

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/316153782>

Енергоефективність фотоелектричних перетворювачів для забезпечення екологічно чистої енергетики: [монографія] / С.О. Вамболь, Я.О. Сичікова, Н.В. Дейнеко – Бердянськ : Видавець Тка...

Book · December 2016

CITATIONS

0

READS

843

3 authors:



Yana Suchikova

Berdyansk State Pedagogical University

233 PUBLICATIONS 1,351 CITATIONS

SEE PROFILE



Sergij Vambol

National Technical University Kharkiv Polytechnic Institute

149 PUBLICATIONS 1,770 CITATIONS

SEE PROFILE



Natalya Deyneko

National University of Civil Defense of Ukraine

9 PUBLICATIONS 131 CITATIONS

SEE PROFILE

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Бердянський державний педагогічний університет
Національний університет цивільного захисту України

С.О. Вамболь, Я.О. Сичікова, Н.В. Дейнеко



ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ
ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ
ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО ЧИСТОЇ
ЕНЕРГЕТИКИ

2016

УДК 620.92:621.383

ББК 31.6+32.854

B16

Рецензенти:

І.Т. Богданов – ректор Бердянського державного педагогічного університету, доктор педагогічних наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України.

В.А. Андронов – проректор з наукової роботи, начальник науково-дослідного центру Національного університету цивільного захисту України, доктор технічних наук, професор.

І.В. Шостак – професор кафедри інженерії програмного забезпечення Національного аерокосмічного університету ім. М.Є. Жуковського «ХАІ», доктор технічних наук, професор.

*Рекомендовано до друку рішенням вченої ради Бердянського державного педагогічного університету
(протокол № 6 від 1 грудня 2016 р.)*

B16 **Енергоефективність фотоелектричних перетворювачів для забезпечення екологічно чистої енергетики: [монографія] / С.О. Вамболь, Я.О. Сичікова, Н.В. Дейнеко – Бердянськ : Видавець Ткачук О.В., 2016. – 256 с.**
ISBN 978-617-7291-88-5

Монографія присвячена питанню підвищення енергоефективності фотоелектричних перетворювачів енергії другого покоління. Проведено економічну оцінку проектів з енергоефективності. Проаналізовано поточний стан і майбутній розвиток сонячної енергетики як однієї з найбільш швидко зростаючих галузей промисловості. Представлені фізичні аспекти та найбільш важливі результати досягнень в області сонячних елементів на основі кремнію (Si), халькогенідних матеріалів (CdTe) хімічних сполук типу АІІВV. Викладені основні методи дослідження і атестації сонячних елементів та причини стримування їх широкомасштабного промислового виробництва. Описані технології отримання і конструктивно-технологічні рішення напівпровідникових сонячних елементів, а також показані перспективи впровадження енергозберігаючих технологій в рамках використання поновлюваних джерел енергії в практику.

Призначено для науковців, викладачів, аспірантів, студентів технічних спеціальностей та фахівців у сфері фізики твердого тіла

УДК 620.92:621.383

ББК 31.6+32.854

ISBN 978-617-7291-88-5

© С.О. Вамболь, Я.О. Сичікова,
Н.В. Дейнеко, 2016 р.

© Видавець Ткачук О.В., 2016 р.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ	8
1.1. Системи перетворення сонячної енергії	8
1.2. Основні параметри та характеристики фотоелектричних перетворювачів	14
1.3. Фактори, які впливають на ефективність фотоелектричних перетворювачів	23
1.4. Класифікація фотоелектричних перетворювачів	27
Список використаних джерел	31
РОЗДІЛ 2. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ І ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ .	33
2.1. Типи кремнієвих базових шарів для ФЕП наземного використання	33
2.2. Технологія отримання базових шарів кремнієвих ФЕП	39
2.3. Конструктивно-технологічні рішення кремнієвих ФЕП	44
2.3.1. <i>Просвітлююче покриття для ФЕП на основі Si</i>	44
2.3.2. <i>Текстурування поверхні ФЕП на основі Si</i>	45
Список використаних джерел	53
РОЗДІЛ 3. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ II ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ	55
3.1. Фізичні властивості телуриду кадмію	55
3.2. Способи отримання шарів телуриду кадмію	57
3.3. Плівкові фотоелектричні перетворювачі на основі телуриду кадмію	64
Список використаних джерел	70
РОЗДІЛ 4. ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ФОСФІДУ ІНДІЮ	73
4.1. Технології отримання високочистих полікристалів фосфідіу індію	73
4.1.1. <i>Метод горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК)</i>	73
4.1.2. <i>Метод горизонтального зонного плавлення (ГЗП)</i>	74
4.1.3. <i>Метод кристалізації розплаву нестехіометричного складу в градієнті температури</i>	75
4.1.4. <i>Синтез фосфідіу індію в квазігерметичних реакторах</i>	76
4.1.5. <i>Сполучений процес</i>	77

4.2. Вирощування монокристалів фосфіду індію методом рідинної герметизації розплаву	78
4.2.1. Апаратура і режими вирощування монокристалів фосфіду індію без двійників	78
4.2.2. Отримання високочистих нелегованих монокристалів фосфіду індію	80
4.2.3. Виробництво легованих монокристалів фосфіду індію	81
4.2.4. Отримання мало- і бездислокаційних монокристалів фосфіду індію	82
4.3. Проблеми вирощування кристалів за методом Чохральського	83
4.4. Дослідження концентраційної нерівномірності розподілу компонентів у фосфіді індію	90
4.5. Електронна структура та анізотропія фосфіду індію	96
4.6. Низьковимірні структури на поверхні фосфіду індію, сформовані методом електрохімічного травлення	98
4.6.1. Зразки та техніка експерименту	98
4.6.2. Поруваті шари	102
4.6.3. Текстуровані шари на поверхні фосфіду індію	104
4.6.4. Періодичні надгратки в об'ємі фосфіду індію	106
4.6.5. Нанокластери	107
4.6.6. Нульмірні структури	110
4.7. Фотолюмінесценція поруватого фосфіду індію	112
4.8. Еволюція спектрів фотолюмінесценції por-InP	117
Список використаних джерел	121
РОЗДІЛ 5. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ ПОРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ	130
5.1. Фотоелектричні перетворювачі енергії на основі поруватого кремнію	130
5.1.1. Передумови застосування поруватого кремнію у сонячній енергетиці	130
5.1.2. Загальні закономірності утворення поруватого шару на поверхні монокристалічного кремнію	135
5.1.3. Утворення оксидних шарів на поверхні поруватого кремнію	139
5.1.4. Формування por-Si та аналіз морфологічних властивостей	141
5.1.5. Підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів за рахунок наноструктурування кремнію ..	146

5.2. Фотоелектричні перетворювачі на основі наноструктурованих напівпровідників групи A3B5	149
5.3. Сульфідна пасивація поверхні поруватого фосфіду індію	161
5.4. Радіаційні ефекти в сонячних батареях на основі нанопоруватих напівпровідників	167
Список використаних джерел	170
РОЗДІЛ 6. ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ ІННОВАЦІЙ В ГАЛУЗЬ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ	185
6.1. Тенденції розвитку енергетики	185
6.2. Синтез сонячних модулів великої площі з оптимальними характеристиками	191
6.3. Інвестпривабливість ринку енергоефективності та відновлюваних джерел енергії	193
6.3.1. Інноваційний проект як предмет аналізу	193
6.3.2. Проблеми ефективності здійснення інноваційних проектів	195
6.3.3. Фінансові критерії оцінки ефективності інновацій ...	199
6.3.4. Основні фактори, що впливають на ефективність інновацій	200
6.3.5. Стратегічне управління інноваціями	202
6.3.6. Сучасні методичні підходи до визначення економічної ефективності інноваційно-інвестиційних проектів у галузі енергетики	209
6.4. Особливості оцінки економічної ефективності впровадження інновацій у енергетику	212
6.5. Розрахунок економічної ефективності впровадження організації виробництва сонячних елементів на основі наноструктурованих напівпровідників	215
6.5.1. Динаміка та структура виробництва електроенергії (огляд ринку енергетики України у 2016 році)	215
6.5.2. Огляд ринку сонячної енергетики у світі	218
6.5.3. Розробка інноваційної пропозиції «Організація виробництва сонячних елементів»	222
6.5.4. SWOT-аналіз результатів дослідження	244
Список використаних джерел	247

ВСТУП

У сучасному світі необхідною умовою збереження життя і розвитку цивілізації стало забезпечення людства достатньою кількістю енергії і палива. Проблема обмежених запасів природних паливно-енергетичних ресурсів, до яких відносяться невідновлювані джерела енергії (торф, вугілля, нафта, природний газ), змусила світове співтовариство серйозно звернутися до розробки програм з енергозбереження. На даний момент енергозбереження стало основним і найефективнішим способом розвитку сучасної світової енергетики. Одним із напрямків, покликаним в майбутньому замінити традиційні види палива, є перехід на енергозберігаючі технології в рамках використання поновлюваних джерел енергії, серед яких сонячна енергетика найпоширеніша на планеті, оскільки у процесі вироблення електрики, а при необхідності ще й тепла для обігріву житлових приміщень і подачі гарячої води, використовують невичерпне джерело енергії (сонячне світло). Так, енергетична політика України сьогодні, яка затверджена Урядом, має назву Енергетична стратегія України на період до 2030 р. У стратегії йдеться, що використання відновлюваних джерел енергії є важливою і необхідною умовою покращення енергетичної безпеки та скорочення негативного впливу енергетики на стан навколишнього середовища. Оскільки середньорічна кількість енергії сонячного випромінювання в Україні складає від 1070 кВтгод/м² у північних регіонах до 1400 кВт год/м² – у південних, сонячне фотоелектричне обладнання можна ефективно експлуатувати впродовж року з піковою ефективністю з квітня до жовтня у південних областях та з травня до вересня – у північних областях. Однак основною проблемою розвитку фотоенергетики в Україні залишається висока собівартість електроенергії. Переважна більшість сонячних перетворювачів сучасних серійних фотомодулів виготовляється з монокристалічного (C-Si), або полікристалічного (MC-Si) кремнію. На сьогоднішній день такі кремнієві фотоелектричні модулі займають близько 90% ринку фотоелектричних перетворювачів. Однак, не зважаючи на домінуючу

роль кремнію в твердотілій електроніці, одним з найбільш важливих і таких, що динамічно прогресують залишаються напрями, пов'язані із створенням сонячних елементів на основі з'єднань типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$. Застосування напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, таких як GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP, істотно обмежується високою собівартістю. На основі цього класу матеріалів формують як одноперехідні, так і багатоперехідні сонячні елементи. Для компенсації підвищеної собівартості прагнуть максимально збільшити коефіцієнт корисної дії за рахунок створення багатоперехідних пристроїв, де комбінуються поглиначі з різними значеннями E_g , і застосування концентраторів світла. Сонячні елементи на основі хімічних сполук типу $A^{II}B^{VI}$ (CdTe) є перспективним напрямом зниження собівартості електроенергії отриманої в результаті перетворення сонячного світла. Обмеження промислового випуску таких елементів, незважаючи на високу технологічність сучасних вакуумних методів отримання плівок телуриду кадмію, обумовлено в значній мірі фізико-технологічними проблемами формування низькоомних тильних контактів до базових шарів p-CdTe. Використання металічного омічного контакту до базових шарів p-CdTe в умовах промислового виробництва є економічно не вигідним, оскільки тільки платина має необхідну для формування омічного переходу роботу виходу електронів. Тому до шарів p-CdTe традиційно формують тунельні контакти, використовуючи при цьому тонкі плівки міді або халькогеніду міді. Однак дифузія міді в плівки телуриду кадмію призводить до деградації вихідних параметрів плівкових сонячних елементів на основі CdTe.

Таким чином, виходячи з вищесказаного, можна зробити висновок, що розвитку фотовольтаїки, переходу до широкомасштабного промислового виробництва сонячних елементів сприятиме пошук нових конструктивно-технологічних рішень (введення додаткових шарів, формування концентруючої системи) існуючих приладових структур та створення новітніх матеріалів.

РОЗДІЛ 1

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ НА ОСНОВІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Системи перетворення сонячної енергії

Сонячна енергетика – напрямок нетрадиційної енергетики, оснований на безпосередньому використанні сонячного випромінювання для отримання енергії в будь-якому вигляді. Сонячна енергетика використовує невичерпне джерело енергії і є екологічно чистою, тобто не виробляє шкідливих відходів. Виробництво енергії за допомогою сонячних електростанцій добре узгоджується з концепцією розподіленого виробництва енергії.

Природно необхідними умовами розвитку сонячної енергетики є:

- наявність довгого світлового дня;
- переважання ясної (сонячної) погоди в світлий час доби;
- високий кут падіння сонячних променів, який визначається географічною широтою території – чим ближче до екватора, тим більше кут падіння сонячних променів.

До соціально-економічних чинників розвитку сонячної енергетики відносяться:

- високий рівень розвитку економіки та забезпечення сталого розвитку;
- прагнення до зниження залежності від традиційних паливних енергоресурсів (в першу чергу, нафти і вугілля) і скорочення їх імпорту;
- розвиток енергоефективності за допомогою вивільнення традиційних паливних ресурсів;
- стимулювання сонячної енергетики з боку держави шляхом забезпечення пільгового оподаткування даної сфери як для виробників, так і для споживачів електроенергії, виробленої на сонячних станціях.

Виходячи з природних факторів, найбільш сприятливими регіонами розвитку сонячної енергетики є країни в тропічних і субтропічних кліматичних поясах, де забезпечуються високі

показники по довготі світлового дня цілий рік і інсоляції (надходження сонячних променів). У помірних широтах найбільш сприятливі умови спостерігаються в літній сезон, а негативним фактором в екваторіальній зоні виступає хмарність в середині світлового дня [1].

На сьогодні виділяють 3 основних напрямки використання сонячної енергії:

- сонячні водонагрівальні установки (колектори);
- сонячні електростанції (СЕС);
- фотоелектричні перетворювачі (ФЕП).

Сонячні водонагрівальні установки зазвичай представляють собою плоский сонячний колектор, в якому нагрівається вода, повітря або інший теплоносіє. Ці пристрої характеризуються величиною площі нагріву. Сумарна площа сонячних колекторів в світі досягає 50 – 60 млн. м², що еквівалентно 5 – 7 млн т у. п. на рік.

Перетворення сонячного випромінювання в тепло (фототермальне перетворення) може бути як пасивним (з використанням пасивних сонячних елементів будівель – засклені фасади, зимові сади), так і активним (з використанням додаткового технічного обладнання). Ці відмінності можна наочно продемонструвати за допомогою схеми рисунка 1.1.

Перевагою пасивних систем є те, що для їх експлуатації не потрібно ніякого додаткового обладнання. Використовується сонячне світло, що потрапляє всередину будівлі (споруди) через вікна або прозорі конструкції. Дану систему проектують з урахуванням максимального використання енергії, що надійшла до приміщення.

Пасивна система повинна складати з будівлею єдине гармонійне ціле. Використання такої системи передбачає необхідність її проектування разом з будинком (спорудою). Однак при використанні пасивної системи необхідно брати до уваги ризик перегріву будівлі в літній період. В такому разі необхідно забезпечити будівлю (споруду) відповідною системою вентиляції та акумулювання тепла будівельними конструкціями.

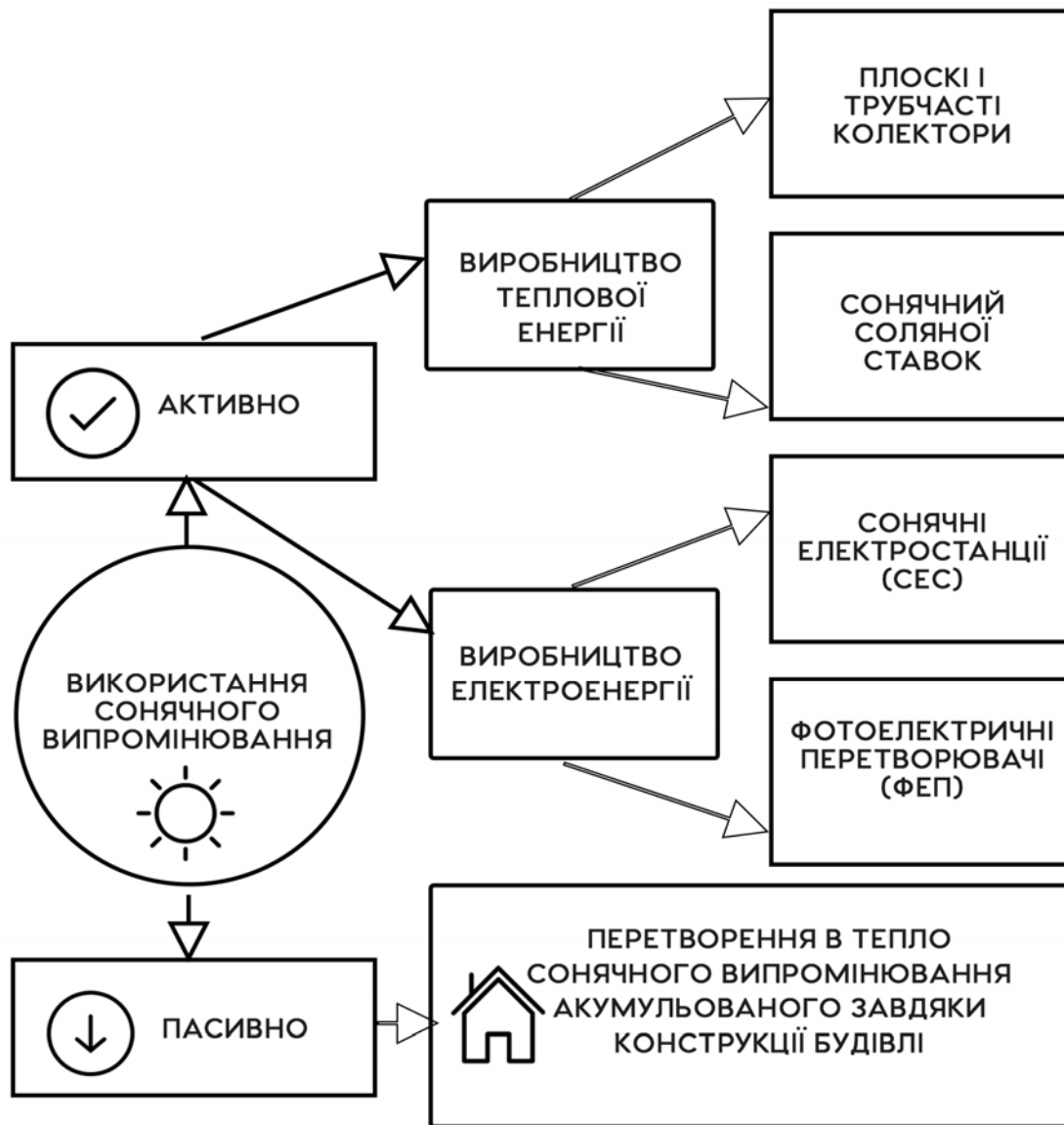


Рисунок 1.1. Схема використання сонячного випромінювання

Такі активні системи, як плоскі і трубчасті колектори практично завжди можна встановити на будь-який вже існуючий будинок. Вони використовуються, перш за все, для сезонного або цілорічного нагріву води або повітря (в опалювальний період повітря, що надходить в будівлю при провітрюванні), підігріву води в басейнах і для додаткового опалення будівель. Однак надлишки енергії в літні місяці часто не знаходять застосування.

