспективы для разработки фотоэлектрических модулей [2, 3].

Ключевые слова: солнечная энергия, сульфид кадмия, фотоэлементы, полупроводниковые параметры, фотоэлектрические характеристики.

Введение. В 2008 году быстрых темпов роста производства фотоэлектрических систем (в 3 раза) достигли такие страны как Япония и Испания, которые заняли второе и третье место на рынке фотоэнергетики. США находились на четвертом месте, а лидировала относительно установленных PV- мощностей Германия. Энергетическую политику в Италии, Австралии, Южной Корее, Франции, Индии, Португалии и Израиле стимулируют похожие тенденции.

В то же время в Украине на сегодня эксплуатируется лишь 80 установок суммарной площадью 15 тыс. м². Наибольшее количество солнечных установок для использования солнечной энергии работает в АР Крым, Киевской, Одесской, Львовской и Херсонской областях, но среди них преобладают гелеоколлекторы [4].

Доминирующую роль (более 80 %) на рынке фотоэлементов занимают фотоэлектрические системы на основе кремния, недостатком которых всегда была высокая стоимость кремния высокой очистки. Для снижения стоимости кремниевых модулей, за счет низшего коэффициента эффективности превращения, кристаллический кремний заменяют аморфным кремнием, телуридом кадмия, диселенидом меди, индия, галия, сульфидом кадмия и др. Эти полупроводниковые материалы более дешевы и выполняют ту же работу, однако в литературе не-

достаточно приведено данных относительно фотоэлектрических характеристик таких пленок [5, 6]. Поэтому цель исследования заключалась в изучении полупроводниковых параметров пленок сульфида кадмия, технология получения которых является не сложной и потому себестоимость изготовленных фотоэлементов является наименьшей.

Методология. Для контроля полупроводниковых параметров пленок CdS использован метод вольт-амперных характеристик, оптическая спектроскопия. Фотоэлектрические характеристики синтезированных пленок CdS исследовали на лабораторной установке (рис. 1), которая состояла из источника излучения, фотоэлектродхимической ячейки, в которой размещали исследуемый образец, и прибора регистрации сигнала (универсальный вольтметр Ц301-1).

Для выявления полупроводниковых свойств пленок CdS были созданы гетероконтакты и исследованы их свойства. Во всех случаях пассивные пленки идентифицировались как CdS, а их полупроводниковые свойства были подтверждены на основе анализа вольт-амперных характеристик. Осуществляли измерение напряжения холостого хода (U_{xx}) и тока короткого замыкания ($I_{кз}$). Во всех исследуемых образцах был выявлен фотоэффект.

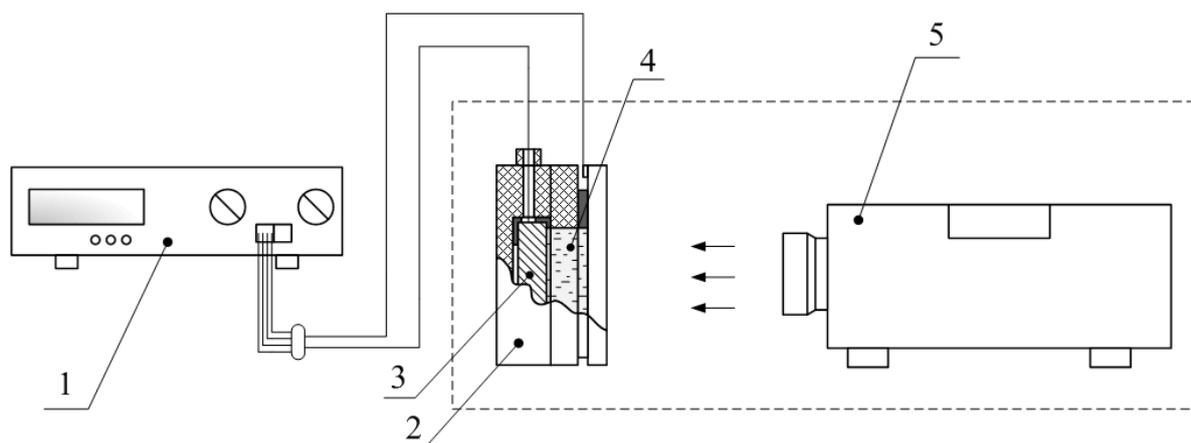


Рис. 1. Схема установки для измерения фотоэлектрических параметров CdS:

1 – универсальный вольтамперметр; 2 – фотоэлектрохимическая ячейка;
3 – образец (Cd-CdS); 4 – электролит; 5 – источник света

Формирования тонких пленок CdS осуществляли на прямоугольных образцах, которые состояли из стеклянной подкладки и нанесенного на ее поверхность тонкого слоя титана [7]. После сульфидирования образцов и промывания, измеряли электрофизические параметры (напряжение холостого хода - U_{xx} , ток короткого замыкания - $i_{кз}$) на установке, которая показана на рис. 1.

