

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, Р.Р. Гумінілович¹, Й.Й. Ятчишин¹, В.В. Кусьнеж², Г.А. Ільчук²
Національний університет „Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії,
²кафедра фізики

СТВОРЕННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ФОТОЧУТЛИВИХ ГЕТЕРОСТРУКТУР N-CDS/P-CDTE

© Шаповал П.Й., Гумінілович Р.Р., Ятчишин Й.Й., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А., 2013

Розроблена технологія хімічного поверхневого осадження і отримано тонкі плівки CdS на підкладках p-CdTe. Вивчено склад та структуру отриманих покриттів. Досліджено електричні та фотоелектричні властивості гетеропереходів n-CdS/p-CdTe. Показана можливість застосування методу хімічного поверхневого осадження для створення тонкоплівкових сонячних елементів на основі n-CdS/p-CdTe.

Ключові слова: тонкі плівки CdS, хімічне поверхнєве осадження, тонкоплівкові гетеропереходи.

This article shows how thin films n-CdS were deposited on p-CdTe substrates by the new chemical surface deposition method. The composition and crystallinity degree of obtained coatings were studied. The high value of n-CdS/p-CdTe heterojunction photoconversion was provided by using the new CdS deposition method. The possibility of n-CdS/p-CdTe thin film solar cell fabrication by chemical surface deposition method was demonstrated.

Key words: CdS thin films, chemical surface deposition, heterojunction.

Вступ. Найефективнішими з енергетичного погляду пристроями для перетворення сонячної енергії на електричну є фотоелектричні перетворювачі (ФЕП), які дозволяють здійснити пряме одноступінчатє перетворення сонячної енергії в електричну. Під час розроблення конструкції тонкоплівкових ФЕП для інтенсифікації фотоелектричних процесів використовують ефект широкозонного “вікна”, а найефективнішим матеріалом для виготовлення широкозонних “вікон” є кадмію сульфід. CdS має високу фоточутливість і адсорбційність, має задовільну ширину забороненої зони (E_g) 2,4 eV і фотопровідність (σ) $10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ та не змінює своїх характеристик при зростанні температури поверхні SE під час роботи. Ще однією особливістю цього матеріалу є відсутність у ньому діркової провідності внаслідок рекомбінації акцепторних домішок і точкових дефектів. Ефективний час життя основних носіїв дуже великий (10–100 мс), що приводить до підсилення первинного фотоструму до 10^5 разів [1].

Спроби замінити CdS іншими матеріалами, які б не давали токсичних відходів під час виробництва і утилізації SE, мали певний успіх. У результаті наукових пошуків була показана можливість використання у якості буферного шару низки сполук, проте жодна з них не змогла перевершити ефективність CdS. Наприклад, $\text{In}(\text{OH})_3$ показав ефективність 88,4 % від звичайного SE з CdS, $\text{Sn}(\text{S},\text{O})_2$ – 86,8 %, ZnO – 85 %. На цей момент найкращими аналогами CdS є безкадмієві буферні шари з $\text{In}_x(\text{OH},\text{S})_y$ (КПД до 15,4 %), ZnSe (КПД до 14 %), In_xSe_y (КПД до 13 %) [2–5, 6].

Тому дослідження процесу створення фоточутливих гетероструктур на основі тонких плівок CdS, осаджених на напівпровідникові підкладки CdTe та вивчення їх властивостей становлять значний практичний інтерес.

Експериментальна частина. Для виготовлення гетеропереходу n-CdS/p-CdTe методом хімічного поверхневого осадження (ХПО) [7, 8] отримані плівки n-CdS товщиною 100 нм на підкладках p-CdTe.

Перед ХПО плівок CdS поверхня монокристалічних пластин p-CdTe механічно полірувалась абразивними порошками і додатково стравлювалась у розчині бром у абсолютному метиловому спирті для зняття шару порушеної структури. З використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И (Селмі, м. Суми) досліджена морфологія поверхні та елементний склад плівок. Кристалічність структури досліджувалась з використанням повнопрофільних даних з відбивання, отриманих на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A.

