

УДК 661.225:53.082.52

Гринь Г.І., Панчева Г.М., Козуб П.А., Охремчук Є.В., Лавренко А.О.

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ СУЛЬФІДУ КАДМІЮ

Сьогодні сонячна енергія одержала визнання в якості ведучого альтернативного джерела енергії XXI сторіччя, так як планета Земля отримує в 6000 разів більше сонячного світла, ніж людство може спожити. Тому аналітики прогнозують, що доля сонячної енергетики в світовому виробництві енергії збільшиться з 0,3 до 15 % на протязі наступних п'яти років [1].

Використання фотоелектричних установок у всьому світі дозволяє запобігти викиду в навколишнє середовище біля 8 мільйонів тон CO_2 на рік. Фотоенергетика використовує на 98 % менше води на вироблений МВт, ніж найефективніші установки генерації енергії, які працюють на природному газі.

Завдяки цьому, а також низьким виробничим затратам і постійному розвитку технологій з енергозбереження, доля тонкоплівкових фотоелектричних систем збільшилася на загальному фотоелектричному ринку за два останні роки з 9 до 15 % і за прогнозами у 2015 року досягне 30 % [2]. Державна підтримка розвитку відновлювальної енергетики в цілому, і сонячної зокрема, в усьому світі, в тому числі країнах ЄС, створюють привабливі перспективи для розробки фотоелектричних модулів.

Характеристика стану проблеми. У 2008 році швидких темпів росту виробництва фотоелектричних (ФЕ) систем (в 3 рази) досягли такі країни як Японія та Іспанія, які посіли друге і третє місце на ринку фотоенергетики. США знаходилися на четвертому місці, а лідирувала стосовно встановлених PV-потужностей Німеччина. Енергетичну політику в Італії, Австралії, Південній Кореї, Франції, Індії, Португалії та Ізраїлі стимулюють схожі тенденції.

У той же час в Україні на сьогодні експлуатується лише 80 установок сумарною площею 15 тис. m^2 . Найбільша кількість сонячних установок для використання сонячної енергії працює в АР Крим, Київській, Одеській, Львівській та Херсонській областях, але серед них переважають гелеоколектори.

Домінуючу роль (більш 80 %) на ринку фотоелементів займають ФЕ системи на основі кремнію, недоліком яких завжди була вартість кремнію високої очистки. Для зниження вартості кремнієвих модулів, за рахунок більш низького коефіцієнта ефективності перетворення, кристалічний кремній замінюють аморфним кремнієм, телуридом кадмію, діселенідом міді, індія, галія, сульфідом кадмію та ін. Ці напівпровідникові матеріали дешевші і виконують ту ж роботу, але в літературі недостатньо наведено даних щодо фотоелектричних характеристик плівок [3, 4]. Тому **мета дослідження** полягала у вивченні напівпровідникових параметрів плівок CdS, технологія отримання яких є найпростішою і тому собівартість виготовлених фотоелементів є найменшою.

Методика досліджень. Для контролю напівпровідникових параметрів плівок CdS використано метод вольт-амперних характеристик, оптичну спектроскопію. Фотоелектричні характеристики синтезованих плівок CdS досліджували на лабораторній установці (рис. 1), яка складалась з джерела випромінювання, фотоелектрохімічної комірки, в якій розміщували досліджуваний зразок, та приладу реєстрації сигналу (універсальний вольтметр ЦЗ01-1).

Для виявлення напівпровідникових властивостей плівок CdS було створено ге-

тероконтакти та досліджені їхні властивості. В усіх випадках пасивні плівки ідентифікувалися як CdS, а їх напівпровідникові властивості були підтверджені на основі аналізу вольт-амперних характеристик. Здійснювали вимірювання напруги холостого ходу (U_{xx}) та струму короткого замикання ($I_{кз}$). В усіх досліджуваних зразках був виявлений фотоелектрофет.