Пространство между образцом CdS и Ti, который выполняет роль второго электрода (противоэлектрода), заполняли электролитом. Последний является сульфид-полисульфидной окислительно-восстановительной системой, которая обеспечивает контакт между CdS и противоэлектродом. В результате получали систему: Cd | CdS | электролит | Ti. Во время освещения образца на электродах в электролите происходят окислительно-восстановительные процессы: негативный - $2S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} + 2e$; позитивный - $S_2^{2-} + 2e \rightarrow 2S^{2-}$. Суммарно - $S_2^{2-} \leftrightarrow 2S^{2-}$.

С целью обеспечения химической стойкости электродов, во время измерения электрофизических параметров пленок CdS, как электролит используют сульфид-полисульфидные окислительно-восстановительные системы. В работе использовано 0,5 молярный электролит на основе полисульфида натрия (Na_2S_2). Синтезировали Na_2S_2 непосредственно в растворе согласно реакции $Na_2S + S \leftrightarrow Na_2S_2$.

Для этого в 50 см^3 воды растворяли 9,76 г Na_2S , потом добавляли 4 г S и перемешивали при температуре 323 К без доступа воздуха до полного растворения серы. Полученный концентрат разбавляли дистиллированной водой до 250 см^3 [8].

Электрохимическую ячейку и выключенный источник света (диапроектор "Свитязь М" с галогенной лампой Narva 150 Вт) размещали в

кожухе, который не пропускает свет. Во время включения освещения удельная мощность падающего излучения на рабочей поверхности представляла $80 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$. Регистрацию данных осуществляли с помощью универсального вольтамперметра Щ301-1. Измеряли U_{xx} (напряжение на концах электродов при разомкнутой цепи) и $i_{кз}$ (максимальный ток системы измерен в режиме короткого замыкания) в темноте (темновые значения) и во время освещения. По разнице темновых значений и значений при освещении определяли электрофизические характеристики исследуемого образца.

Основная часть. По вышеприведенной методике исследований было установлено, что напряжение холостого хода и ток короткого замыкания для гетероконтактов с чистым CdS (см. табл. 1) является значительно меньшим по сравнению с традиционными кремниевыми и потому с целью улучшения этих характеристик были созданы образцы с добавлением к рабочему раствору солей цинка и никеля, которые, как и кадмий, являются двухвалентными переходными металлами.

Как видно из таблицы 1, добавление небольшого количества легирующих добавок существенно не влияет на выходные характеристики, но вместе с термической обработкой (прокаливанием) позволяет улучшить исходные фотоэлектрические характеристики. Так, прокаливание образца при температуре 503 К в течение одного часа дает прирост среднего значения напряжения холостого хода в $1,4 \div 1,5$ раза, для тока короткого замыкания $2 \div 3,5$ раза для чистого сульфида кадмия соответственно. При добавлении солей цинка и никеля фотоэлектрические показатели образцов после обжига равняются $U_{xx} = 0,45 \dots 0,49 \text{ В}$ и $i_{кз} = 13,38 \dots 21,65 \text{ мА/см}^2$ (табл. 2).

Таблица 1

Фотоэлектрические показатели гетерофазной системы Ti/CdS

	образец 1*	образец 2*	образец 3*	образец 4*
$U_T, В$	-0,079	-0,090	-0,144	-0,090
$U_{CB}, В$	+0,263	+0,212	+0,266	+0,261
$I_T, mA/cm^2$	$-3,708 \cdot 10^{-3}$	$-9,112 \cdot 10^{-3}$	$-9,643 \cdot 10^{-3}$	$-3,846 \cdot 10^{-3}$
$I_{CB}, mA/cm^2$	+9,44	+6,01	+7,82	+7,64
$\Delta U \equiv U_{XX}, В$	0,342	0,302	0,410	0,351
$\Delta I \equiv i_{k3}, mA/cm^2$	9,44	6,02	7,83	7,64

образец 1* – полученные пленки CdS при использовании 0,28 моль/л CdCl₂ 10 мл. + 1,15 моль/л NaOH 10 мл. + 25 % р-р NH₃ 5мл. + 2,85 моль/л CS(NH)₂ 10 мл.;