У роботі вимірювали темнові та світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ), вольтфарадні характеристики (ВФХ) за різних частот, спектральні залежності квантової ефективності створених гетеропереходів (ГП). Оскільки кадмію сульфід є широкозонним напівпровідником, то його плівки мають досить високі значення питомого опору. Для коректності вимірювання ВАХ проводилось в декілька етапів. На першому етапі для встановлення порядку питомого опору ГП, використовувалися цифрові вольтметри В7-21, Щ300, на другому етапі - комп'ютерно-керовані комплекси UniLab та Velleman. Вольтфарадні характеристики отримані за допомогою імпедансного спектрометра FRA-2.

Комп'ютерне моделювання і обробку результатів експериментів здійснювали у середовищах прикладних математичних програм.

Результати досліджень та їх аналіз. Зондові мікрорентгеноспектральні дослідження показали, що осаджені тонкі полікристалічні плівки CdS мали стехіометричний склад, були суцільні з малою концентрацією ($\sim 10^7 \text{см}^{-2}$) дефектів двох типів на поверхні (рис. 1).

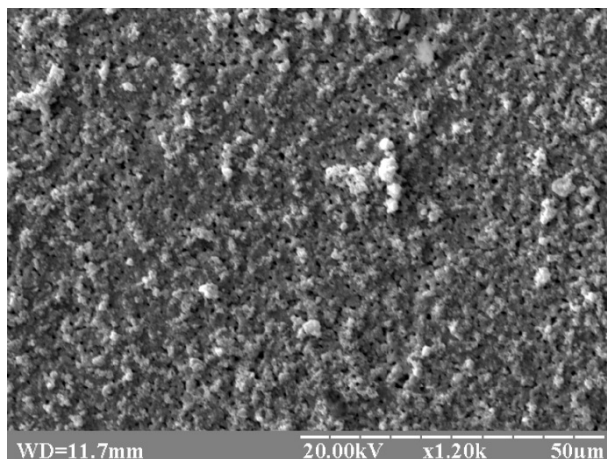


Рис. 1. Морфологія поверхні плівки CdS на підкладці CdTe у режимі відбитих електронів. РЕМ-106И, пришивидшувальна напруга 20 кВ, $\times 1200$.

Макродефекти у вигляді пор мають впорядковане розташування і локалізовані у місцях виходу на поверхню границь блоків кристалітів підкладки CdTe. Ймовірно, причиною їх виникнення є неоднорідність температурного поля, що ініціює ріст покриття із водного розчину. Раніше встановлено, що конгломерати на поверхні ХПО плівок CdS – це частинки CdS із відхиленням від стехіометрії [9]. Вони формуються на кінцевих стадіях росту, коли вже не виконуються умови для гетероепітаксiального росту плівки.

Структурний аналіз покриттів CdS на підкладках CdTe (рис. 2) вказує на яскраво виражену полікристалічність покриттів CdS. Окрім піків № 2 і 5 (рис. 3) від підкладок CdTe присутня значна кількість піків, що відповідають різним фазам сполуки покриття. Ці результати вказують на існування суміші кубічної і гексагональної структурних фаз, що досить часто спостерігають при використанні невакуумних методів одержання плівок CdS [10].