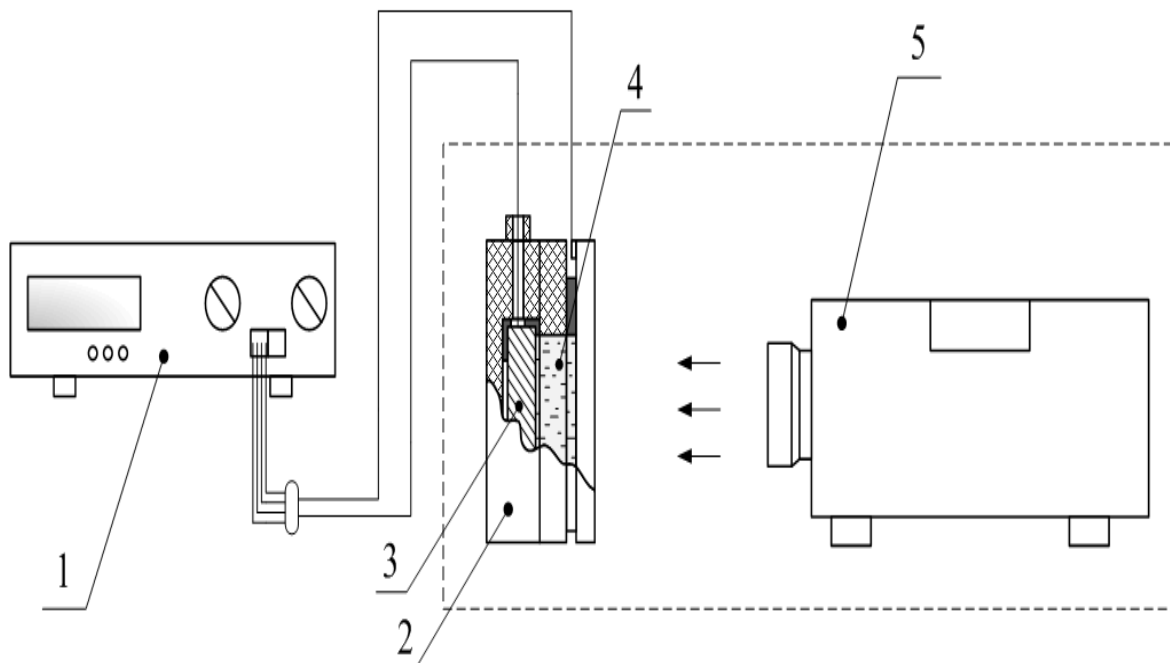


Рисунок 1 – Схема установки вимірювання електрофізичних параметрів CdS:
 1 – універсальний вольтамперметр; 2 – фотоелектрохімічна комірка;
 3 – зразок (Cd-CdS); 4 – електроліт; 5 – джерело світла

Формування тонких плівок CdS здійснювали на прямокутних зразках, які склалися зі скляної підкладки та нанесеного на її поверхню тонкого шару Ti [5]. Після сульфидування зразків і промивання, вимірювали електрофізичні параметри (напругу холостого ходу – U_{xx} , струм короткого замикання – $i_{кз}$) на установці, яка показана на рис. 1.

Простір між зразком CdS і Ti, який виконує роль другого електроду (протиелектроду), заповнювали електролітом. Останній є сульфід-полісульфідна окисно-відновною системою, яка забезпечує контакт між CdS і протиелектродом. У результаті отримували систему: Cd | CdS | електроліт | Ti. Під час освітлення зразка на електродах в електроліті відбуваються окисно-відновні процеси: негативний – $2S^{2-} \rightarrow S_2^{2-} + 2e$; позитивний – $S_2^{2-} + 2e \rightarrow 2S^{2-}$. Сумарно – $S_2^{2-} \leftrightarrow 2S^{2-}$.

З метою забезпечення хімічної стійкості електродів, під час вимірювання електрофізичних параметрів плівок CdS, як електроліт використовують сульфід-полісульфідні окисно-відновні системи. У роботі використано 0,5 молярний електроліт на основі натрію полісульфіду (Na_2S_2). Синтезували Na_2S_2 безпосередньо в розчині за реакцією $Na_2S + S \leftrightarrow Na_2S_2$.

Для цього в 50 см^3 води розчиняли 9,76 г Na_2S , потім додавали 4 г S і перемішували за температури 323 K без доступу повітря до повного розчинення сірки. Отриманий концентрат розбавляли дистильованою водою до 250 см^3 [6].

Електрохімічну комірку і виключене джерело світла (діапроектор “Свितязь М” з галогеновою лампою NaTva 150 Вт) розміщували у кожусі, який не пропускає світло. Під час включення освітлення питома потужність падаючого випромінювання на робочій поверхні становила $80 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$. Реєстрацію даних здійснювали за допомогою універсального вольтамперметра Щ301-1. Вимірювали U_{xx} (напруга на кінцях електродів за розімкнутого кола) та i_{kz} (максимальний струм системи виміряний в режимі короткого замикання) в темноті (темнові значення) і під час освітлення. За різницю темнових показів і за освітлення визначали електрофізичні характеристики досліджуваного зразка.