образец 2* – полученные пленки CdS+Zn при использовании 0,28 моль/л CdCl₂ 10 мл. + 1,15 моль/л NaOH 10мл. + 25 % р-р NH₃ 5мл. + 2,85 моль/л CS(NH)₂ 10 мл. + 0,35 моль/л ZnSO₄ 10 мл.;

образец 3* – полученные пленки CdS+ Zn при использовании 0,28 моль/л CdCl₂ 10 мл. + 1,15 моль/л NaOH 10 мл. + 25 % р-р NH₃ 5мл. + 2,85 моль/л CS(NH)₂ 10 мл. + 0,35 моль/л ZnSO₄ 20 мл.;

образец 4* – полученные пленки CdS+ Ni при использовании 0,28 моль/л CdCl₂ 10 мл. + 1,15 моль/л NaOH 10 мл. + 25 % р-р NH₃ 5мл. + 2,85 моль/л CS(NH)₂ 10 мл. + 0,01 моль/л NiCl₂·6H₂O 10 мл.

Таблица 2

Фотоэлектрические показатели гетерофазной системы Ti/CdS после прокаливания

	зразок 1	зразок 2	зразок 3	зразок 4
$U_T, В$	-0,187	-0,108	-0,201	-0,167
$U_{CB}, В$	+0,299	+0,343	+0,390	+0,290
$I_T, mA/cm^2$	$-20,942 \cdot 10^{-3}$	$-3,022 \cdot 10^{-3}$	$-3,552 \cdot 10^{-3}$	$-24,643 \cdot 10^{-3}$
$I_{CB}, mA/cm^2$	+18,96	+21,06	+21,65	+13,36
$\Delta U \equiv U_{XX}, В$	0,486	0,451	0,591	0,457
$\Delta I \equiv i_{k3}, mA/cm^2$	18,98	21,06	21,65	13,38

Для выяснения причин роста фотовольтаических характеристик исследуемых образцов проведен сравнительный анализ морфологии полученных пленок методом электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа-микроанализатора РЭММА - 102-02 (рис. 2).

Анализ образцов позволил установить, что пленки сульфида кадмия, полученные химическим осаждением из водных растворов, характеризуются низкими значениями электрофизических параметров (U_{XX} , I_{k3}), пористые и имеют на поверхности агломераты частиц CdS разного размера.

Так образец 1 (рис. 2, а) содержит большое количество агломератов сульфида кадмия и дефекты пленки в виде дыр. После прокаливания на воздухе при температуре 503 К в течение одного часа наблюдается уменьшение участков покрытых агломератами CdS, который происходит за счет их спекания и перекристаллизации, уменьшается количество дыр и пленка становится более равномерная.

Образец 4, полученный с добавлением никколю, не содержит на поверхности агломератов, но является достаточно пористым и имеет большое количество дыр разной формы и диаметра. После прокаливания (рис. 2г) у образца 4, как и у образца 1, исчезают дыры, однако

наблюдается появление агломератов CdS и образований разветвленной формы с повышенным содержанием никколю.

Пленка образца 2, имеет равномерную поверхность и содержит лишь отдельные образования сульфида кадмия. После обжига, как и для предыдущих образцов, повышается количество агломератов и растет зернистость.

Связь фотовольтаических свойств с отсутствием дыр в пленке указывает на то, что улучшение характеристик происходит за счет улучшения морфологии поверхности при протекании рекристаллизационных процессов в пленке. В результате, уменьшения дефектов повышаются фотоэлектрические характеристики гетерофазного перехода Ti/CdS.

Выводы. В результате проведенных исследований изучены полупроводниковые параметры гетерофазного перехода Ti/CdS, которые характеризуются значениями $U_{XX} = 0,45...0,49 В$ и $i_{k3} = 13,38...21,65 mA/dm^2$. Установлено, что при условии уменьшения дефектов в пленках улучшаются их фотоэлектрические свойства, а сульфид кадмия имеет достаточно приемлемые выходные характеристиками, чтобы быть использованным в солнечных преобразователях XXI столетия.