Ефективність плоских колекторів залежить, перш за все, від різниці температур абсорбера і навколишнього повітря. У вакуумних колекторах, де абсорбер повністю ізолюваний вакуумом,

ефективність зменшується незначно, тому вони задовільно працюють і при низьких температурах навколишнього повітря.

Базовим конструктивним елементом сонячного колектора є абсорбер, наприклад, плоска поглинаюча панель з трубками для відводу теплоакумуючого робочого тіла. Залежно від виду робочого тіла колектори поділяються на рідкі та повітряні, або ж комбіновані.

Солярні абсорбери перетворюють сонячне випромінювання в теплову енергію (довгохвильове випромінювання). Ця енергія за допомогою робочого тіла (рідина, повітря) подається до місця використання або акумулюється.

За формою колектори діляться на плоскі і трубчасті (оснащені абсорбером, запаяним в вакуумну трубку). Вакуум знижує втрати тепла і підвищує ефективність при отриманні більш високих температур на виході.

Високоякісні колектори вкриті спектрально-селекційним шаром (особливий чорний колір або гальванічне покриття), вони мають більш високу ефективність і можуть перетворювати розсіяне сонячне випромінювання. Скління виконується за допомогою спеціального скла, що має низьку поглинальну здатність сонячного випромінювання і підвищену механічну міцність.

У концентруючих колекторах (лінійні лінзи Френеля) поверхня концентрує випромінювання на меншій абсорбуючій площі. Таким чином, досягається отримання більш високих температур і більшої ефективності. Для цих колекторів, як правило, необхідне додаткове обладнання з поворотним механізмом, за допомогою якого можна змінювати положення колектора або абсорбера за рухом сонця.

Колектора з природною циркуляцією робочого тіла використовують в дуже простих мініатюрних системах, призначених, перш за все, для сезонного обігріву. Рух робочої рідини в системі відбувається завдяки різниці щільності охолодженої і нагрітої рідин. Недоліком такого колектору є низька керованість масообміном (більш низька продуктивність).

В колекторах з примусовою циркуляцією робочого тіла використовують циркуляційний насос. Перевагою такого колектору є точне регулювання проходження робочого тіла через колектор, що

забезпечує більшу ефективність передачі тепла. Недоліком є більш високі витрати на експлуатацію, велика складність системи, більш низька надійність, ризик відключення насоса, залежність від зовнішнього джерела електроенергії.

Одноконтурні системи безпосередньо нагрівають воду без теплообмінника. Перевагою такої системи є висока ефективність передачі тепла, більш низькі витрати на експлуатацію, простота. Недолік полягає в можливості використання тільки для сезонної експлуатації (басейни), ризик ймовірності розмноження бактерій і водоростей, при низьких температурах є ризик замерзання води. Використання необробленої водопровідної води призводить до засмічення і корозії колектора і всієї системи. Використовується виключно в найпростішому обладнанні для сезонного нагріву води.

Двоконтурні системи працюють із двома теплообмінниками і двома незалежними контурами. По першому контуру нагріта робоча рідина подається з колектора в теплообмінник. Другий контур забирає тепло з теплообмінника і передає його до місця використання (накопичувач). У перший контур, як правило, заливається рідина. Перевагою є можливість цілорічної експлуатації. Різниця в тиску в контурах дає можливість подачі різних носіїв. Недоліком є більш низька ефективність внаслідок втрат в теплообміннику, більш високі витрати на експлуатацію та складність конструкції.

Істотною перевагою колекторів є те, що поряд з прямим сонячним випромінюванням вони сприймають розсіяне випромінювання, відбите від хмар, предметів та інше [2].

Сонячний (соляний) ставок також є різновидом теплового колектору. Сонячний соляний ставок (рисунок 1) – це неглибокий (2 - 4 м) басейн з крутим розсолом, у якого в нижньому придонному шарі температура під дією сонячної радіації досягає 100 °C [3].

Фізичною основою можливості отримання таких високих температур поблизу дна ставка (рис. 1.2) є пригнічення гравітаційної конвекції – спливання нагрітої Сонцем поблизу дна рідини вгору під дією сили Архімеда, якщо щільність рідини падає з ростом температури. Чиста і слабосолонна (в тому числі морська) вода підкоряється цьому закону: у міру нагрівання через термічне розширення щільність зменшується і нагріта вода спливає вгору,

віддаючи тепло повітрю, а її місце заміщує холодна. Встановлюється безперервний процес конвекції з перенесенням теплоти від нагрітого сонцем дна вгору і віддача її повітрю. Саме тому вода в морі не нагрівається вище 25 - 30 °С.



Рис. 1.2. Схема сонячного соляного ставка і зміна температури рідини по глибині ставка

У сонячному ставку такої конвекції немає, тому що у сильно солоному розсолу великої щільності, що знаходиться у дна, у міру нагрівання щільність підвищується через зростання розчинності солі у воді і цей ефект пересилює дію розширення рідини. Сіль в гарячій воді розчиняється швидше, ніж в холодній, в основному завдяки дифузії. Отже, при нагріванні придонного шару кристали солі швидше переходять в розсіл, збільшуючи його щільність.

Механізм віддачі тепла від нагрівається дна і придонного шару – це тільки теплопровідність через ґрунт вниз, через бічні скоси і шар нерухомої води вгору. Основну частину енергії в сонячному спектрі несуть короткохвильові – видимі і ультрафіолетові промені, які слабо поглинаються в товщі води і досягають дна. Отже, в такому ставку частину сонячного випромінювання – інфрачервоного спектра повністю поглинається верхнім шаром прісної води, короткохвильове випромінювання почне поглинатися нижчими верствами води, а не поглинена частина випромінювання, що пройшла крізь воду – темним дном. Енергія, відбита від дна, частково поглинається водою на зворотному шляху.

Перетворення сонячного випромінювання в електроенергію може здійснюватись безпосередньо чи опосередковано. Непряме

перетворення може бути здійснено шляхом концентрації радіації за допомогою концентруючи систем для перетворення води в пару і подальшого використання пари для генерування електрики звичайним способом. Така система може працювати тільки при прямому освітленні сонячними променями. З цього випливає, що виробництво енергії буде періодичним і що приймаюча поверхня, яка призначена для одержання заданої кількості енергії, повинна змінюватися в залежності від інтенсивності і тривалості інсоляції.

Пряме перетворення сонячної енергії на електричну може бути здійснене за рахунок використання фотоелектричного ефекту. Такий електрифікований процес здійснюється фотоелементами, які зазвичай об'єднані в системи, що утворюють електричні модулі.

Найбільш поширене використання ФЕП в космонавтиці, де вони займають домінуюче положення серед інших джерел автономного енергоживлення. ФЕП постачають електроенергію апаратурі супутників і системи життєзабезпечення космічних кораблів і станцій, а також заряджають електрохімічні акумулятори, використовувані на тіньових ділянках орбіти [4].

Зростання вимог до бортових систем космічних апаратів призводить до необхідності створення сонячних батарей, що володіють більш високими енергетичними й експлуатаційними характеристиками. Основні з них – підвищення КПД, збільшення ресурсу їх експлуатації до 15 років на геостаціонарних орбітах в умовах підвищеної радіації й можливості їх функціонування при високій концентрації сонячного випромінювання.

Сьогодні серед ФЕП наземного застосування, найбільш помітні кристалічні кремнієві (близько 80-85% світового ринку) і тонкоплівкові сонячні елементи (близько 10% ринку).

Аналізу існуючих ФЕП наземного використання, а також особливостям їх виробництва та умовам експлуатації присвячена монографія.

1.2 Основні параметри та характеристики фотоелектричних перетворювачів

Значне зростання промислового виробництва і освоєння космічного простору поряд з виснаженням природних ресурсів та

погіршенням екологічної ситуації призвели до пошуку нових способів енергозабезпечення, а саме використання відновлюваних джерел енергії. Серед таких джерел найбільш великим потенціалом володіє сонячне випромінювання [5].

Фотоелектричні перетворювачі або сонячні елементи (solar cells) – це напівпровідникові вироби, які перетворюють сонячне випромінювання в електричний струм. Існують різні технології виготовлення сонячних елементів, конструкція яких відрізняється як фізичними принципами перетворення сонячного випромінювання в електричний струм, так і менш істотними деталями. Найбільш ефективними, з енергетичної точки зору, пристроями для перетворення сонячної енергії в електричну є напівпровідникові фотоелектричні перетворювачі (ФЕП), оскільки це прямий, одноступінчатий перехід енергії. Шляхом поєднання одиничних ФЕП (рис. 1.3 (а)) утворюються фотоелектричні модулі (рис. 1.3 (б)), які, в свою чергу, об'єднуються утворюючи фотоелектричні панелі (рис. 1.3(в)).

Для визначення і порівняння номінальної потужності сонячних елементів, вихідна потужність вимірюється при стандартних тестових умовах (СТУ). Ці умови передбачають:

- Освітленість (1000 Вт/м^2 для ФЕП призначених до наземного використання, 1360 Вт/м^2 для ФЕП призначених до використання у космосі)

- Сонячний спектр (AM1.5 у разі наземного використання, AM0 у разі використання у космосі)

- Температура навколишнього середовища 25°C (це важливо, тому що ефективність СЕ падає при підвищенні його температури).

У першу чергу сонячне випромінювання характеризується таким параметром, як інтенсивність, тобто потужність, падаюча на поверхню певної площі. Цей параметр відрізняється в різних регіонах Землі, причому максимальна інтенсивність сонячного випромінювання на нашій планеті перевищує 1300 Вт/м^2 , але для зручності при вимірах приймають стандартне значення на рівні 1 кВт/м^2 .

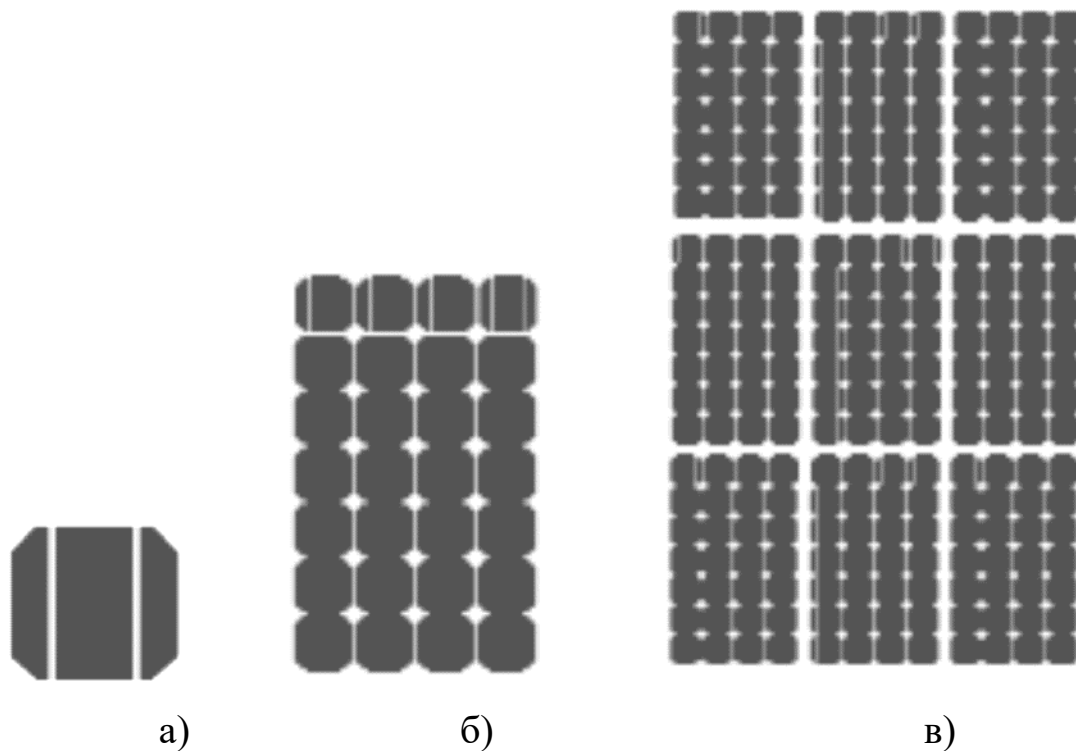


Рис. 1.3. Частина фотоелектричної панелі

Іншим важливим параметром є розподіл сонячного випромінювання по довжинах хвиль, тобто спектральний склад світла. Розподіл сонячного випромінювання по довжинах хвиль характеризується поняттям «повітряної маси» (AM – Air Mass). Спектральний склад випромінювання з повітряною масою AM0 відповідає спектру сонячного світла за межами атмосфери Землі. AM1 відповідає випромінюванню на поверхні Землі за умови, що Сонце знаходиться строго над точкою спостереження, тобто промені світла пройшли крізь 1 атмосферу. Як відомо з [6] умови близькі до AM1, спостерігаються практично тільки в тропіках та на середніх широтах у високогір'ї.

При атестації фотоелектричних перетворювачів для наземного використання стандартом є AM1,5, який відповідає сонячному випромінюванню, яке пройшло 1,5 атмосфери.

На рис. 1.4 показано спектральний розподіл інтенсивності сонячного випромінювання в різних умовах.

Останньою умовою проведення стандартних вимірювань параметрів сонячних елементів є температура. Справа в тому, що

характеристики ФЕП погіршуються при підвищенні температури, тому дуже важливо, щоб вона не змінювалася при проведенні вимірювань. Стандартно прийнято, що тестування проводяться при температурі 25 °С.

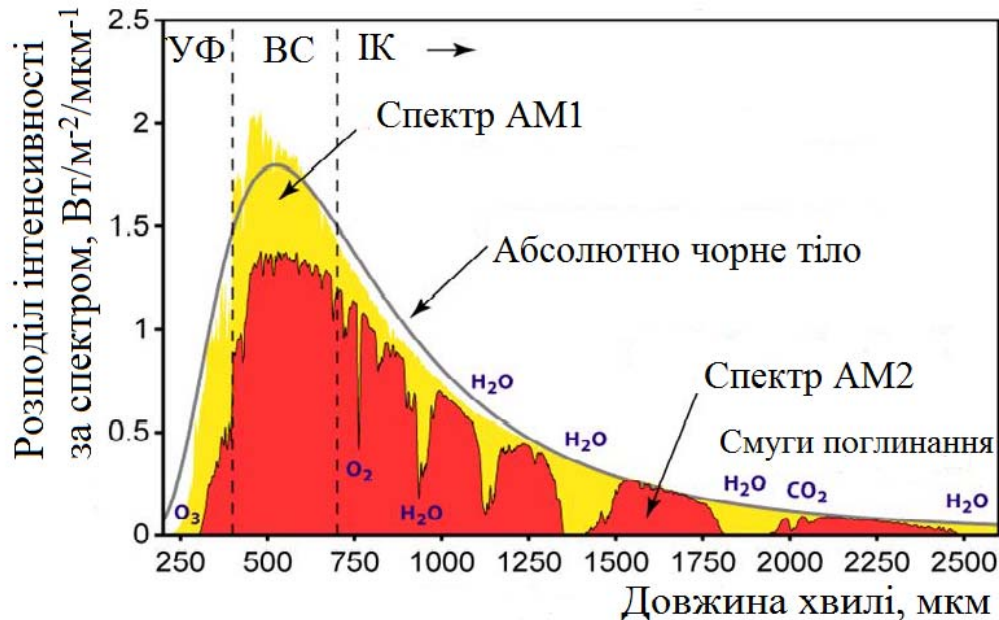


Рис.1.4. Розподіл інтенсивності у спектрі сонячного випромінювання [6]

На верхній межі атмосфери маса дорівнює нулю, що зазвичай позначається AM0, в той час як наземним вимірам відповідають умови AM1, AM1,5 та інші.

Верхня крива (AM0) відповідає сонячному спектру за межами земної атмосфери (наприклад, на борту космічного корабля), тобто при нульовій атмосферній масі. Вона апроксимується розподілом інтенсивності випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі 5800K.