Результати досліджень. За наведеною вище методикою досліджень було встановлено, що напруга холостого ходу та струм короткого замикання для гетероконтактів з чистим CdS (див. табл. 1) є значно меншими в порівнянні з традиційними кремнієвими і тому з метою покращення цих характеристик було створено зразки з додаванням до робочого розчину солей цинку та нікелю, які, як і кадмій, є двовалентними перехідними металами.

Як видно з таблиці 1, додавання невеликої кількості цих добавок суттєво не впливає на вихідні характеристики, але разом з термічною обробкою (прожарюванням) дозволяє поліпшити вихідні фотоелектричні характеристики. Так, при прожарюванні на повітрі за температури 503 К протягом однієї години приріст середнього значення напруги холостого ходу становив $1,4\div 1,5$ рази, для струму короткого замикання $2\div 3,5$ рази відповідно для чистого CdS та з добавками Zn і Ni (табл. 2) і фотоелектричні показники зразків після випалу дорівнюють $U_{xx} = 0,45\dots 0,49 \text{ В}$ та $i_{kz} = 4,04\dots 6,32 \text{ мА/дм}^2$.

Таблиця 1 – Фотоелектричні показники гетерофазної системи Ti/CdS

	зразок 1*	зразок 2*	зразок 3*	зразок 4*
$U_T, \text{ В}$	-0,079	-0,090	-0,144	-0,090
$U_{CB}, \text{ В}$	+0,263	+0,212	+0,266	+0,261
$I_T, \text{ мА/дм}^2$	$-3,708 \cdot 10^{-3}$	$-9,112 \cdot 10^{-3}$	$-9,643 \cdot 10^{-3}$	$-3,846 \cdot 10^{-3}$
$I_{CB}, \text{ мА/дм}^2$	+2,833	+1,806	+2,351	+2,192
$\Delta U \equiv U_{xx}, \text{ В}$	0,342	0,302	0,410	0,351
$\Delta I \equiv i_{kz}, \text{ мА/дм}^2$	2,83	1,82	2,36	2,20

зразок 1* – одержані плівки CdS при використанні 0,28 моль/л CdCl_2 10мл. + 1,15 моль/л NaOH 10мл. + 25 % розч. NH_3 5мл. + 2,85 моль/л $\text{CS}(\text{NH})_2$ 10мл.;

зразок 2* – одержані плівки CdS+Zn при використанні 0,28 моль/л CdCl_2 10мл. + 1,15 моль/л NaOH 10мл. + 25 % розч. NH_3 5мл. + 2,85 моль/л $\text{CS}(\text{NH})_2$ 10мл. + 0,35 моль/л ZnSO_4 10мл.;

зразок 3* – одержані плівки CdS+ Zn при використанні 0,28 моль/л CdCl_2 10мл. + 1,15 моль/л NaOH 10мл. + 25 % розч. NH_3 5мл. + 2,85 моль/л $\text{CS}(\text{NH})_2$ 10мл.+ 0,35 моль/л ZnSO_4 20 мл.;

зразок 4* – одержані плівки CdS+ Ni при використанні 0,28 моль/л CdCl_2 10мл. + 1,15 моль/л NaOH 10мл. + 25 % розч. NH_3 5мл. + 2,85 моль/л $\text{CS}(\text{NH})_2$ 10мл. + 0,01 моль/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 10мл.;

Для з'ясування причин зростання фотовольтаїчних характеристик досліджуваних зразків проведено порівняльний аналіз морфології одержаних плівок методом електронної мікроскопії за допомогою растрового електронного мікроскопу-мікроаналізатора РЭММА-102-02 (рис. 2).

Аналіз зразків дозволив встановити, що отримані хімічним осадженням з водних розчинів плівки CdS, які характеризуються низькими значеннями електрофізичних параметрів (U_{xx} , I_{k3}) є поруватими та мають на поверхні агломерати часточок сульфїду кадмію різного розміру.