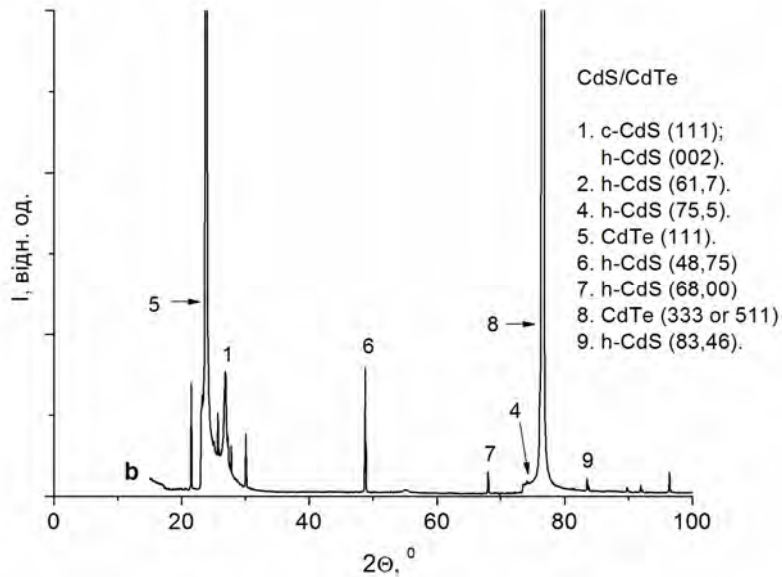


Рис. 2. X-променеві дифрактограми плівок CdS на підкладках CdTe

Опір отриманих ГП n-CdS/p-CdTe становить $R_0 \approx 10^4 - 10^5$ Ом при $T=300$ К та визначається електричними властивостями підкладок p-CdTe. Це зумовлено тим, що питомий опір використаних підкладок на 2–3 порядки більший за аналогічний параметр для плівок n-CdS ($RCdS \approx 10^3$ Ом). Напруга відсічки в структурах n-CdS/p-CdTe, як видно з рис. 3, $U_0 \approx 1,4$ В і має значення близьке до ширини забороненої зони телуриду кадмію [11, 12].

Обернені вітки ВАХ анізотропних структур добре описуються степеневу залежністю $I \sim U^m$, де показник степеня $m \approx 1$ до напруг $U > 2$ В, що характерно для тунелювання носіїв заряду або притаманне струмам обмеженим просторовим зарядом в режимі насичення швидкості [13, 14]. Зростання зворотного струму, що спостерігається в досліджуваних анізотропних гетеропереходах при збільшенні напруги зміщення, може бути також зумовлене недосконалістю на їхній периферії.

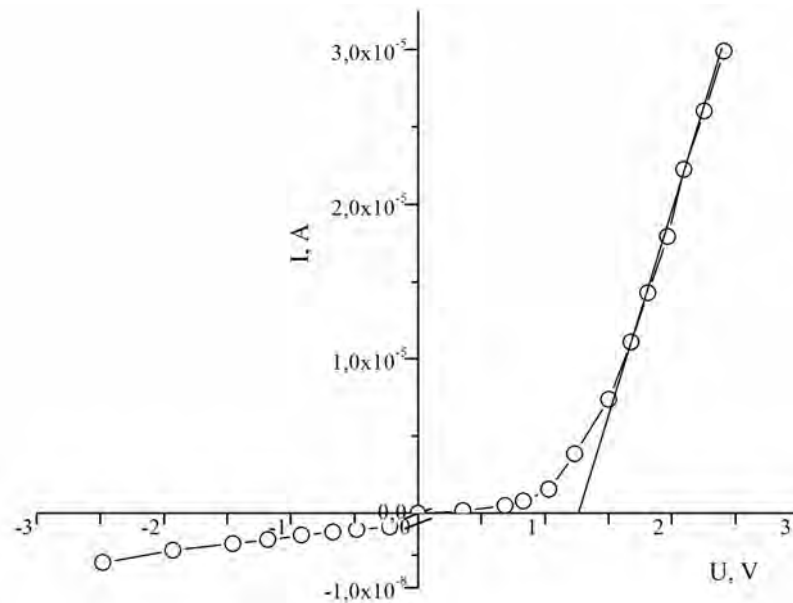


Рис. 3. ВАХ ГП n-CdS/p-CdTe при $T=300$ К

Типові для виготовлених гетеропереходів n-CdS/p-CdTe спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення (відношення струму короткого замикання до числа

падаючих фотонів) $\eta(h\nu)$ наведені на рис. 4. Ці спектри для структур, виготовлених на різних підкладках, виявилися подібними між собою, що свідчить про високу локальну однорідність використаних підкладок та відтворюваність властивостей ХПО плівок. Різкий довгохвильовий ріст η в таких гетеропереходах при їх освітленні зі сторони тонких (100 нм) плівок n-CdS спостерігається у доволі вузькій спектральній ділянці 1,4–1,5 eV та описується великим значенням крутизни $S=\delta(\ln\eta)/\delta(h\nu)\approx 50\text{--}70\text{ eV}^{-1}$. Його величина досягає максимуму в околі $h\nu_m\approx 1,5\text{ eV}$, що збільшується з енергіями прямих міжзонних переходів для CdTe [11, 12, 15].