Криві AM1 і AM2 ілюструють спектральний розподіл сонячного випромінювання на поверхні Землі, коли Сонце в зеніті і при куті між Сонцем і зенітом 60°, відповідно. При цьому повна потужність випромінювання – відповідно порядку 925 і 691 Вт/м².

Підвищення ефективності перетворення енергії сонячного випромінювання в електроенергію фотоелектричними перетворювачами (ФЕП) є основним завданням сонячної енергетики.

Зростання ринку ФЕП та зменшення їх вартості безпосередньо пов'язане з успішністю вирішення цього завдання.

У зв'язку з цим у якості стандартного спектру та оптимальних методів вимірювання, які найбільш повно відображають умови експлуатації більшості наземних фотоелектричних установок, було обрано спектр повного наземного сонячного випромінювання при АМ1,5 ($P_{\text{и}} = 1000 \text{ Вт/м}^2$, товщина шару осаджених парів води 1,42 см, озону 0,34 см) та температуру 25 °С.

Для опису фотоелектричних перетворювачів застосовується набір параметрів і характеристик, що дозволяє порівнювати між собою фотоелектричні перетворювачі різного типу. До характеристик ФЕП відносяться:

- світлова вольт-амперная характеристика;
- темнова вольт-амперная характеристика;
- вольт-фарадна характеристика;
- спектральна характеристика.

До параметрів ФЕП відносяться:

- величина струму короткого замикання;
- напруга холостого ходу;
- фактор заповнення навантажувальної світловий вольт-амперної характеристики;
- коефіцієнт корисної дії.

Згідно з еквівалентної схемою ФЕП кількісними характеристиками фотоелектричних процесів є світлові діодні характеристики, які розраховуються на одиницю площі ФЕП:

- величина фотоструму;
- величина діодного струму насичення;
- коефіцієнт ідеальності діоду;
- послідовний електроопір;
- шунтуючий електроопір.

Зв'язок ефективності ФЕП зі світловими діодними характеристиками в неявному вигляді описується теоретичною світловою ВАХ фотоелектричного перетворювача [6–8].

Світлова ВАХ ФЕП демонструє залежність вихідного струму, що генерується при освітленні ФЕП і протікає через підключене навантаження, від падіння напруги на цьому навантаженні [6, 7].

Рівняння, яке описує світлову ВАХ, можна представити в наступному вигляді [7, 8]:

$$I = I_{ph} - I_0 \left(\exp \left(\frac{U + IR_s}{m} \right) - 1 \right) - \frac{U + IR_s}{R_p}, \quad (1.1)$$

де $m = AkT/e$, I – величина струму, що протікає через навантаження, U – падіння напруження на навантаженні, I_{ph} – величина фототоку, що генерується, I_0 – величина струму насичення діода, A – коефіцієнт ідеальності діода, k – постійна Больцмана, T – термодинамічна температура, R_s – послідовний опір, R_p – шунтуючий опір.

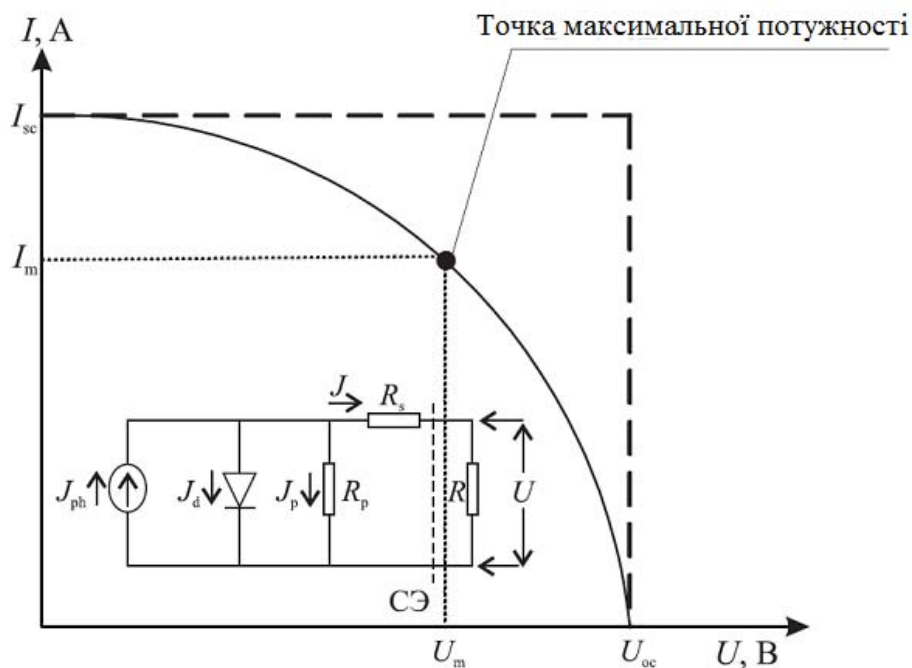


Рис. 1.5. Вольт-амперна характеристика та еквівалентна схема ФЕП

На рис. 1.5 представлена ВАХ ФЕП та його еквівалентна схема, які описуються рівнянням (1.1) [9, 10].

Параметри ідеального джерела струму I_{ph} визначаються переважно характеристиками світлового потоку і оптичними параметрами матеріалу, наявність прямовключеного ідеального діода необхідно для визначення струму через р-n перехід, що виникає

під дією прямого зміщення через наявність надлишкових концентрацій електронів в n-області приладу і надлишкової концентрації дірок в його р-області.

Поява в еквівалентній схемі шунтуючого опору обумовлена наявністю різного роду струмів витоку в приладі, а послідовний опір враховує наявність контактних опорів між напівпровідниковим матеріалом і металізованими зовнішніми контактами приладу та опір р- і n- областей ФЕП. Коефіцієнт ідеальності діоду демонструє відхилення реальної ВАХ від ідеальної.

ВАХ є найважливішою характеристикою ФЕП, оскільки визначає ефективність перетворення сонячного випромінювання в електроенергію – коефіцієнт корисної дії ФЕП (η) [9, 11].

$$\eta = \frac{P_m}{P} = \frac{FF \cdot I_{sc} \cdot U_{oc}}{P}, \quad (1.2)$$

де P – потужність сонячного випромінювання, що надходить на поверхню ФЕП (для ФЕП з $S = 10 \times 10 \text{ см}^2$ $P = 100 \text{ мВт/см}^2$ при АМ1,5), P_m – максимальна вихідна потужність ФЕП, FF – фактор заповнення світлової ВАХ, I_{sc} – струм короткого замикання, U_{oc} – напруга холостого ходу.

Фактор заповнення світлової ВАХ можна представити наступним чином:

$$FF = \frac{I_m \cdot U_m}{P}, \quad (1.3)$$

де I_m та U_m – величина струму та напруги, які відповідають точці максимальної потужності ФЕП.

Напруга холостого ходу (U_{oc}) – це максимальне навантаження, яке виникає на розімкнених клеммах ФЕП під час його опромінювання. Величина струму короткого замикання (I_{sc}), – це максимальний струм (коли зовнішнє навантаження дорівнює нулю), який може генерувати елемент.

ФЕП призначений для перетворення енергії оптичного випромінювання з конкретним спектральним складом – спектральним

складом сонячного випромінювання – в електроенергію. У зв'язку з цим важливою характеристикою ФЕП є його спектральна чутливість.

Розрізняють інтегральну і спектральну чутливості фотоелемента. Інтегральна чутливість γ характеризує здатність фотоелемента реагувати на вплив світлового потоку складного спектрального складу:

$$\gamma = \frac{I_{ph}}{\Phi}, \quad (1.4)$$

де I_{ph} – величина фотоструму, Φ – потік енергії немонахроматичного електромагнітного випромінювання.

Якщо фотоелемент послідовно висвітлювати різними монахроматичними джерелами світла, що мають в спектрі випромінювання одну довжину хвилі і випромінюють в одиницю часу однакову енергію, то величина фотоструму буде залежати від довжини хвилі падаючого світла. Тому поряд з поняттям інтегральної чутливості фотоелемента вводиться поняття його спектральної чутливості.

Спектральна чутливість γ_λ визначається відношенням сили фотоструму I_{ph} до величини падаючого на фотоелемент потоку світлової енергії Φ_λ у вузькому інтервалі довжин хвиль від λ до $\lambda + d\lambda$:

$$\gamma_\lambda = \frac{I_{ph}}{\Phi_\lambda} \quad (1.5)$$

Фотострум I_{ph} в електричній схемі, що містить фотоелемент, пропорційний напрузі U , яку можна виміряти за допомогою вольтметра. Тоді з урахуванням формул (1.4) і (1.5) для спектральної чутливості фотоелемента можна записати:

$$\gamma_\lambda \approx \frac{U \cdot \lambda^5 \cdot \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)}{\varepsilon_\lambda \cdot d\lambda} \quad (1.6)$$

Згідно виразу (1.6), відношення спектральної чутливості фотоелемента γ_λ для довільної довжини хвилі λ до його чутливості γ_{λ_m} для фіксованої довжини хвилі λ_m дорівнюватиме:

$$\frac{\gamma_\lambda}{\gamma_{\lambda_m}} = \frac{U \cdot \lambda^5 \cdot \left(e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1 \right)}{U_m \cdot \lambda_m^5 \cdot \left(e^{\frac{hc}{\lambda_m kT}} - 1 \right)} \quad (1.7)$$

У формулі (1.7) U_m позначає напругу в ланцюзі при опромінюванні фотоелемента світлом з довжиною хвилі λ_m , вважається, що в досліджуваній спектральній області при постійній величині вхідної щільності монохроматора інтервал довжин хвиль $d\lambda$ для різних λ змінюється незначно.

Таким чином, вимірюючи напругу в ланцюзі з елементом при його освітленні світлом з відомими значеннями довжин хвиль, за формулою (1.7) можна визначити його відносну спектральну чутливість.

Перспективність використання та достовірність отриманих вихідних параметрів експериментальних зразків ФЕП розглядається в кожному випадку акредитованими центрами випробувань, які знаходяться в різних країнах світу (див. табл. 1.1) [12].

Таблиця 1.1

Міжнародні центри дослідження експериментальних зразків ФЕП

Назва центру досліджень	Скорочена назва (англ.)
Інститут Сонячних енергетичних систем (Німеччина, Фрайбург)	FhG-ISE
Японська асоціація якості	JQA
Японський Інститут Промислової Науки та Техніки	AIST
Швейцарська компанія з виробництва сонячного устаткування	Oerlikon Solar
Національна лабораторія відновлюваних джерел енергії США	NREL
Підрозділ Національного центру фотовольтаїки США	Sandia

Назва центру досліджень	Скорочена назва (англ.)
Інститут Дослідження Сонячної Енергії ім. Лейбница (Ганновер)	ISFH
Сертифікований центр Q-Cells (Анхальт-Біттерфульд, Німеччина)	Solibro
Європейський Центр Перевірки СЕ	ESTI

Аналізу існуючих фотоелектричних перетворювачів та розгляду деяких причин стримування зростання їх ефективності присвячена ця монографія.

1.3. Фактори, які впливають на ефективність фотоелектричних перетворювачів

Фотоелектричні перетворювачі прилади, які виробляють електроенергію безпосередню з сонячного світла, однак їх фактична ефективність значно нижча ніж теоретичні розрахунки. Таким чином ФЕП мають високу вартість, що істотно стримує їх масове впровадження. Фактори, які впливають на ефективність ФЕП досить різноманітні, однак їх можна поділити на дві групи. До першої групи можна відести фактори, які зумовлені недосконалістю конструкції приладів, до другої групи – фактори, що залежать від умов експлуатації приладів) [13]. Розглянемо ці групи факторів більш детально.

В наслідок недосконалості конструкції ФЕП ефективне перетворення сонячної енергії супроводжується неефективним розсіянням енергії в об’єм приладової структури у вигляді тепла.

В кожному ФЕП мають місце наступні види втрат енергії:

1. Світлові втрати.
2. Втрати енергії електронів та дірок під час руху їх у середині фотоперетворювача.

На рисунку 1.6 показано розподіл втрат енергії для кремнієвого ФЕП, який працює в оптимальних умовах.

Розглянемо кожен з видів втрат енергії в ФЕП більш детально.

Світлові втрати енергії трапляються з наступних причин:

1. Відбиття падаючого випромінення від поверхні ФЕП; Частина енергії випромінення, яке падає на фотоприймальну поверхню, втрачається за рахунок поглинання в тілі напівпровідника, яке не пов'язане з утворенням пар носіїв заряду, тобто перетворюється в тепло. Енергія усієї довгохвильової (неактивної) частини сонячного спектру, який відповідає квантам з енергією, менш ніж $1,12\text{eV}$ в спектрі сонячного випромінення складає 12–20 %. З врахуванням втрат на відбиття активної частини спектру світлові втрати складають не менш 26 – 30% енергії що надходить.

2. Фотоелектрично неактивне поглинання фотонів в робочому об'ємі ФЕП.

3. Проходження деякої кількості фотонів до тильного контакту ФЕП з подальшим поглинанням в ньому. Кількість енергії, яка втрачається за рахунок поглинання в тильному контакті, визначається ефективною товщиною ефективного шару ФЕП. Звичайно до тильного контакту надходить невелика кількість випромінювання, що відповідає довгохвильової області активного спектру.

Втрати енергії електронів та дірок під час руху їх у середині фотоперетворювача обумовлені:

1. Рекомбінацією утворених світлом пар, яка супроводжується передачею енергії решітці. Не всі неосновні носії заряду, які утворились світлом в об'ємі напівпровідника, будуть приймати участь в утворенні електричного струму в навантаженні. Частина з них рекомбінує з основними носіями заряду на поверхні чи в об'ємі ФЕП. Ця обставина враховується введенням коефіцієнту A , який характеризує ефективність розділення електрон-діркових пар. Величина A представляє собою відношення експериментально виміряного току короткого замикання (тобто загальну кількість носіїв заряду, що пройшли до зовнішнього ланцюга) до повного числа носіїв заряду, що генеруються в одиницю часу в напівпровіднику.

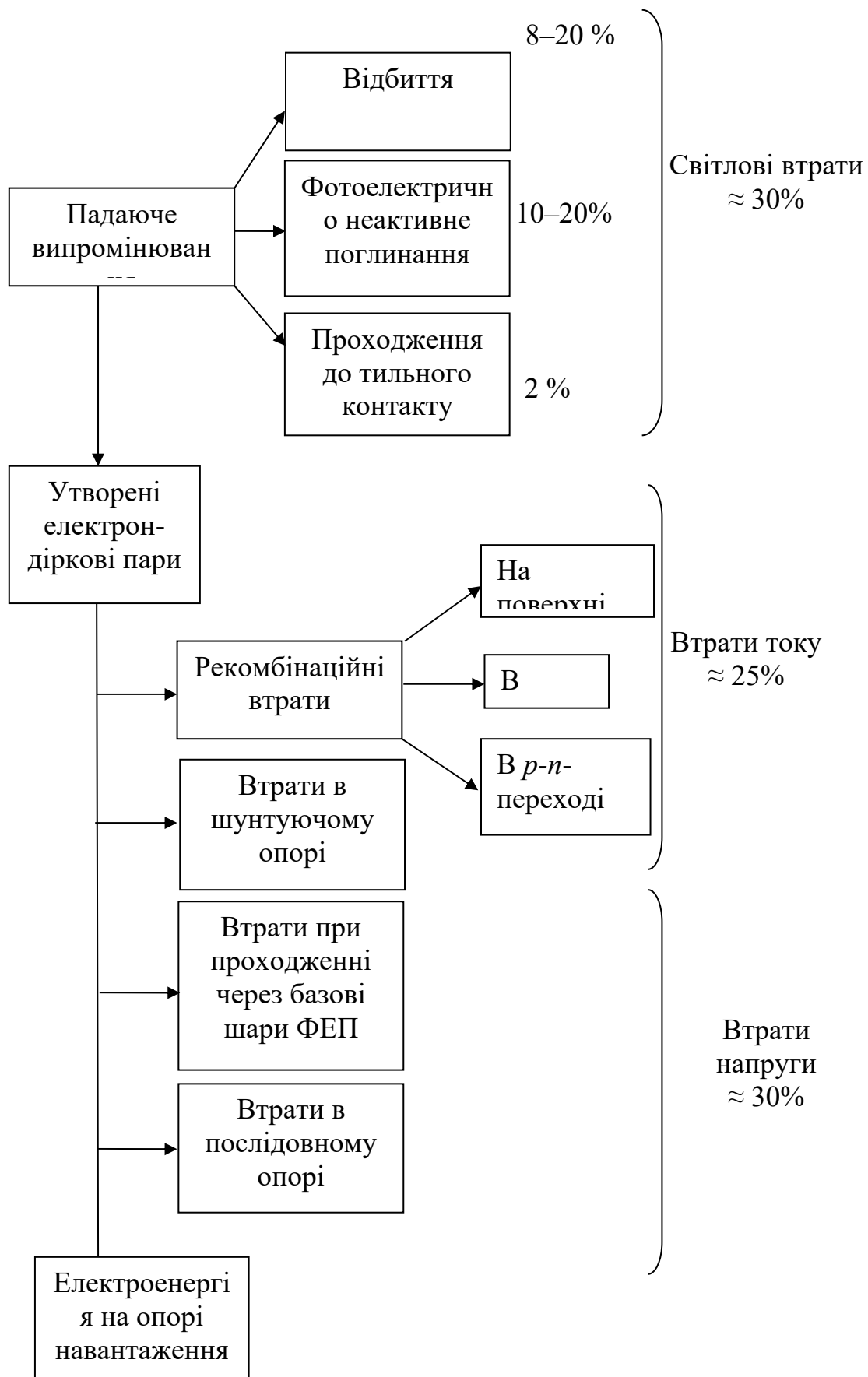


Рис. 1.6. Схема розподілу втрат енергії в кремнієвому ФЕР [14]

В свою чергу ефективність розділення електрон-діркових пар залежить від ряду факторів:

- коефіцієнта поглинання світла в напівпровіднику;
- відношення між глибиною занурення $p-n$ - переходу;
- дифузійної довжини носіїв заряду;
- швидкості поверхневої рекомбінації, яка залежить від стану робочої поверхні.