Таблиця 2 – Фотоелектричні показники гетерофазної системи Ti/CdS після прожарювання

	зразок 1	зразок 2	зразок 4
U_T , В	-0,187	-0,108	-0,167
U_{CB} , В	+0,299	+0,343	+0,290
I_T , мА/дм ²	$-20,942 \cdot 10^{-3}$	$-3,022 \cdot 10^{-3}$	$-24,643 \cdot 10^{-3}$
I_{CB} , мА/дм ²	+5,692	+6,319	+4,011
$\Delta U \equiv U_{xx}$, В	0,486	0,451	0,457
$\Delta I \equiv i_{k3}$, мА/дм ²	5,71	6,32	4,04

Так, зразок 1 (рис. 2а) містить велику кількість агломератів CdS та дефекти плівки у вигляді дірок. Після прожарювання на повітрі при температурі 503 К протягом однієї години спостерігається зменшення ділянок вкритих агломератами сульфїду кадмію, що відбувається за рахунок їх спікання і перекристалізації, зменшується кількість дірок і плівка стає більш рівномірною.

Зразок 4, отриманий з додаванням ніколю, не містить на поверхні агломератів, але є достатньо поруватим і має велику кількість дірок різної форми та діаметру. Після прожарювання (рис. 2г) у зразка 4, як і у зразка 1, зникають дірки, однак спостерігається поява агломератів CdS та утворень розгалуженої форми з підвищеним вмістом ніколю.

Плівка зразка 2, має рівномірну поверхню і містить лише окремі утворення сульфїду кадмію. Після випалу, як і для попередніх зразків, підвищується кількість агломератів та зростає зернистість.

Зв'язок фотовольтаїчних властивостей з відсутністю дірок у плівці вказує на те, що покращення характеристик відбувається за рахунок покращення морфології поверхні при протіканні рекристалізаційних процесів у плівці. У результаті, зменшення дефектів підвищуються фотоелектричні характеристики гетерофазного переходу Ti/CdS.

Таким чином, у результаті проведених досліджень вивчено напівпровідникові параметри гетерофазного переходу Ti/CdS, які характеризуються значеннями $U_{xx} = 0,45 \dots 0,49$ В та $i_{k3} = 4,04 \dots 6,32$ мА/дм². Установлено, що за умов зменшення дефектів у плівках покращуються їх фотоелектричні властивості, а сульфїд кадмію має достатні вихідні характеристиками щоб бути використаним у сонячних перетворювачах XXI сторіччя.