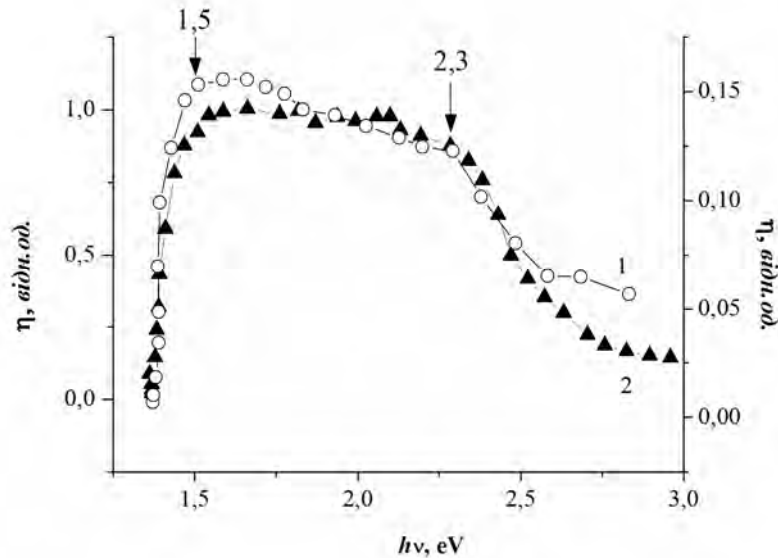


Рис. 4. Спектральні залежності відносної квантової ефективності фотоперетворення ГП n-CdS/p-CdTe за $T=300\text{ K}$. Освітлення зі сторони плівок n-CdS. Криві 1, 2 відповідають зразкам з різною товщиною ХПО плівок CdS

Необхідно зауважити, що для виготовлених структур n-CdS/p-CdTe фоточутливість в широкій області енергій фотонів при їх освітленні зі сторони n-CdS зберігається на високому рівні (рис. 4). Така поведінка фоточутливості свідчить про те, що використаний метод ХПО тонких плівок n-CdS на поверхні підкладок CdTe забезпечує отримання достатньо досконалої гетерограниці. Спад $\eta(h\nu)$, що спостерігається у виготовлених гетеропереходах n-CdS/p-CdTe, як видно з рис. 4, починається при $h\nu\geq 2,3\text{ eV}$, а спектральний контур $\eta(h\nu)$, що спостерігається при цьому зменшенні, виявився схожим зі спектральною залежністю оптичного пропускання плівок n-CdS, використаних при формуванні таких гетеропереходів. Повна ширина спектрів $\eta(h\nu)$ на їх піввисоті у виготовлених гетероструктурах $\delta\approx 1,1\text{--}1,2\text{ eV}$, що значно більше за аналогічний параметр для гетеропереходів O_x/CdTe [16] та вказує на вищу досконалість виготовлених структур порівняно з відомими.

Висновки. Отже, реалізована в роботі технологія хімічного поверхневого осадження тонких плівок CdS n-типу провідності на поверхню монокристалів p-CdTe дала змогу вперше отримати фотоперетворюючі гетеропереходи n-CdS/p-CdTe, які дають можливість здійснювати ефективне перетворення сонячного світла в електричну енергію на підкладках з великими площами.