2. Виток фотоелектронів та фотодірок через шунтуючий опір. Шунтуючий опір ($R_{ш}$) впливає на роботу ФЕП значно менше ніж послідовний опір (R_n). Зазвичай величина $R_{ш}$ перевищує 1000 Ом, але навіть коли опір складає 100 Ом, втрати струму складають близько 1 % і втрати в вихідній потужності ФЕП незначні. Причиною зменшення $R_{ш}$ зазвичай є різноманітні сторонні включення, які залишаються під час виробництва на поверхні ФЕП у місці виходу $p-n$ -переходу назовні.

3. Втрати енергії фотоелектронами та фотодірками під час зіткнення з атомами решітки (перехід в одній і тій же самій зоні на нижче лежачий рівень). Втрати енергії фотоелектронів (або фотодірок) під час зіткнення з атомами решітки і проходження їх через послідовний опір дають втрати з напруги. Втрати з напруги демонструють, яка частина енергії, що передається електрону (дірці) від фотону, втрачається марно. Розподіл втрат для кремнієвого елементу, який працює в оптимальних умовах.

4. Проходження фотоелектронів та фотодірок через послідовний опір ФЕП. Послідовний опір фотоперетворювача (R_n) є фактором, який в значній мірі визначає його якість. Величина послідовного опору, я відповідно і втрати в ньому визначаються питомим опором базового шару ФЕП, а також його конструкцією і геометрією контакту.

Розглянемо другу групу факторів втрат енергії в ФЕП, що залежать від умов експлуатації приладової структури.

Істотний вплив на величину вихідної потужності ФЕП здійснюють температура та освітлення. Однак вплив цих параметрів неоднозначний і змінюється в залежності від типу базового шару ФЕП. Ефективність ФЕП на основі кристалічного кремнію зменшується зі зростання температури приладової структури, в той же час тонкоплівкові ФЕП демонструють менш закономірні

тенденції, з додатковою залежністю від технології формування приладової структури [15]. Підвищення температури ФЕП призводить до зміни напівпровідникових властивостей, в результаті чого відбувається зменшення ширини забороненої зони з ростом температури. При зменшенні ширини забороненої зони напівпровідника відбувається незначне збільшення струму короткого замикання: він збільшується на $(1,5-3) \cdot 10^{-5}$ А при збільшенні температури на 1°C , оскільки фотони з низькою енергією можуть збуджувати електрони до переходу крізь заборонену зону. Істотний вплив підвищення температури ФЕП здійснює на значення напруги холостого ходу, яка лінійно залежить від температури у відповідності до формули

$$\frac{\Delta U_{oc}}{\Delta T} = -0,00288,$$

і відповідає зміні е.д.с. приблизно на, 0,5% на 1°C [14]. Оскільки зі зменшенням ширини забороненої зони квазі-Фермі-розщеплення рівнів також зменшується, отже, це призводить до зниження напруги холостого ходу (U_{oc}) пристрою.

Однак питання залежності ефективності ФЕП від температури досі залишається спірним [16–19].

1.4. Класифікація фотоелектричних перетворювачів

Залежно від матеріалу та способу виробництва прийнято розрізняти три покоління ФЕП:

- ФЕП першого покоління на основі пластин кристалічного кремнію;
- ФЕП другого покоління на основі тонких плівок;
- ФЕП третього покоління на основі органічних і неорганічних матеріалів.

ФЕП першого покоління

ФЕП першого покоління на основі кристалічних пластин на сьогоднішній день набули найбільшого поширення. В останні роки виробникам вдалося багаторазово скоротити собівартість

виробництва таких ФЕП, що забезпечило зміцнення їх позицій на світовому ринку.

Види ФЕП першого покоління:

- монокристалічний кремній (mc-Si);
- полікристалічний кремній (m-Si);
- на основі GaAs;
- ribbon-технології (EFG, S-web);
- тонкошаровий кремній (Apex).

Найбільшими виробниками ФЕП першого покоління є китайські компанії Suntech Power, JA Solar, Yingli Green Solar, Solarfun Power, Trina Solar.

ФЕП другого покоління

Технологія випуску тонкоплівкових ФЕП другого покоління має на увазі нанесення шарів вакуумним методом. Вакуумна технологія в порівнянні з технологією виробництва кристалічних ФЕП є менш енерговитратною, а також характеризується меншим обсягом капітальних вкладень. Вона дозволяє випускати гнучкі дешеві ФЕП великої площі, проте коефіцієнт перетворення таких елементів нижче в порівнянні з ФЕП першого покоління.

Види ФЕП другого покоління:

- аморфний кремній (a-Si);
- мікро- і нанокремній (μ c-Si / nc-Si);
- кремній на склі (CSG);
- телурид кадмію (CdTe);
- (ді) селенід міді (індія-) галію (CI (G) S).

ФЕП третього покоління

Ідея створення ФЕП третього покоління полягала в подальшому зниженні собівартості ФЕП, відмову від використання дорогих та токсичних матеріалів на користь дешевих полімерів і електролітів, що піддаються переробці.

Важливою відмінністю також є можливість нанесення шарів друкованими методами, наприклад, за технологією "рулон-до-рулону" (R2R).

В даний час основна частина проектів в області ФЕП третього покоління знаходяться на стадії досліджень.

Види ФЕП третього покоління:

- фотосенсибілізовані барвником (DSC);
- органічні (OPV);
- неорганічні (CTZSS).

Для підвищення ефективності перетворення сонячної енергії розробляються ФЕП на основі каскадних багат шарових структур.

Варто зазначити, що основна тенденція розвитку поколінь сонячних фотоелементів полягає в зниженні собівартості енергії іноді на шкоду ефективності. Покажемо схематично основні етапи в розвитку фотоелектричних перетворювачів.

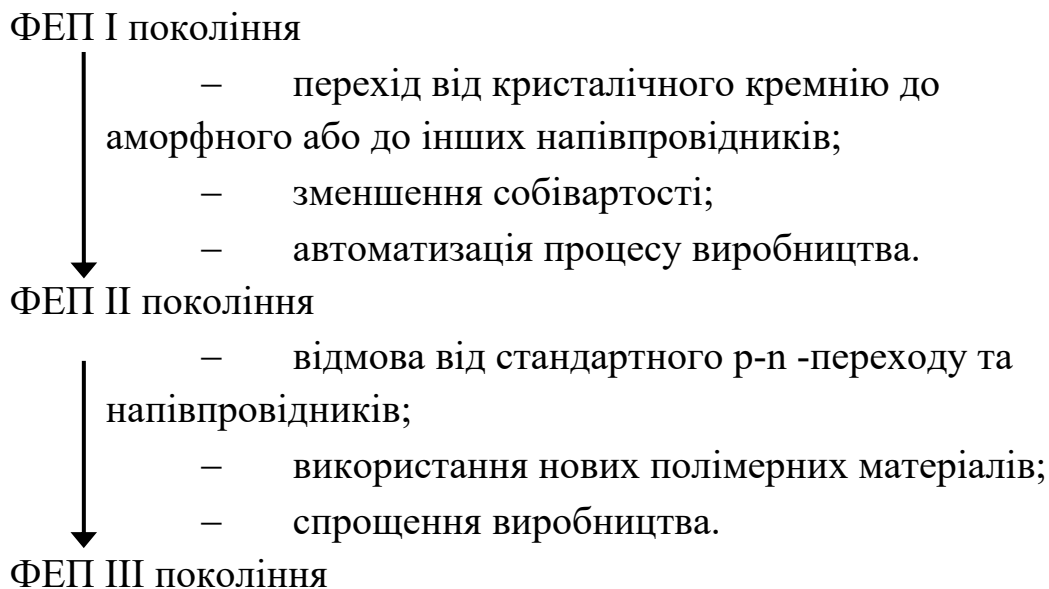


Рис. 1.7. Етапи розвитку фотоелектричних перетворювачів

Крім того фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії можна класифікувати за наступними ознаками:

- досконалість структури матеріалу: кристалічні (монокристали, мультикристали, полікристали, мікроекрстали, нанокристали) і аморфні;
- хімічний склад: елементарні напівпровідники (кремній, германій, селен), бінарні сполуки типу $A^{III}B^V$ (GaAs, InP, InAs,

GaP,), тверді розчини на їх основі (InGaP, GaInAs, CuGaSe), подвійні сполуки типу $A^{\text{I}}B^{\text{VI}}$ (CdS, CdTe) і більш складні;

- конструктивне оформлення: з планарними, вертикальними гомо- і гетеропереходами, одноперехідні, багатоперехідні;
- інтенсивність збирання сонячного випромінювання (пряме або концентроване).

Сонячні фотоелементи є цілком реальною технічно і економічно вигідною альтернативою викопному паливу у ряді застосувань. Сонячний елемент може безпосередньо перетворювати сонячне випромінювання на електрику без застосування рухомих механізмів. Завдяки цьому, термін служби сонячних генераторів досить тривалий. Фотоелектричні системи добре зарекомендували себе з самого початку промислового застосування фотоелементів. Наприклад, фотоелементи служать основним джерелом живлення для супутників на навколоземній орбіті з 1960-х років. У віддалених районах фотоелементи обслуговують автономні енергоустановки з 1970-х. У 1980-х роках виробники серійних споживчих товарів почали вбудовувати фотоелементи в багато пристроїв: від годинника і калькуляторів до музичної апаратури. У 1990-х підприємства енергопостачання почали застосовувати фотоелементи для забезпечення дрібних потреб користувачів.

Геліоенергетичні програми на сьогодні прийняті більш ніж у 70 країнах – від північної Скандинавії до випалених пустель Африки. Пристрої, що використовують енергію сонця, розроблені для опалення, освітлення, вентиляції і охолодження будинків, хмарочосів, опріснення морської води, виробництва електроенергії, сушка матеріалів і сільськогосподарських продуктів, приготування їжі. З'явилися транспортні засоби з «сонячним приводом»: моторні човни і яхти, сонцеавтомобілі. Використання сонячної енергії як одного із основних видів поновлювальних джерел енергії розширюється з кожним днем все більше і більше.

Список використаних джерел

1. Развитие солнечных технологий в мире // Дирекция по экономике отраслей ТЭК/ – Режим доступа: <http://ac.gov.ru>.
2. Стырикович М.А. Энергетика проблемы и перспективы / М.А. Стырикович, Э.Э. Шпильрайн. – М. : Энергия, 1981. – 192 с
3. Харченко Н.В. Индивидуальные солнечные установки / Н.В. Харченко. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 208 с.
4. Алфёров Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников 2004. – № 38(8). – С 937–948.
5. Wai R.–J. High–performance stand–alone photovoltaic generation system / R.–J. Wai R.–J. W.–H. Wang and C.–Y. Lin // Proceedings of IEEE Transactions on Industrial Electronics.– 2008. – Vol. 55, № 1. – P. 240–250.
6. Колтун М.М. Солнечные элементы. – М. : Наука, 1987. – 210 с.
7. Fahrenbrugh A.L. Fundamentals of solar cells: photovoltaic solar energy conversion / A.L. Fahrenbrugh, R.H. Bube.– New York. : Academic Press, 1983. – 559 p.
8. Green M.A . Silicon solar cells: Advanced principles and practice. / M.A Green. – Sydney. – 1995. – 333 p.
9. Зи С. Физика полупроводниковых приборов: в 2 т.: пер. с англ. В.А. Гергеля, В.В. Ракитина. / ред. Р.А. Суриса. – М. : Мир, 1984. – Т. 2. – 456 с.
10. Рейкви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии : пер. с англ. В.В. Высоцкой и др. / ред. С.Н. Горина. – М. : Мир, 1984. – 475 с.
11. Васильев А. М. Полупроводниковые фотопреобразователи / А.М. Васильев, А.П. Ландсман. – М. : Сов. радио, 1971 – 248 с.
12. Архипов С.А. Сравнительный анализ параметров и характеристик солнечных элементов / С.А. Архипов // Наук. выстн. КУЕІТУ «Нові технології». – 2012. – №4. – С 38.
13. Фаренбрух А.Л. Солнечные элементы: теория эксперимент / А.Л. Фаренбрух, Р.Х. Бьюб : пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 278 с.
14. Гиберман А.Я. Кремниевые солнечные батареи / А.Я. Гиберман, А.К. Зайчева.– М. : Госенергоиздат, 1961.–72 с.
15. Ishii T Estimation of the maximum power temperature coefficients of PV modules at different time scales / T. Ishii, K. Otani, T. Takashima, and S. Kawai // Sol. Energ. Mat. Sol. Cells. – 2011. – Vol. 95 – P. 386–389.

16. Reindl T. Investigation of the Performance of Commercial Photovoltaic Modules under Tropical Conditions / T. Reindl, J. Ouyang, A. M. Khaing, K. Ding, Y. S. Khoo, T. M. Walsh, et al. // Jpn. J. Appl. Phys. – 2012 – Vol. 51 – P. 10–14.
17. Skoplaki E. On the temperature dependence of photovoltaic module electrical performance: A review of efficiency/power correlations / E. Skoplaki, J. A. Palyvos // Solar Energy. – 2009 – Vol. 83 – P. 614–624
18. Emery K. Temperature dependence of photovoltaic cells, modules and systems / K. Emery, J. Burdick, Y. Caiyem, D. Dunlavy, H. Field, B. Kroposki, et al. // 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. – Washington DC, USA, 1996. – P. 1275–1278.

РОЗДІЛ 2

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ І ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ КРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

2.1. Типи кремнієвих базових шарів для ФЕП наземного використання

У сучасних сонячних енергосистемах більше 85% ФЕП виготовляють на основі кристалічних кремнієвих пластин, на вартість яких припадає понад 50% всієї вартості ФЕП [1]. Тому надзвичайно актуальним є освоєння технологій дешевого кристалічного кремнію з високими експлуатаційними властивостями.

Ефективність роботи ФЕП залежить від його конструкції, а також оптичних і електрофізичних властивостей базового шару:

- ширини забороненої зони;
- величини часу життя нерівноважних носіїв заряду;
- ступеня легування;
- коефіцієнта відбиття світла від поверхні пластини;
- спектрального положення основної смуги поглинання сонячного випромінювання та ін.

При потраплянні світла на сонячний елемент фотони, енергія ($h\nu$) яких менше ширини забороненої зони напівпровідника, не вносять вклад в вихідну потужність ФЕП. При $h\nu > E_g$, кожен фотон вносить вклад в вихідну потужність, що дорівнює E_g , а інша його енергія переходить в тепло. Максимальна потужність видимого світлового потоку знаходиться в діапазоні довжин хвиль 0,4 – 0,8 мкм. Для створення ФЕП придатні напівпровідникові матеріали з $E_g = 1 - 2$ еВ.

Напівпровідниковий кремній, в залежності від кристалічної структури, має різні значення ширини забороненої зони:

- 1,1 еВ - кристалічний (моно-і полі-);
- 1,7 – 1,9 еВ – аморфний (плівки товщиною $\sim 1,0$ мкм, отримані з газової фази на підкладку в процесі розкладання моносілана SiH_4);
- $\sim 1,45$ еВ - мікрокристалічний (плівки полікристалічного кремнію з розміром зерна 1 – 50 нм, отримані з газової фази) [2, 3].

Кремній, з якого виготовляють сонячні елементи, може бути монокристалічним, мультикристалічних, полікристалічний або аморфним. Різниця між усіма цими матеріалами полягає в тому, в якій мірі кристалічна структура напівпровідника регулярно і правильно впорядкована. Тому напівпровідниковий матеріал можна класифікувати у відповідності до розмірів кристалів, з яких він складається. Характеристика кремнієвих напівпровідникових матеріалів наведена у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристика кремнієвих напівпровідникових матеріалів [3].

Назва	Позначення	Розмір зерна	Технологія вирощування
Монокристал	sc-Si	>10см	Метод Чохральського, Метод зонної плавки
Мультикристал	mc-Si	1мм-10см	Лиття, тонкі листи, стрічки
Полікристал	pc-Si	1мкм-1мм	Хімічне осадження з газової фази
Мікрокристал	μс-Si	<1мкм	Плазмове осадження

Абсолютна більшість сонячних елементів виготовляється з кремнієвих підкладок, які можуть бути або монокристалічними, або мультикристалічними.

Найбільш ефективними є ФЕП з монокристалічного Si. Вибір вихідного матеріалу для їх виробництва зумовлений низкою важливих чинників:

- Si є найбільш поширеним після O₂ елементом;
- для сонячного спектра найбільша вихідна електрична потужність виходить у ФЕП, виготовлених з Si;
- ФЕП підходять для сонячного випромінювання по спектральній чутливості;
- в порівнянні з Ge ФЕП на основі монокристалічного Si менш чутливі до температурних коливань.

Також Si має мінімальні втрати на відображення, так як його окисні плівки, що утворюються на поверхні досить простим

способом, абсолютно прозорі. Вони мають проміжний коефіцієнт заломлення, що зменшує відбиття світла безпосередньо від Si [4].

Кристалічний кремній має впорядковану кристалічну структуру, в якій кожен атом знаходиться в точно визначеному місці. Поведінка кристалічного кремнію добре передбачувана, однак, через повільність і складності процесу виробництва він є найдорожчим видом кремнію (рис.2. 1.)