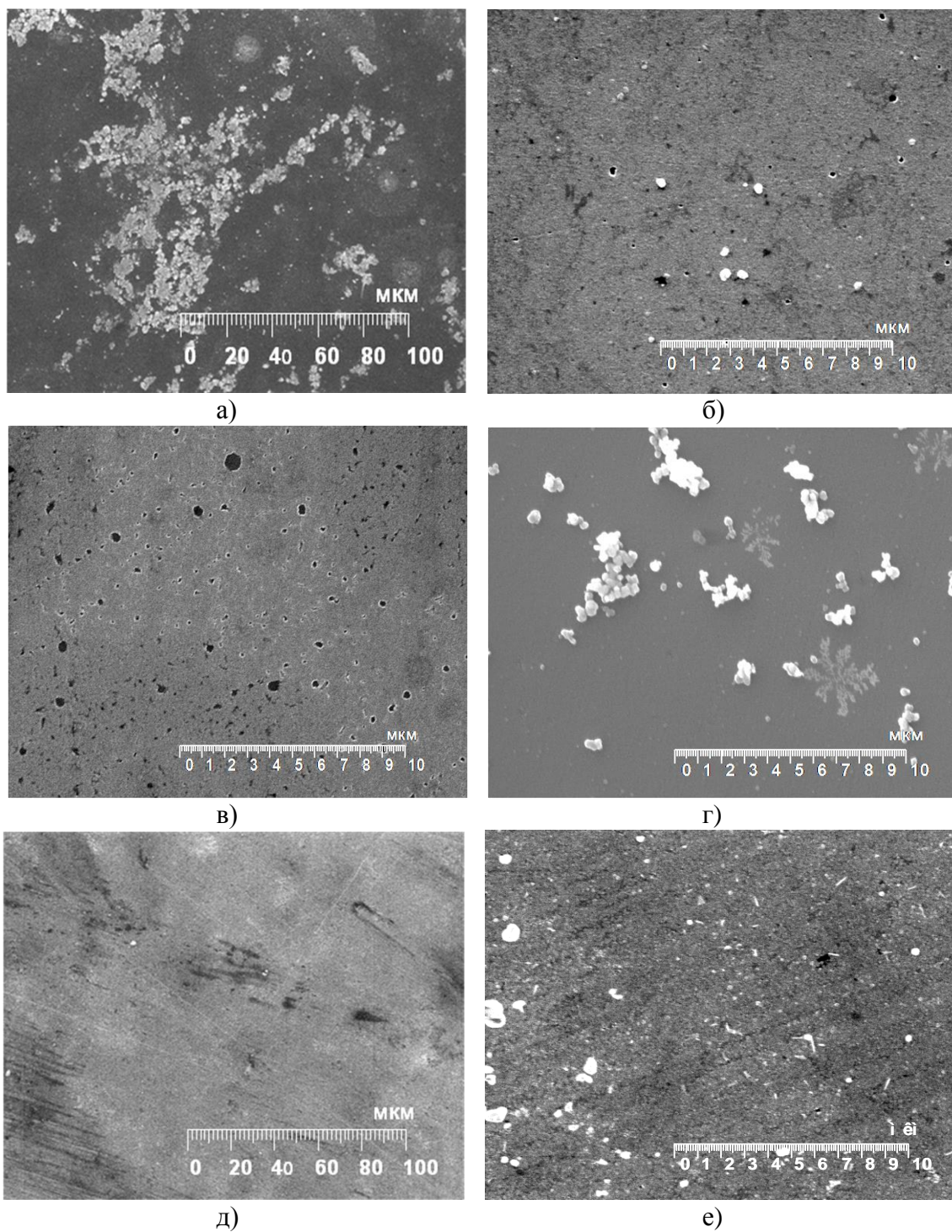


Рисунок 2 – Морфологія плівок сульфідів кадмію
 а) – чистий CdS; б) – чистий CdS після випалу;
 в) – CdS з додаванням ніколю; г) – CdS з додаванням ніколю після випалу;
 д) – CdS з додаванням цинку; е) – CdS з додаванням цинку після випалу

Література

1. Магомедов А.М. Нетрадиционные возобновляемые источники энергии. – Махачкала: "Юпитер", 1996. – 245 с.
2. Маляренко В.А. Энергетичні установки. – Харків: ХНАМГ, 2007. – 287 с.
3. 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.
4. Старов И.П., Кочкина М.В., Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Ключев В.Г. Дефектная структура пленок системы CdS-ZnS и их люминесцентные свойства // Вестник ВГУ. – 2003. – № 2. – С. 71–75.
5. Гринь Г.И., Панчева А.М., Козуб П.А., Дейнека Д.Н. Исследование процесса получения пленок сульфида кадмия // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технічного університету – Дніпродзержинськ: ДДТУ. – 2008. – № 2 (10). – С. 76–79.
6. Охремчук Є.В. Анодна поведінка кадмію у водних розчинах Na₂S // Збірка тез доповідей VI Всеукраїнської конференції студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" – Київ, 17-18 травня 2005. – С. 40.

УДК 661.225:53.082.52

Гринь Г.И., Панчева А.М., Козуб П.А., Охремчук Э.В., Лавренко А.А.

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТОВ
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ**

Работа посвящена исследованию полупроводниковых параметров элементов на основе сульфида кадмия, которые отличаются простотой технологии получения и низкой себестоимостью изготовления. При проведении экспериментальных исследований по изучению фотоэлектрических характеристик пленок на основе CdS были созданы гетероконтакты Ti/CdS и на основе анализа вольт-амперных характеристик изучены их свойства. При измерении напряжения холостого хода ($U_{xx} = 0,45 \dots 0,49$ В) и тока короткого замыкания ($i_{кз} = 4,04 \dots 6,32$ мА/дм²) было установлено наличие фотоэффекта.

Gryn G.I., Pancheva A.M., Kozub P.A., Okhremchuk Ye.V., Lavrenko A.A.

**PHOTOELECTRICAL CHARACTERISTICS OF ELEMENTS ON THE BASIS
OF CADMIUM SULFIDE**

The paper describes the study of semiconductor parameters for elements on the basis of cadmium sulfide which are characterized by the simplicity of production technology and the low production cost. When carrying out the experimental research of CdS-based films photoelectrical characteristics we created Ti/CdS heterocontacts and studied their properties on the basis of current-voltage characteristics. In the course of open circuit voltage ($U_{xx} = 0,45 \dots 0,49$ V) and short circuit current ($i_{кз} = 4,04 \dots 6,32$ mA/dm²) measurement we determined photoelectric effect presence.