1. Solar PV energy conversion and the 21st century's civilization / Y. Hamakawa // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2002. – Vol. 74. – P. 13–22. 2. Solar cell efficiency tables (version 19) / M.A. Green [et al] // Prog. Photovolt.: Res. and Appl. – 2002. – Vol. 10. – P. 55–61. 3. Solar cell efficiency tables (version 22) / M.A. Green [et al] // Prog. Photo-volt.: Res. and Appl. – 2003. – Vol. 11. – P. 347–352. 4. Solar cell efficiency tables (version 26) / M.A. Green [et al] // Prog. Photo-volt.: Res. and Appl. – 2005. – Vol. 13. – P. 387–392. 5. Solar cell efficiency tables (version 27) / M.A. Green [et al] // Prog. Photo-volt.: Res. and Appl. – 2006. – Vol. 14. – P. 45–57. 6. Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar

cells by two-stage selenization processes using N_2 gas / V.F. Gremenok [et al] // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2005. – Vol. 89. – № 1–2. – P. 129–137. 7 П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук. Властивості тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження. Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 28–33. 8. П.Й. Шаповал, В.В. Кусьнеж, Г.А. Ільчук, Й.Й. Ятчишин. Осадження та властивості тонких плівок CdS. *Вопросы химии и химической технологии*, 2010. – № 3. – С. 162–165. 9. Г.А. Ільчук, В.В. Кусьнеж, П.Й. Шаповал, Ф.І. Цюпко, Р.Ю. Петрусь, С.В. Токарев, О.І. Горбова. Хімічне поверхнєве осадження тонких плівок CdS з водного розчину солі CdI₂ // *Журнал нано- та електронної фізики*, 2009. – Т.1, № 2. – С. 42–48. 10. M.E. Calixto, P.J. Sebastian, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 59 (1999) 65–74. 11. Фізико-хімічні властивості напівпровідникових речовин. Под ред. А.В. Новоселовой. – М.: Наука, 1978. 12 Баранский П.И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. / П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич. – К.: Наук. думка, 1975. 13. Hernandez E. Space-charge-limited current effects in p-type CuIn_{0.8}Ga_{0.2}Se₂/In Schottky diodes / E. Hernandez. *Cryst. Res. Technol.* – 1998. – N 33. – P. 285–289. 14. Ламперг Г. Инжекционные токи в твердых телах / Г. Ламперг, П. Марк. – М.: Мир, 1973. 15. *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*. Ed by M. Aven and J.S. Prener. – Amsterdam: North-Holland, 1967. 16. G.A. Il'chuk, V.I. Ivanov-Omski, V.Yu. Rud', Yu.V.Rud', R.N. Bekimbetov, N.A. Ukrainets. *Fabrication and photoelectric properties of oxide/CdTe structures // Semiconductors*. – 2000. – N 34. – P. 1099–1102.

УДК 661.832(088.8)

В.Т. Яворський, К.І. Блажівський, І.С. Максимович
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ПОЛІТЕРМІЧНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ СОЛЕЙ ІЗ РОЗЧИНУ КАЛУСЬКОГО ХВОСТОСХОВИЩА

© Яворський В.Т., Блажівський К.І., Максимович І.С., 2013

Досліджено виходи і послідовність кристалізації солей під час ступеневого охолодження частково випаруваних розчинів Калуського хвостосховища. Визначено температурні режими охолодження, які забезпечать одержання натрію хлориду, калійно-магнієвого добрива, епсоміту тощо.

Ключові слова: випаровування, охолодження, кристалізація, солі, розчин хвостосховища.

In this article yields and sequence of crystallization of salts during cooling degrease partially evaporated solution Kalush tailings were studied. Installed cooling temperature regimes which will provide obtaining sodium chloride, potassium-magnesium fertilizer, epsomite etc.

Key words: evaporation, cooling, crystallization, salts, tailings solution.

Постановка проблеми. Постійною загрозою для земельних угідь і басейну ріки Дністер є великі обсяги рідких відходів, які утворилися внаслідок багаторічної роботи калійного виробництва та природних чинників у м. Калущі Івано-Франківської області. Переважно вони нагромаджені у хвостосховищі №2 (близько 2 млн. м³) та у Домбровському кар'єрі (понад 10 млн. м³). Водночас ці розсоли містять величезні кількості калію та магнію сульфатів, натрію хлорид і тому є цінною сировиною для виробництва калійно-магнієвих добрив, технічного і харчового натрію хлориду та інших продуктів.

Найпоширенішими методами перероблення таких розчинів є ізо- чи політермічна кристалізація, тобто кристалізація з випаровуванням або охолодженням. Ці процеси зазвичай