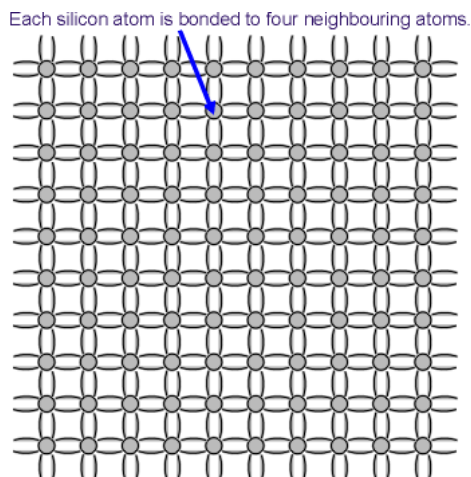


Рис. 2.1. Впорядковане розташування атомів кремнію в монокристалічній решітці

Кожен атом кремнію має 4 електрона на зовнішній оболонці. Електрони сусідніх атомів утворюють пари, що належать обома атомам одночасно, таким чином кожен атом має 4 зв'язку з сусідніми атомами.

Монокристалічний кремній

Монокристалічний кремній зазвичай вирощують у вигляді великих циліндричних зливків, з яких роблять круглі або напівквадратні сонячні елементи.

Орієнтація кристала в монокристалічному кремнії визначається індексами Міллера. Для позначення певної кристалічної області використовують круглі дужки, наприклад (100). Кремній має кубічно-симетричну структуру, тому площині з індексами (100) і (010) є еквівалентними. Всіх разом їх позначають фігурними дужками {100}. Схожим чином квадратними дужками позначаються кристалічні напрямки, наприклад, [100] і сімейства напрямків <100>.

Для сонячних елементів орієнтація $\langle 100 \rangle$ є кращою, тому що поверхню, орієнтовану в цьому напрямку, можна легко текстурувати, створюючи піраміди, що зменшують відбиття світла. Деякі способи вирощування дають кристали з іншою орієнтацією.

Вирощені кристали монокристалічного кремнію піддаються механічній обробці. Як правило, механічна обробка злитків кремнію ведеться з використанням алмазного інструменту: стрічкових пилок, пильних дисків, шліфувальних профільованих і непрофільованих дисків, чаш. На поточний момент в обладнанні для початкового розкрою і квадратування злитків спостерігається поступовий перехід з стрічкових пилок на дротяне різання алмазно-імперегованим дротом, а також дротяне різання сталевим дротом в карбід-кремнієвій суспензії.

При механічній обробці спочатку з злитку вирізують частини придатні (за своїми структурними, геометричним і електрофізичних властивостях) для виготовлення приладів. Потім монокристалічний кремній, призначений для виготовлення фотоелектричних перетворювачів піддається квадратуванню. При квадратуванні обрізаються сегменти з твірної циліндра до утворення повного квадрата або неповного квадрата (псевдоквадрата), який утворюється симетрично розташованими неповними сторонами квадрата з діагоналлю більшою, ніж діаметр зливка (рис. 2.2).

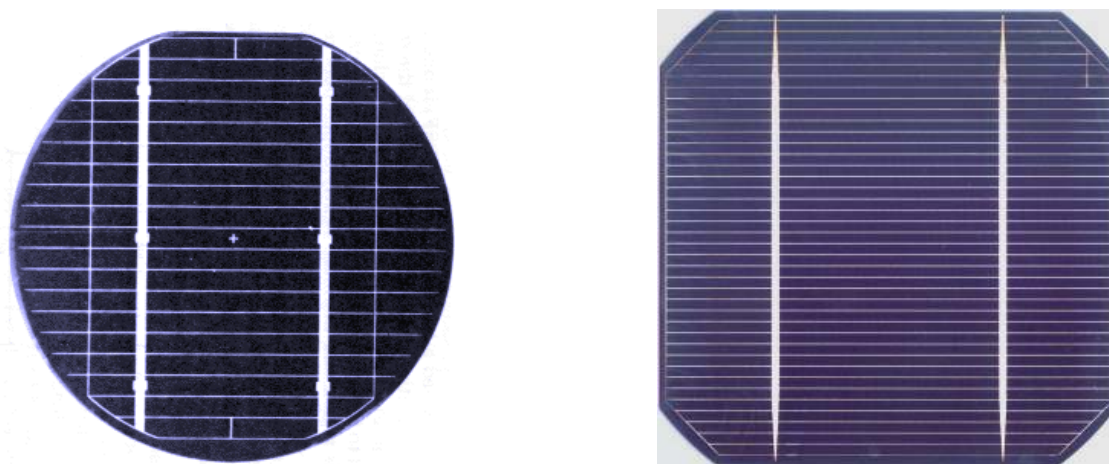


Рис. 2.2. Зовнішній вигляд сонячних елементів на основі монокристалічного кремнію

За рахунок квадратування забезпечується більш раціональне використання площі, куди встановлюються псевдоквадратні кремнієві пластини [5].

Епітаксіальний кремній

Епітаксія – процес нарощування монокристалічних шарів на монокристалічних підкладках. Монокристалічні підкладки в процесі росту епітаксійного шару виконують орієнтуючу роль затравки, на якій відбувається кристалізація.

Епітаксіальні шари можна нарощувати у вакуумі, з парогазової і рідкої фази.

Залежно від складу матеріалів шару і підкладки розрізняють процеси автоепітаксії і гетероепітаксії. Якщо склади матеріалів практично однакові, наприклад шар кремнію на кремнієвій пластині, процес називають автоепітаксією. Гетероепітаксії - процес орієнтованого наростання речовини, що відрізняється за хімічним складом від речовини підкладки.

Для осадження шарів кремнію з парогазової фази в промисловому виробництві використовують кремнійвмісткі з'єднання: тетрахлорид кремнію, сілан. У відповідності із існуючими вихідними продуктами називають і методи: хлоридний і сілановий [6].

Мультикремній

Виростити мультикристал кремнію набагато простіше, ніж монокристали, тому їх вартість нижче. Однак, якість мультикристалів в порівнянні з монокристалом також нижче через наявність безлічі границь зерен монокристалів, з яких складається мультикристал (рис. 2.3).

Межі зерен створюють додаткові дефектні рівні в забороненій зоні напівпровідника, стаючи локальними центрами з високою швидкістю рекомбінації, що призводить до зменшення загального часу життя неосновних носіїв. Крім того границі зерен зменшують ефективність перешкоджаючи руху носіїв заряду що переходять через р-n перехід і створюючи шунтуючі бар'єри для струму.

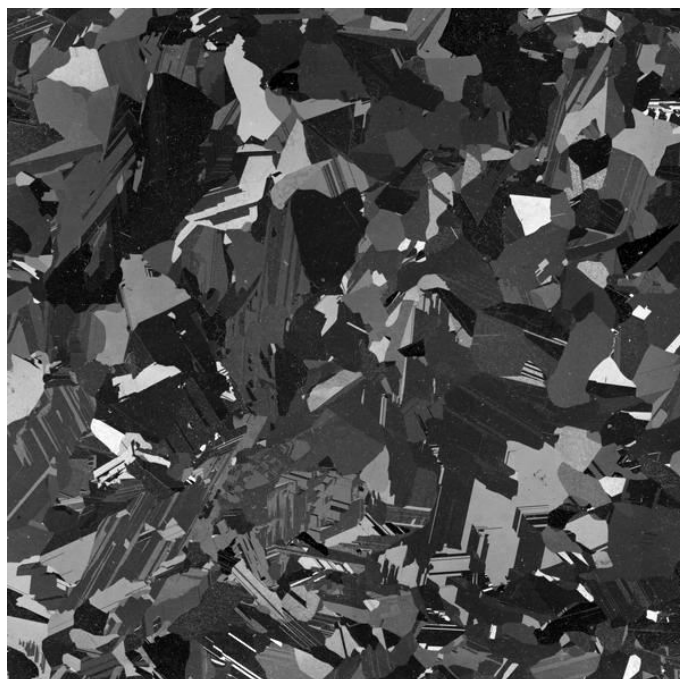


Рис. 2.3. Підкладка мультікристалічного кремнію $10 \times 10 \text{ см}^2$

Щоб уникнути занадто великих рекомбінаційних втрат на границях зерен, розмір зерен повинен бути не менш ніж кілька міліметрів. Ця умова також означає, що розміри одного зерна будуть більше, ніж товщина сонячного елемента, що зменшить опір току носіїв і загальну протяжність прикордонних областей в сонячному елементі. Такий мультікристалічний кремній широко використовується в комерційних сонячних елементах.

На кордоні між двома кристалічними зернами існує напруга між зв'язками, яке погіршується електронні властивості.

Авторами [7–9] розглянуті шляхи модернізації структури та конструкції ФЕП на основі кристалічного кремнію для досягнення максимальної ефективності приладової структури. Етапи модернізації ФЕП включають:

- зниження коефіцієнту відбиття фронтальною поверхнею ФЕП при використанні просвітлюючого покриття;
- підвищення ефективного поглинання сонячного випромінювання в базовому шарі;
- підвищення фоточутливості у фіолетовій частині сонячного спектра та зниження послідовного опору при оптимізації конструкції контактної гребінки;

- зниження об'ємної рекомбінації носіїв заряду.

Реалізація окремих етапів модернізації кремнієвих ФЕП дозволила отримати лабораторних зразки з величиною ККД $\sim 25\%$. [10]. Основною перешкодою для досягнення більш високих значень залишається об'ємна рекомбінація НЗ.

2.2. Технологія отримання базових шарів кремнієвих ФЕП

Визначальним фактором при виборі напрямку по якому повинне здійснюватись удосконалення технологій отримання кремнієвих елементів є використання вже існуючих технологій. Для практичного використання сонячної енергетики перш за все необхідно знизити собівартість фотоперетворювачів при збереженні високого показника ККД сонячних батарей. Низька вартість елементів пов'язана з об'ємом виробництва, який повинен зрости на кілька порядків у порівнянні з теперішнім. В електроніці зниження вартості виробів досягається за рахунок мініатюризації їх конструкцій, розміщення великої кількості елементів схеми на одній пластині. Галузь промисловості, що випускає наземні сонячні елементи повинна освоїти виробництво пристроїв великої площі при значному зниженні їх вартості.

Покращення якості та ефективності сонячних перетворювачів на сучасному етапі здійснюється в першу чергу за рахунок вдосконалення існуючих технологій. Одна з перших технологій отримання фотоелементів базується на розрізанні зливків монокристалічного кремнію. Оскільки при вирощуванні кристалів допускався порівняно великий розкид (до 30%) питомого опору це дозволяло використовувати практичну всю бездислокаційну частину зливка. У зв'язку з підвищенням вимог до фотоелементів (допускається розкид властивостей до 5%), корисна довжина зливка скоротилась на 1/3. Крім того дана технологія потребує використання багатьох додаткових операцій, таких як: шліфування заготовок, легування поверхневого шару [11].

Всі технологічні методи вирощування монокристалів Si можна поділити на отримання кристалів з рідкої та газоподібної фази.

Методи вирощування з рідкої фази в свою чергу поділяють на методи вирощування із розплаву та розчину.

Вирощування кристалів із розплаву є найбільш поширеним промисловим способом, так як, порівняно з іншими способами має вищу продуктивність. До цієї групи відносять:

- методи направленої кристалізації (метод Бріджмена);
- метод витягування кристалів із розплаву (метод Чохральського);
- метод зонної плавки.

Одним з основних параметрів, що характеризує процес кристалізації є швидкість росту кристалів, що залежить від швидкості підведення компоненту живлення до поверхні росту, механізму росту кристалічної грані та інтенсивності відведення тепла від фронту кристалізації.

При отриманні кристалів направленою кристалізацією заготовка розплавляється повністю, а потім розплав кристалізується з одного кінця. Попередньо ретельно очищений вихідний матеріал поміщають в тигель і розплавляють. Процес проходить у вакуумі в нейтральній атмосфері або в герметичній камері. Потім починається охолодження розплаву, при чому найбільш інтенсивному охолодженні піддається нижня ділянка тигля – тут зароджуються центри кристалізації.

При використанні направленої кристалізації досягається високий ступінь контролю процесів, проте встановлюється залежність досконалості кристалу від матеріалу тигля. Застосування затравок при цих методах утруднене, особливо при вертикальному розміщенні тигля.

Принцип витягування кристалів із розплаву (метод Чохральського) зводиться до того, що в тигель завантажують і нагрівають порошок або шматки полікристалів. Затравочний кристал занурюють у розплав і після часткового розплавлення та досягнення певного температурного режиму починають витягування таким чином, щоб кристалізація розплаву проходила від затравки. Основними перевагами методів витягування кристалів з розплаву порівняно з методами направленої кристалізації є те, що кристал росте у вільному просторі без механічної дії тигля, при цьому є можливість візуального спостереження за процесом росту кристалу (рис.). Але будь-які зміни теплового балансу на границі поділу

кристал – розплав приводять до змін діаметра вирощуваного зливка, виникненні структурних дефектів у кристалі.



Рис. 2.4. Монокристал, вирощений за методом Чохральського.

Обовязковою умовою для вирощування бездефектних кристалів є також стабільна швидкість витягування.

Зонна плавка може проводитись в тиглі так і без тигля. У варіанті із застосуванням тигля очищений матеріал завантажують в тигель, в одному кінці якого розташована монокристалічна затравка. Тигель поміщається в кварцову трубку, яка, як правило, заповнена інертним газом. Вузька рідка зона створюється за допомогою спеціального нагрівача, який переміщається вздовж кварцевої трубки і забезпечує ріст кристалу [12]. Схема вирощування кристалів методом зонної плавки наведена на рисунку .

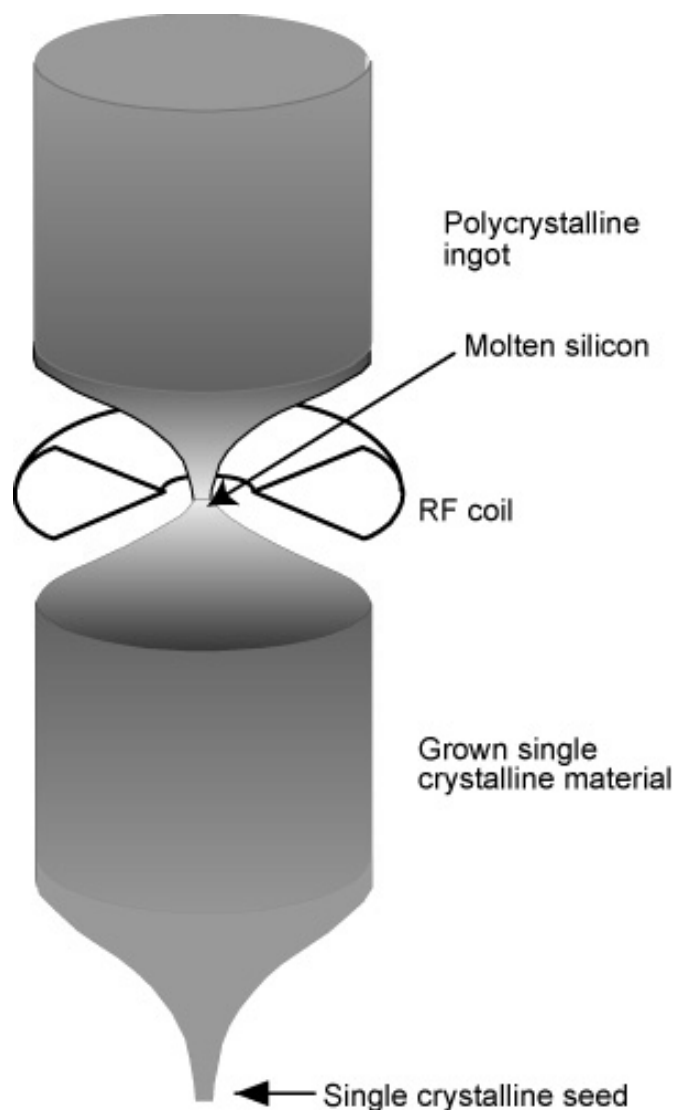


Рис. 2.5. Схема вирощування кристалів методом зонної плавки

Швидкість росту кристалів з газоподібної фази, зазвичай не перевищує соті долі мм/год, що на порядок нижче, ніж при витягування кристалів з рідкої фази. Ріст з газоподібної фази в основному використовують для вирощування тонких епітаксіальних плівок, напівпровідникових кристалів, які неможливо отримати іншими способами. Кристали, вирощені з газової фази, характеризуються досить високою якістю, проте через високу вартість майже не використовуються в промисловості.