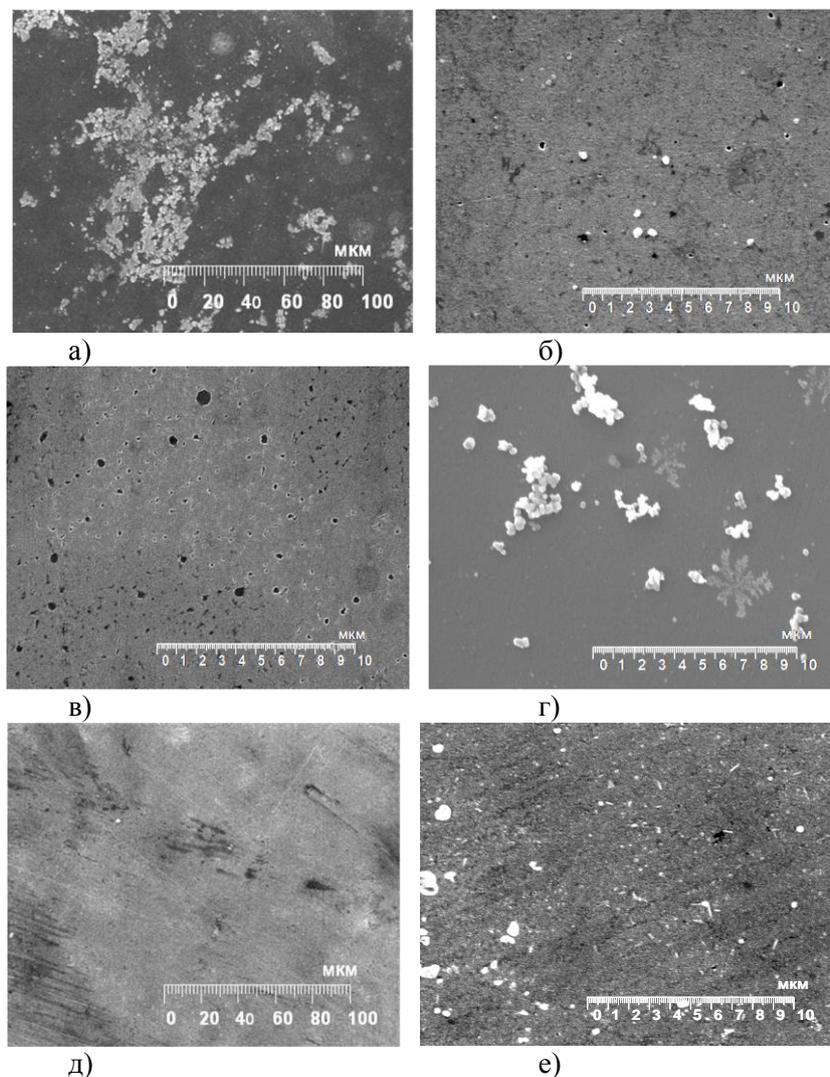


Рис. 2. Морфология пленок сульфида кадмия

а) чистый CdS; б) чистый и отожженный CdS; в) CdS с добавлением никеля; г) CdS с добавлением никеля после отжига; д) CdS с добавлением цинка; е) CdS с добавлением цинка после термообработки

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Магомедов А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. Махачкала: "Юпитер", 1996. 245 с.
2. Тарнавский В.Т. Всемирные перспективы солнечной энергетики // Электронный журнал энергосервисной компании "Экологические системы". 2011. № 6. С. 20-26.
3. Маляренко В.А. Энергетические установки. Харьков: ХНАМГ, 2007. 287 с.
4. Энергетическая стратегия Украины на период до 2030 года [Электронный ресурс]. Изменения и дополнения, внесенные распоряжением Министерства топлива и энергетики Украины от 26 марта 2008 года. <http://energyka.com.ua>
5. Гаврилов С.А., Шерченков А.А., Апальков А.Б., Кравченко Д.А. Оптоэлектронные свойства пленок CdS для солнечных элементов с тонким абсорбирующим слоем // Российские нанотехнологии. - 2006. - Т. 1. - № 1-2. - С. 228-232.
6. Старов И.П., Кочкина М.В., Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Клюев В.Г. Дефектная структура пленок системы CdS - ZnS и их люминесцентные свойства // Вестник ВГУ. 2003. № 2. С. 71-75.
7. Гринь Г.И., Панчева А.М., Козуб П.А., Дейнека Д.Н. Исследование процесса получения пленок сульфида кадмия // Сборник научных трудов Днепропетровского государственного технического университета: IV Украинская науч.-технич. конф. по технологии неорганических веществ, (Днепропетровск, 14-16 окт. 2008 г.), Днепропетровск: Изд-во ДГТУ, 2008. № 2(10). С 76-81.
8. Охремчук Е.В. Анодное поведение кадмия в водных растворах Na₂S / Современные проблемы химии: сб. тезисов докладов VI Всеукраинской конференции студентов и аспирантов // Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт" (Киев 17-18 мая 2005 г.), Киев: Изд-во НТУУ "КПИ", 2005. С. 40-43.