Для одержання кремнієвих фотоелектричних матеріалів, в сучасних умовах, широко використовуються методи литва та методи формоутворення, які дозволяють отримувати майже готові заготовки,

придатні до монтування в сонячні модулі. Способи литва порівняно зі способами отримання монокристалів є більш енергозберігаючими, оскільки скорочується час перебування металу в розплавленому стані. Виготовлені пластини характеризуються високим ККД та якістю поверхні, що дозволяє використовувати їх без проміжної обробки (відпал, травлення). Способи литва можуть бути поділені на дві групи. До першої відносять ті, в яких формоутворюючим носієм кристалізованої речовини є підкладка, що видаляється (стрічка, тканина, сітка і т.д.) і використовується тільки один раз (ЛОП). При цьому досягаються високі швидкості отримання Si- стрічок. До цих методів відносять: вирощування кремнієвого листа на керамічній підкладці – SOS (Silicon On Ceramic), SCIM (Silicon Coating by Inverted Meniscus); вирощування кремнієвого листа на підкладці, що протягують через розплав – RAD (Ribbon Against Drop); вирощування кремнієвої стрічки на графітовій стрічці – S-Web (Supported Web); спосіб двох формоутворюючих елементів – TSE (Two Shaping Elements). Друга група включає ливарні способи, де застосовуються підкладки багаторазового використання (ЛБП). Відділення закристалізованої речовини від матеріалу проходить автоматично за рахунок різниці в коефіцієнтах розширення. Сюди відносять вирощування кремнієвої фольги на тимчасовій підкладці-рампі – RAFT (Ramp Assisted Foil Casting Technique); горизонтальна реалізація RAFT-способу – спосіб ICC (Interface-Controller Crystallization Method); вирощування стрічки на підкладку – RGS (Ribbon Growth on Substrate); способи лиття кремнієвої стрічки з використанням обертового циліндра (барабана) – RCSR (Rapid Cast Silicon Ribbon) і RQ (Roller Quenching); лиття кремнієвих пластин з центрифугуванням в форма, що використовуються багаторазово – HSCT (Hot Spin Cast Technique). Вирощування кремнієвого листа на керамічній підкладці був розроблений фірмою Honeywell (США). Існує як горизонтальний – SCIM так і вертикальний – SOC варіанти способу. В обох варіантах для підкладок використовувались керамічні матеріали з різними покриттями (в основному графітовими). Підкладка торкається розплаву в на ній формуються тонка плівка товщиною 50...100 мкм. В наш час цей спосіб майже не використовується. Основним його недоліком є дорога підкладка,

матеріал якої підбирається таким чином, щоб його коефіцієнт лінійного термічного розширення був близьким до закристалізованого кремнію

2.3. Конструктивно-технологічні рішення кремнієвих ФЕП

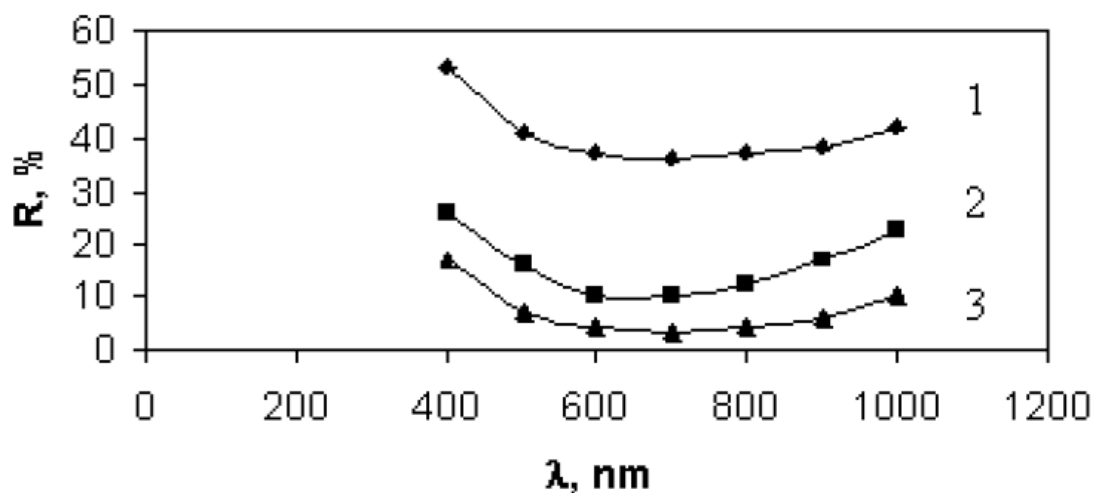
2.3.1. Просвітлююче покриття для ФЕП на основі Si

Одним із шляхів підвищення ефективності сонячних елементів в короткохвильовій області спектра є покриття світлочутливої поверхні ФЕП просвітлюючим шаром [13]. Використання просвітлюючого покриття дозволяє зменшити коефіцієнт відбиття світла від чистої поверхні кремнію в області спектра 0,4-1,1мкм. В результаті цього поліпшуються експлуатаційні характеристики і зростає терміни служби приладової структури. Серед матеріалів, перспективних для використання в якості просвітлюючих покриттів кремнієвих приладів, вигідно виділяються Nd_2O_3 і ZnS , які володіють високою прозорістю в області спектра 0,4-1,1мкм. Крім того, покриття, що просвітлюють захищають елементи від пошкоджень, викликаних радіацією в Космосі і несприятливими атмосферними впливами на Землі. В даний час в якості просвітлюючого шару для кремнієвих елементів традиційно використовуються SiO_2 та Ta_2O_5 . Авторами статті [14] запропоновано в якості просвітлюючого покриття використання сполук Nd_2O_3 та $\text{ZnS}+\text{Nd}_2\text{O}_3$. ФЕП виготовлялись методом термічної дифузії фосфору в р-кремній з питомим опором 2 Ом·см. Отримані р-п переходи мали глибини $0.8 \div 1.0$ мкм.

За умови освітлення АМ1 струм короткого замикання становив $25 \div 30$ мА / см^2 , а напруга холостого ходу $0,5 \div 0,52$ В, ККД приладової структури – 10-11%. Покриття осаджувались на поверхню ФЕП методом вакуумного випаровування, контроль товщини шарів здійснювався за допомогою кварцового резонатора КИТ-1.

Після нанесення на поверхню ФЕП тонкого шару (70нм) Nd_2O_3 (показник заломлення $n = 1.5$), фотострум збільшився більш ніж на 40%, а при подвійному шарі $\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ фотострум збільшився на 60%. На Рис.2 представлені криві спектральної характеристики фотоелементів на основі кремнію з різними типами просвітлюючого покриття: SiO_2 , Nd_2O_3 та $\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$.

Як видно з рис.2.6, фотоелементи з покриттям Nd_2O_3 і $\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ в короткохвильовій спектральній області мають підвищену чутливість у порівнянні з плівкою двоокису кремнію.



(1– SiO_2 , 2– Nd_2O_3 , 3– $\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$)

Рис. 2.6. Спектральна залежність ФЕП з різним типами просвітлюючого покриття

Авторами роботи [15] запропоновано в якості просвітлюючого покриття подвійний шар $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$, яке наносилось на поверхню ФЕП методом височастотного розпилення. Результати були отримані для нетекстурованого ФЕП на основі монокристалічного кремнію з орієнтацією (100). Використання запропонованого покриття дозволило підвищити ефективність приладової структури на 37 %. Дослідження спектру випромінювання що відбивається поверхнею ФЕП показало мінімальне значення (близько 2,3%) при довжині хвилі 630 нм і середнє відбиття 7% при довжині хвилі 400-1000 нм. Таким чином, як демонструють результати дослідження подвійний шар $\text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$ характеризується високої абсорбційної здатністю і може бути використаний для зростання ефективності ФЕП на

2.3.2. Текстуровання поверхні ФЕП на основі Si

Дослідження в області анізотропного хімічного травлення кремнію, які проводились на початку 1970-х років в

напівпровідниковій мікроелектроніці, зосередили увагу також спеціалістів з фотовольтаїки.

Технологія анізотропного травлення була використана для текстурування поверхні ФЕП з орієнтацією (100) з метою отримання на поверхні приладової структури у вигляді хаотичних інвертованих, чотирьохгранних пірамід. Світло, яке попадає на текстуровану поверхню (рис. 2.7, а), як правило, попадає на бокову сторону однієї з пірамід, частково поглинається нею під певним кутом та частково відбивається на бокову поверхню іншої піраміди і повністю поглинається нею (рис. 2.7, б).

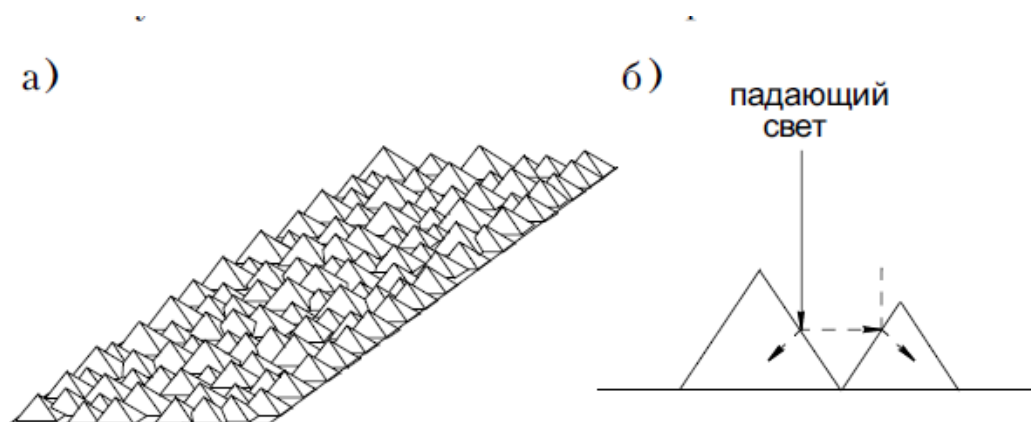


Рис. 2.7. Поверхня текстурованого ФЕП (а), оптичний шлях променю, що падає на неї (б)

Такий характер оптичного поглинання порівняно з поглинанням ФЕП з планарною поверхнею дозволяє досягнути певних переваг:

1. Коефіцієнт оптичного відбиття від поверхні ФЕП зменшується на 35 % для плоскої поверхні та до 20% для текстурованої, що сприяє зростанню J_{sc} ;

2. Неперпендикулярне входження світлового променю в ФЕП дозволяє йому поглинатись ближче до області просторового заряду (ОПЗ), що сприяє оптимальному застосуванню текстурованої поверхні для «фіолетових» ФЕП.

На рисунку 2.8 представлена структура ФЕП, в якому реалізовані описані вище особливості

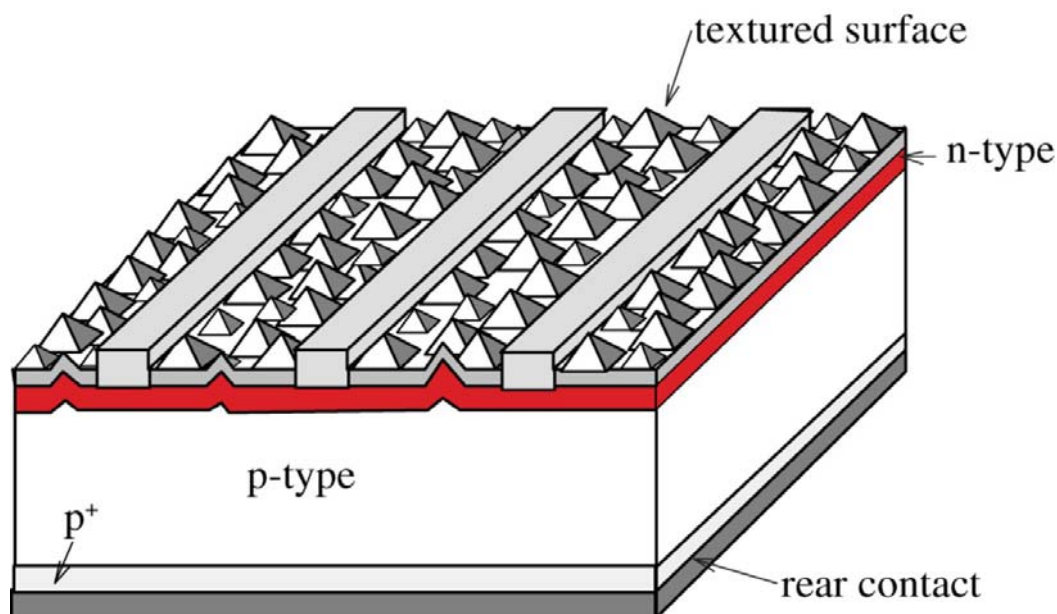


Рис. 2.8. Структура текстурованого кремнієвого ФЕП [16]

Реалізація такої структури дозволила збільшити ефективність ФЕП до 17 %.

Подальше підвищення вихідних характеристик кремнієвих ФЕП було досягнуто, в першу чергу, за рахунок збільшення напруги холостого ходу завдяки поліпшеній пасивації вільної від контактної гребінки частини фронтальної поверхні і зменшення активності поверхневих станів на межі поділу напівпровідник / метал контактної гребінки [17].

В якості пасивуючого покриття для фронтальної поверхні, яка вільна від металізації використовувався термічно вирощений оксид кремнію. Серед великої кількості методів зменшення рекомбінаційних втрат на границі розділу метал / напівпровідник найбільш ефективним виявилась мінімізація площі контактів. ФЕП в яких використовувалась високоякісна емітерна пасивація та зменшення площі контакту до поверхні робочої області напівпровідника (рис. 2.9), були названі PESC (Passivated Emitter Solar Cell).

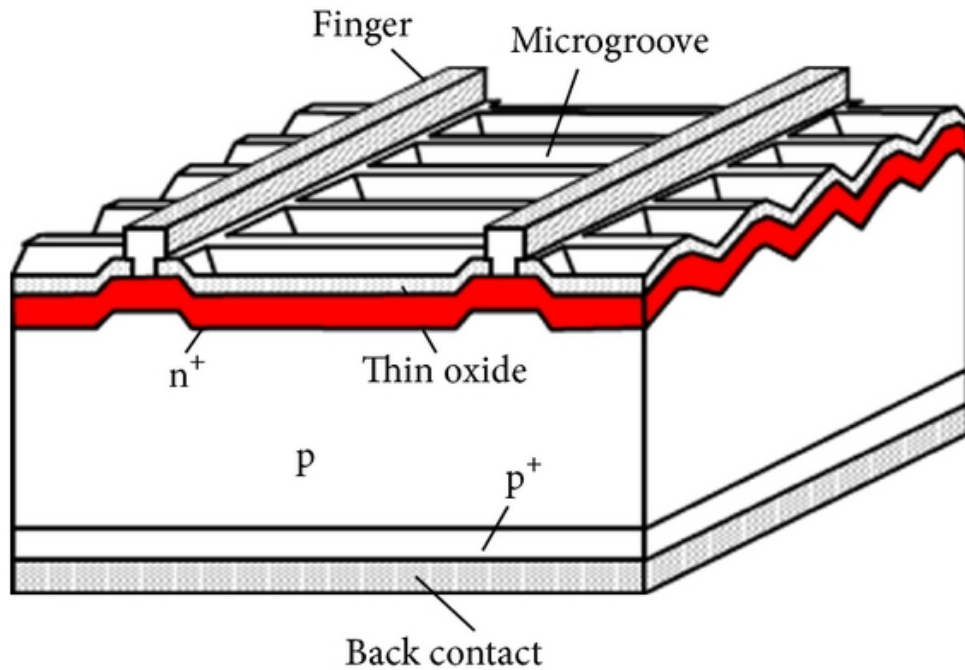


Рис. 2.9. Конструкція ФЕП з пасивованим емітером (PESC) та текстурованою механічним методом фронтальною поверхнею

Ослаблення впливу поверхневої рекомбінації на ефективність збору фотогенерованих носіїв в структурі PESC дозволило більш повно використовувати переваги високоякісних вихідних підкладок, що було практично неможливо для попередніх конструкцій ФЕП [17].

Як результат цього, ККД ФЕП типу PESC на основі високоякісних кремнієвих підкладок, отриманих за допомогою методу зонної плавки, перевищив в 1985 році значення 20% [18]. Однак вартість таких ФЕП в порівнянні з попередніми конструкціями значно зросла і наблизилася до вартості ФЕП на основі GaAs.

Структура ФЕП з пасивованим емітером і локальною дифузією на тильній поверхні (PERL – Passivated Emitter and Rear, Locally diffused) на даний час стала вершиною процесу еволюції кремнієвих ФЕП. Об'єднуючи в собі всі найкращі характеристики попередніх структур, реалізація PERL ФЕП дозволила досягти найвищого значення ККД - 24% при повітряній масі АМ 1,5 [19].

Конструктивні особливості даної структури (рис .2.10) і технологічні аспекти їх реалізації заслуговують детального розгляду, оскільки окреслюють собою перспективні напрямки підвищення ефективності кремнієвих ФЕП.

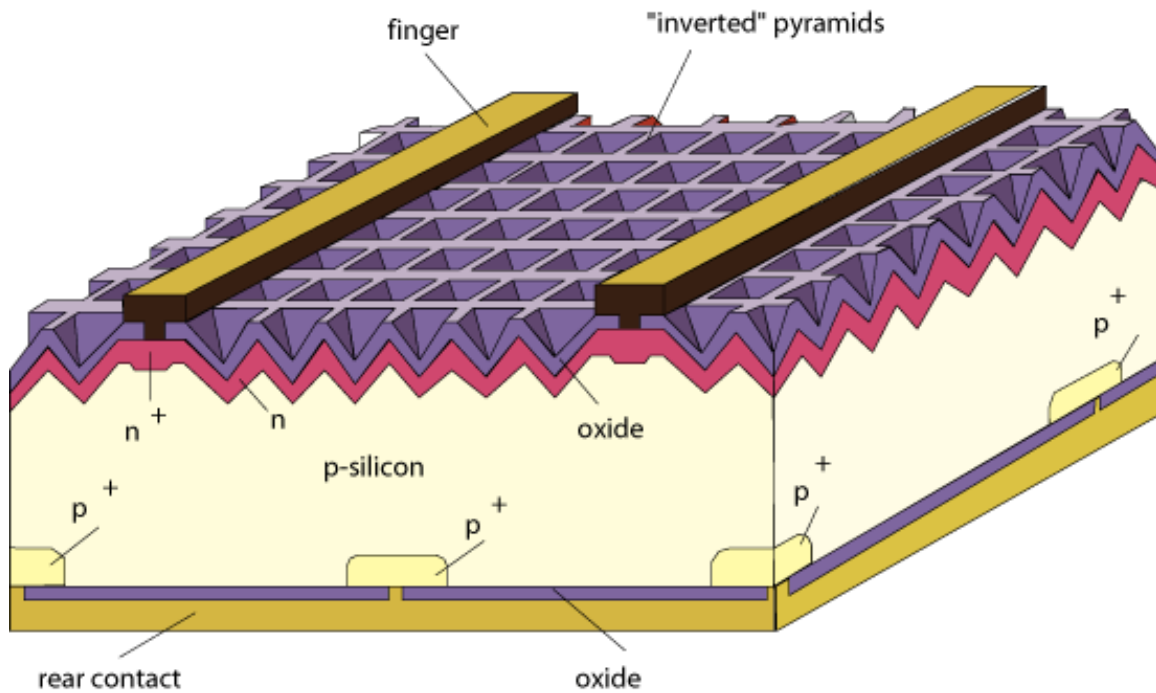


Рис. 2.10. Конструкція ФЕП з пасивованим емітером і локальною дифузією на тильній поверхні (PERL)

Основною концепцією розробки ФЕП з PERL структурою було завдання максимально збільшити його робочий спектральний діапазон і мінімізувати втрати на відбиття. Для досягнення цієї мети в даній структурі реалізована оптична система захоплення світла. Її основою стала текстура фронтальної поверхні з геометрією інвертованих пірамід, реалізована шляхом селективного травлення кремнієвої поверхні через сформовані фотолитографією квадратні вікна в маскуючому шарі SiO_2 (рис. 2.11). Завдяки такому типу текстурюванню переважна більшість світлового потоку падає на одну з граней перевернутої піраміди. Велика частина світла при цьому проходить в структуру ФЕП, а відбиті промені прямують вниз, що повністю виключає можливість їх зворотного відображення. Подальшому зменшенню оптичних втрат сприяє нанесення на текстуровану поверхню двошарового антивідбиваючого покриття на основі $\text{MgF}_2 / \text{ZnS}$.

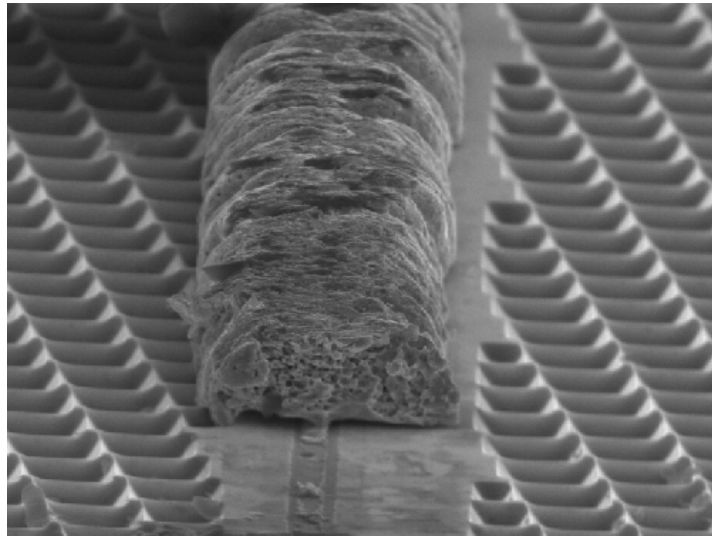


Рис. 2.11. Зображення, отримане в електронному мікроскопі, що показує лицьову поверхню сонячного елемента PERC зі відламани пальцевим контактом.

Авторами [20, 21] досліджувались ФЕП $n + -p-p +$ типу різних товщини базового шару та методів обробки фронтальної поверхні, що мають планарні поверхні (111) і (100). Базові кристали були вирізані з вирощених методом Чохральського [22] монокристалічних злитків з вихідним часом життя неосновних носіїв заряду (далі – ННЗ) не менше 100 мкс.

Зовнішній вигляд досліджених ФЕП з боку фронтальної поверхні показаний на рис. 2.12.

Характеристика базових кремнієвих кристалів досліджених ФЕП, наведена в табл. 2.2.

Проведені в роботі дослідження залежностей спаду U_{oc} після відсічення світлового потоку, що падає на фронтальну поверхню досліджених ФЕП і аналіз отриманих в результаті їх обробки залежностей часу життя ННЗ (τ_n) ННЗ від товщини базових кристалів показали, що величина τ_n зростає зі зменшенням товщини базового шару ($t_{\delta k}$), причому екстраполяція графіків залежностей τ_n ($t_{\delta k}$) в область росту τ_n і зменшення $t_{\delta k}$ призводить до їх перетину в точці, яка відповідає $\tau_n = 120$ мкс при $t_{\delta k} = 150$ мкм. Останнє пояснюється повним звільненням обсягу базових кристалів кремнію при досягненні зазначеної товщини в результаті хімічного потоншення від

глибоких мікротріщин, які з'явилися під час вирізання з монокристалічного злитка з вихідним ННЗ не менше 100 мкс.

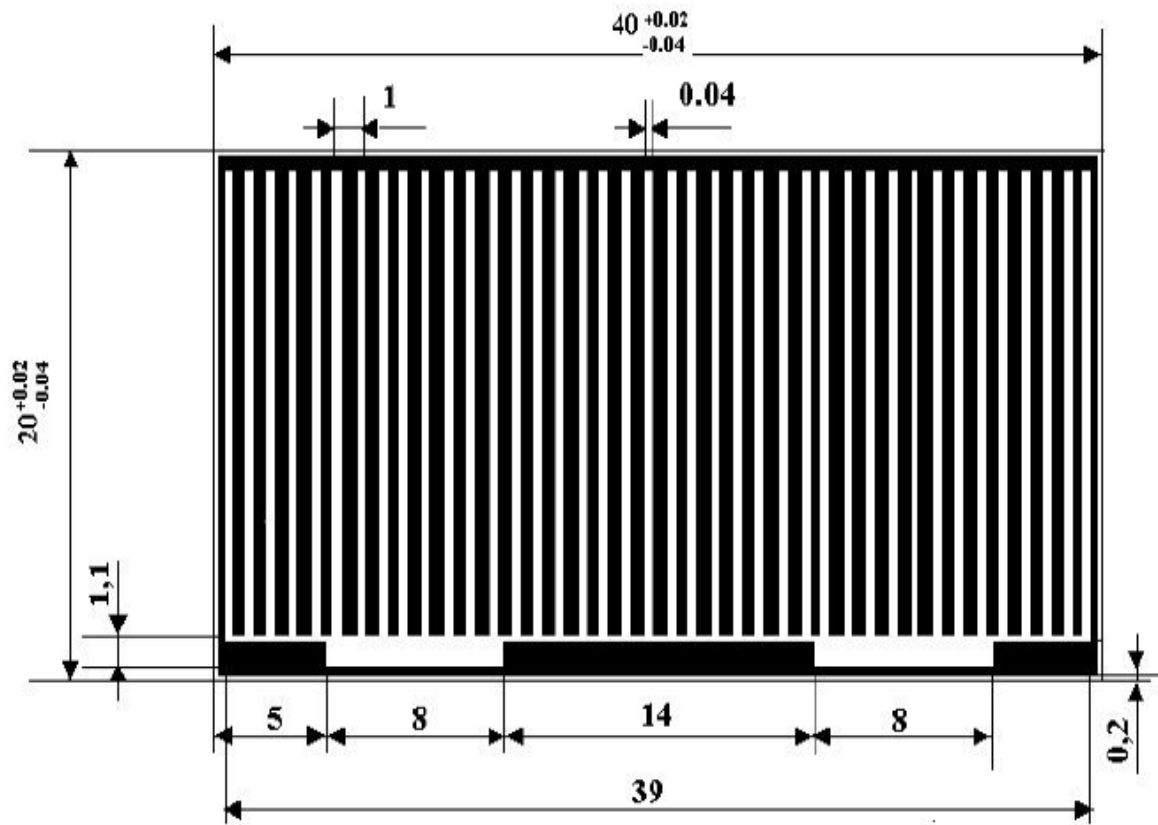


Рис. 2.12. Зовнішній вигляд досліджених Si-ФЕП з боку фронтальної поверхні

Таблиця 2.2

Характеристика базових кристалів досліджуваних ФЕП на основі монокристалічного кремнію

Зразки ФЕП	Планарні поверхні, hkl	Товщина базових кристалів $t_{бк}$, мкм	Стан поверхні кристалів	
			Фронтальна	Тільна
П1-БД	(111)	280	поліровка	поліровка
П2-БД	(111)	410	поліровка	поліровка
П3-БД	(100)	375	поліровка	поліровка
П4-ЕД	(100)	350	поліровка	поліровка
T1-M1	(100)	235	текстура	поліровка
T2-M1	(100)	215	текстура	поліровка
T3-M2	(100)	200	текстура	поліровка
T4-M2	(100)	210	текстура	поліровка
T5-M2	(100)	190	текстура	поліровка

Аналіз всієї сукупності встановлених залежностей J_{ϕ} , діодних параметрів і ККД досліджених ФЕП від особливостей конструктивно-технологічного рішення і параметрів ННЗ в р-областях базових кристалів кремнію дозволив зробити висновок, що текстурування і потоншення базових кристалів з орієнтацією (100) до $t_{\phi k} \leq 150$ мкм шляхом глибокого хімічного травлення у водному розчині луги, поряд з подальшим формуванням n + -шару в умовах, гетерування лужних іонів з усього обсягу кристала, повинні бути невід'ємними складовими нового конструктивно-технологічного рішення монокристалічних Si-ФЕП з істотно підвищеними значеннями ККД.

Таким чином, при створенні ФЕП для наземної фотоенергетики можуть бути використані практично всі види кремнію досить високого ступеня чистоти. Водночас ефективність перетворення сонячного випромінювання істотно вище у монокристалічного кремнію.

Список використаних джерел

1. World PV industry report highlights // «Marketbuss-2008». – Режим доступу: www.osp.ru.cv.2008/25/5245612.
2. Turton R. Band Structure of Si: Overview /R. Turton // Properties of Crystalline Silicon, INSPEC. – Stevenage, UK, 1999 – P.77–89.
3. Defining terms for crystalline silicon solar cells / P.A. Basore // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 1994. – V. 2, № 2, – P. 177–179
4. Кремний монокристаллический // Режим доступу: [www.aviacool.ru / index.php / 2011-01-02-1700-19. html](http://www.aviacool.ru/index.php/2011-01-02-1700-19.html).
5. Kim, D.S. String ribbon silicon solar cells with 17.8% efficiency / D.S. Kim et al. // Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. – 18 May 2003. – V. 2 – P. 1293 – 1296
6. Rachow T. Epitaxial n- and p-type Emitters for High Efficiency Solar Cell Concepts / T. Rachow, N. Milenkovic, F. Heinz, B. Steinhauser, S.Janz, S. Reber // Journal of Energy and Power Engineering. – 2014. – V. 8 – P.1371 – 1377
7. Luque A. The Requirements of High Efficiency Solar Cells / A. Luque, G. Aaurjo // Physical Limitations to Photovoltaic Energy Conversion – Bristol, 1990/ – P. 142.
8. Green M. Silicon Solar cells. Advanced Principles and Practice / M. Green // Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales. – Sydney, 1995. – V. 7 – 345 p.
9. Tiedje T. Et al. Limiting efficiency of silicon solar cells // IEEE Transactions on Electron Devices. – 1984. – T. 31. – №. 5. – С. 711–716
10. Kuznicki Z.T. Multiinterfase Solar Cells. Limits, Modeling, Desing // First Polish-Ukrainian Symposium «New Photovoltaic Materials for Solar Cells», E-MRS.– Krakow (Poland),1996. – P. 58–78.
11. Желібо Є.П. Основи технологій виробництва в галузях народного господарства: навч. посібник / Є.П. Желібо, Д.В. Анопко, В.М. Буслик. – К: Кондор, 2005. –716 с.
12. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников. М.: МИФИ, 2002. – 376 с.
13. Kuo M. L. et al. Realization of a near-perfect antireflection coating for silicon solar energy utilization //Optics letters. – 2008. – Т. 33. – №. 21. – С. 2527–2529.
14. Abdullaev G. B. et al. Silicon solar cells with anti-reflection layers of Nd_2O_3 and $\text{ZnS} + \text{Nd}_2\text{O}_3$ //Applied solar energy. – 1994. – Т. 30. – №. 1. – С. 15–17.

15. Ali K., Khan S. A., Jafri M. Z. M. Effect of double layer (SiO₂/TiO₂) anti-reflective coating on silicon solar cells //Int. J. Electrochem. Sci. – 2014. – Т. 9. – С. 7865–7874.
16. Green M. A. Silicon solar cells: state of the art //Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2013. – Т. 371. – №. 1996. – С. 20110413.
17. Green M. A. Silicon solar cells: evolution, highefficiency design and efficiency enhancements //Semicond. Sci. Technol.– 1993. – Vol. 8. – P. 1–12.
18. Green M. A., Blakers A. W., Wenham S. R. et al. Improvements in silicon solar cell efficiency // Proc. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.– Las Vegas (USA). – 1985.– P. 39–42
19. Zhao J., Wang A., Altermatt P.P. et al. 24% efficient silicon solar cells // Proc. 24th IEEE Photovoltaic Solar Energy Conversion. – Waikoloa (Hawaii). – 1994.– P. 1477 – 1480.
20. Кириченко М. В. и др. Влияние конструктивно–технологического решения кремниевых фотопреобразователей на параметры неосновных носителей заряда в их базовых кристаллах. – 2007.
21. Антонова В. А., Борщев В. Н., Копач В. Р. и др. Тонкие текстурированные кремниевые фотопреобразователи с улучшенными массомощностными характеристиками // Радиотехника. – 2004. – Вып. 139. – С.113–119. ,
22. Технология полупроводникового кремния / Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Червоный И. Ф. и др. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.

РОЗДІЛ 3

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ II ПОКОЛІННЯ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ КАДМІЮ

3.1 Фізичні властивості телуриду кадмію

Завдяки унікальному набору фізичних властивостей телурид кадмію є перспективним матеріалом для виготовлення на його основі цілого ряду високоефективних пристроїв ядерної енергетики, геліотехніки, опто- та акустоелектроніки [1-10].

CdTe широкозонний напівпровідник, який має високий коефіцієнт пропускання (~70%) електромагнітного випромінювання в інтервалі довжин хвиль 2,0–30 мкм. Ці властивості дозволяють використовувати його для виготовлення фільтрів для цієї частини спектру та електронно-оптичних модуляторів у близькій та далекій інфрачервоній області [1, 2].

Велику увагу привертають люмінесцентні властивості CdTe. Прямі переходи валентна зона – зона провідності та переходи через мілкі акцепторні рівні викликають випромінювання в інфрачервоній області спектру [3–5].

Телурид кадмію вважається одним з найпривабливіших матеріалів для виготовлення напівпровідникових детекторів рентгенівського та γ -випромінювання, які працюють при кімнатних температурах. Як правило для детектування низькоенергетичного рентгенівського випромінювання, використовується низькоомний n-CdTe, тоді як для реєстрації високо енергетичного випромінювання необхідно використовувати напівізолюючий матеріал з питомим опором $\rho=(10^8-10^{10})$ Ом-м [6–8].

Телурид кадмію також є одним з найбільш перспективних матеріалів для створення тонкоплівкових сонячних елементів. Він має оптимальну для ефективного перетворення сонячної енергії ширину забороненої зони, високий коефіцієнт поглинання світла у видимій області спектру, велику рухливість електронів і дірок; може бути отриманий як n, так і p-типу провідності. Остання обставина дозволяє виготовляти сонячні елементи з гомопереходами, гетеропереходами, а також на основі структур

метал - напівпровідник і метал-діелектрик-напівпровідник, що відкриває широкі можливості для вибору їх оптимальних конструкцій [8–10].

Таке широке використання CdTe обумовлене його екстремальними фізичними властивостями (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Основні властивості CdTe [9, 10]

Структурні параметри кристалічної ґратки CdTe типу сфалерит	
Стала ґратки, a	0,6841 нм
Концентрація Cd у вузлах ґратки, n_0	$1,469 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$
Густина, ρ_0	$5,85 \times 10^{-3} \text{ кг/м}^3$
Іонність за Філіпсом, I_{Ph}	0,717
Молярна маса, μ	$240 \times 10^{-3} \text{ кг/моль}$
Електрофізичні властивості	
Температурна залежність ширини забороненої зони, E_g	$1,605 - 4,9 \cdot 10^{-4} T \text{ еВ}$
Рухливість електронів, μ_e	$1050 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Рухливість дірок, μ_p	$80 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$
Ефективна маса електронів m_e^*	$0,11 m_0$
Ефективна маса дірок m_{lp}^* , m_{hp}^*	$0,12 m_0$; $0,8 m_0$
Діелектрична проникність, ϵ	10,2
Термодинамічні властивості твердого стану	
Температура плавлення, T_m	1371 К
Питома теплопровідність, λ_0	$0,01 \text{ Вт/см} \cdot \text{К}$
Питома теплота плавлення, q	58 кДж/моль
Коефіцієнт термічного розширення, α	$4,9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$

Телурид кадмію може кристалізуватися у двох основних кристалічних структурах: кубічній типу цинкової обманки (сфалерит), яка є стабільною, та метастабільній гексагональній (вюртцит). Ці модифікації відрізняються одна від одної тільки порядком чередування щільно упакованих шарів атомів. Значення сталої ґратки сфалеритної фази CdTe є найбільшим серед усіх сполук даної групи з аналогічною кристалічною структурою (табл.2.1).

Електрофізичні властивості матеріалу визначаються параметрами та конфігурацією його забороненої зони, ширина якої є найменшою серед сполук A_2B_6 [11].

Телурид кадмію має високі значення тисків пари поблизу точки плавлення, що ускладнює виготовлення зразків з розплаву, але створює сприятливі умови для вирощування кристалів та тонких плівок з парової фази. При випаровуванні CdTe дисоціює, його газова фаза являє собою суміш пари компонентів сполуки, молекули халькогеніду там майже відсутні. Пара кадмію у суміші є моноатомною, одночасно телур може перебувати як в одноатомному так і у двоатомному стані, при цьому перший стан переважає.

Можливість керування електричними властивостями матеріалу визначається його областю гомогенності [12].

Область гомогенності CdTe досить асиметрична. Для температур менших за 1000 K більша частина області існування сполуки лежить з боку кадмію, а при T нижчих ніж 1000 K вона зміщується у бік телуру. Необхідно зазначити, що межі області гомогенності визначені різними авторами [11-13], досить сильно відрізняються одна від одної, що можна пояснити використанням різних методик вимірювання.

3.2. Способи отримання шарів телуриду кадмію

Моно- та полікристалічні плівки сполук A_2B_6 перспективні як антивідбивні, поглинальні та віконні шари фотоелектричних одноперехідних і тандемних сонячних елементів, базові шари фотодетекторів та детекторів жорсткого випромінювання, інжекційних фотоприймачів, світлодіодів, газових сенсорів, піро- та п'єзоелектронних приладів тощо [14]. Однак проблема практичного використання плівок халькогенідів кадмію у мікро- та оптоелектроніці, геліоенергетиці до цього часу ще до кінця не розв'язана внаслідок відсутності завершених наукових основ плівкового матеріалознавства бінарних сполук та технологій отримання структур із заданими, відтворювальними та стабільними у часі параметрами. Основними факторами, що визначають ефективність активних і пасивних елементів опто- і мікроелектроніки плівкових структур на основі сполук $A^{II}B^{VI}$, є структурні та субструктурні особливості конденсату і, у кінцевому підсумку, їх оптичні та електричні характеристики [15].

Для отримання тонких плівок зі сполук типу $A^{II}B^{VI}$ широко використовуються парофазні вакуумні технології, серед яких особливу увагу привертає конденсація пари у квазізамкненому об'ємі і, зокрема, метод гарячої стінки.

Конструктивні особливості цього методу дозволяють одержувати структурно досконалі плівки в умовах, близьких до термодинамічно рівноважних. Однак властивості плівок халькогенідів телуриду кадмію, отриманих відзначеними способами, на цей час досліджені недостатньо, що гальмує процес їх практичного використання у реальних приладах та їх елементах. Таким чином ще і зараз залишаються актуальними проблеми, які пов'язані з дослідженнями особливостей формування і процесів росту тонкоплівкових халькогенідних конденсатів [15].

В роботі аторів [16] плівкові наноструктури CdTe отримували з парової фази методом гарячої стінки. В якості підкладок використовували свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт. Температуру осадження підкладки варіювали в межах $T_{II} = (520-620)$ К. Температуру випаровування наважки із наперед синтезованої сполуки CdTe змінювали в межах $T_{IV} = (670 - 770)$ К. Швидкість конденсації пари на підкладку становила $V = (0,02-2)$ мкм/хв. Температура стінки камери T_c підтримувалась на 50 К вище температури випарника T_{IV} . Товщину конденсату задавали часом осадження $t = (0,5-15)$ хв у межах (0,1-20) мкм (табл.). Товщину отриманих плівок визначали двома методами: оптичним (за інтерференційною картиною спектрів оптичного пропускання) та механічним (за допомогою профілометра).

Для дослідження морфології поверхні зразків використовувався скануючий зондовий мікроскоп. Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimention 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія).

За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні та профілограм у програмі WSxM 4.0 Develop 10.4 визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, висоту та шорсткість

поверхні. Крім того отримані результати співставлені із даними роботи [17] за умов осадження пари CdTe при низьких температурах.

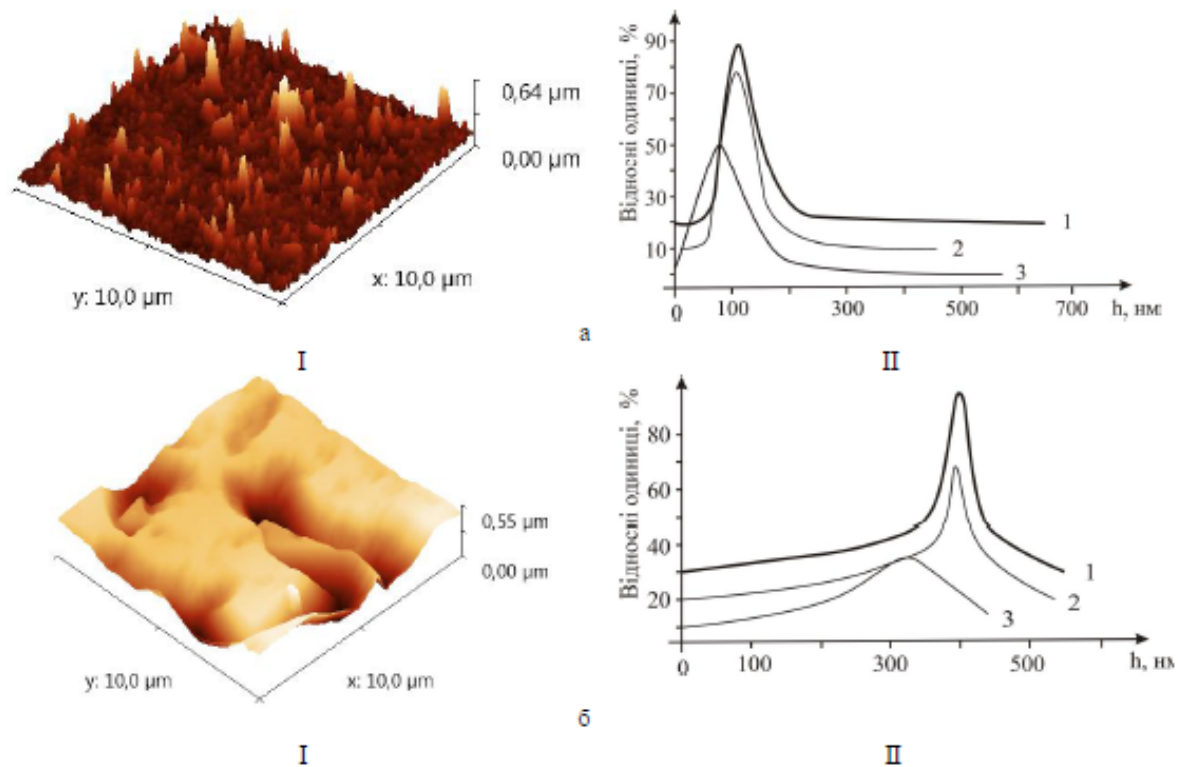


Рис. 3.1. АСМ – зображення (I) і гаусіани розподілу наночастинок за висотою (II) у плівках CdTe, осаджених на сколи (0001) слюди-мусковіт при різних температурах випарника T_v , К: 670 (а), 770 (б). $T_p = 520$ К, $t = 5$ хв. 1 – експеримент, 2,3 – апроксимуючі гаусіани

Аналізуючи АСМ зображення наноструктур телуриду кадмію на сколах (0001) слюди-мусковіт, отриманих методом гарячої стінки при температурі осадження $T_p = (520-620)$ К (підкладки) (T_p), можна стверджувати наступне (рис. 3,1 – I). Домінуючим механізмом зародження CdTe на слюді слід вважати механізм Фольмера-Вебера, для якого характерним є формування окремих зародків конденсату на поверхні підкладки із наступним їх розростанням і зростанням. Отримані результати можна проінтерпретувати з позицій реалізації освальдівського дозрівання .

Так, згідно теорій закладених у роботах Освальда [3], Ліфшица і Сльозова [4], Вагнера. [5], Венгреневича стосовно поверхневих дискретних систем і, зокрема, острівцевих плівок і напівпровідникових гетероструктур з квантовими точками розрізняють дифузійний механізм росту кластерів і механізм, контрольований швидкістю утворення хімічних зв'язків на поверхні кластерів. Ці два процеси можуть конкурувати, тобто реалізовуватися одночасно за умови, якщо електронні процеси утворення хімічних зв'язків є активаційними і енергії активацій обох процесів – електронного і дифузійного порівняльні між собою.

Отримані у роботі [7] результати дозволяють представити процес формування наносистем телуриду кадмію на охолодженій підкладці наступним чином.

Спочатку формується полімолекулярний шар адсорбату: атоми кадмію і молекули телуру при конденсації на підкладці швидко розсіюють надлишкову енергію (за $\sim 10^{-13}$ с) і тому не здатні вступати в хімічну реакцію. Для її здійснення необхідна енергія хоча б на розрив міжатомних зв'язків в молекулі, її отримання при низьких температурах малоімовірне, і латеральної взаємодії не відбувається через те, що хімічний потенціал телуриду кадмію менший, ніж сума хімічних потенціалів атомів кадмію і молекул телуру. При цьому конденсат знаходиться в метастабільному стані який можна назвати «хімічно напруженим». У декількох наступних шарах адсорбату ця хімічна напруга зберігається. Проте розсіяння надлишкової енергії атомів і молекул, що конденсуються від шару до шару буде відбуватися все повільніше і повільніше через низьку теплопровідність адсорбату.

У результаті, в деякому і-му шарі реакція між кадмієм і телуrom стане можливою і у ньому виникнуть тривимірні острівці твердої фази (рис. 4).

Реакція між кадмієм і телуrom відбувається з виділенням великої кількості теплоти [7], острівці розігріваються до високої температури і провалюються крізь багат шаровий адсорбат на підкладку. На своєму шляху вони «поїдають» адсорбовані під ними атоми і молекули, і ще більше розігріваються. Формування тривимірних острівців зменшує енергію системи шляхом релаксації

хімічної енергії, але разом з тим збільшує її за рахунок формування додаткової поверхні. Релаксація хімічної енергії в *i*-му шарі не торкається інших шарів. Полімолекулярний, хімічно напружений шар адсорбату зберігається, але в ньому виявляються вкрапленими тривимірні острівці твердої фази. Якщо на цій стадії перервати синтез, то адсорбат десорбується і отримується популяція острівців невеликого розміру, відносно острівців, що рідко розмістились на підкладці (рис. 3.2).

Якщо ж продовжити синтез, то на полімолекулярному шарі адсорбату знову сформується *i*-ий шар, атоми і молекули якого здатні вступити в хімічну реакцію, відбудеться нова релаксація хімічної енергії і виникає нова популяція тривимірних острівців приблизно того ж розміру, але які вже щільніше розміщені на підкладці (рис.3. 2, б).

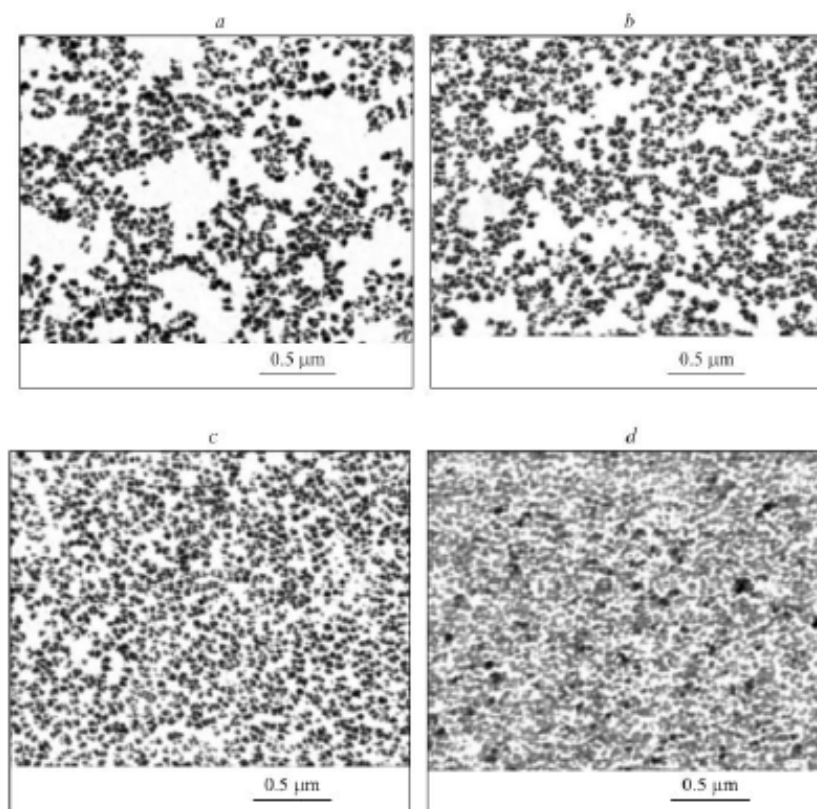


Рис. 3.2. Мікрофотографії поверхні плівки телуриду кадмію на різних стадіях росту при температурі підкладки із слюди фторфлогопіт $T_{II} = 208 \text{ K}$ [7].

Процес буде повторюватись до того часу, поки популяція острівців не перетвориться на суцільну плівку (рис. 3.2, с, d). Після її утворення все повториться знову: сформується новий полімолекулярний хімічно напружений шар адсорбату, відбудеться періодична релаксація хімічної енергії в деякому i -му шарі i , на кінець, сформується новий шар плівки і т. д. Характерний розмір нанокристалітів являється певним компромісом між вільною енергією хімічної реакції і поверхневої енергії острівця, що формується, компромісом, в якому роль підкладки відсутня. Механізм зародження, запропонований цією моделлю, близький до моделі Странскі-Крастанова. І там і тут зародження відбувається на енергетично - напруженому шарі, і там і тут релаксація надлишкової енергії відбувається за рахунок формування тривимірних острівців. Але є і відмінності. Основні з них полягають в природі напруженого шару і енергії. Якщо в моделі Странскі- Крастанова енергетично напружений шар представляє собою тонку щільну плівку, то в даній моделі це полімолекулярний шар адсорбату; якщо в першій моделі релаксує пружна енергія, то в другій – хімічна енергія.

В роботі [18] базові плівкові гетеросистеми CdS/CdTe осаджувались методом термічного вакуумного випаровування. Для реалізації такого методу використовувались дві промислові вакуумні установки УВН71-ПЗ і УВН67 з модифікованою внутрішньою оснасткою. Установка УВН67 використовувалася для нанесення плівкових шарів сульфідів і телуриду кадмію в єдиному технологічному циклі без порушення вакууму, установка УВН71-ПЗ – для нанесення тильних контактів, що представляють собою плівкову гетероструктуру Cu / Au нанорозмірною товщини.

Конструкція установок даного типу з об'ємом робочої зони 0,12 м³ включає два резистивних випарника потужністю до 2 кВт і дозволяє в одному циклі наносити кілька плівкових шарів на підкладці розміром до 10 × 10 см шляхом використання вузлів переміщення підкладок в процесі осадження.

У конструкцію робочого об'єму установки УВН67 внесені зміни, які дозволили радіально по відношенню до каруселі розташувати резистивні випарники сульфідів і телуриду кадмію. Для цього були встановлені два додаткових власника струмових вводів для

випарників. Для установки тримача з підкладкою була виготовлена карусель з листа нержавіючої сталі товщиною 0,4 мм, яка мала одне вікно.

Для нагріву підкладки застосовується стрічковий нагрівач типу «меандр», виготовлений з молібденової стрічки товщиною 80 мкм. Контроль температури підкладки проводиться термопарою, встановленої на фронтальній поверхні підкладки. Вид внутрішнього устрою установки показаний на рисунку 3.3.

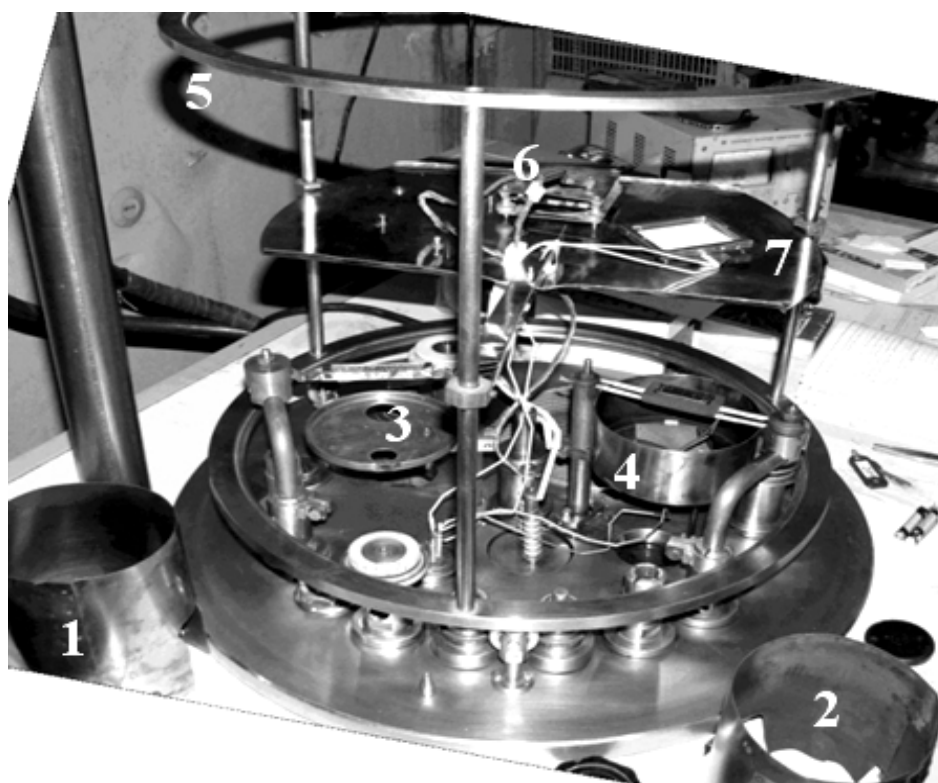


Рис. 3.3. Загальний вигляд експериментальної установки для напылення CdS і CdTe: 1, 2 - екрани 3 - випарник порошкового телуриду кадмію; 4 - випарник порошкового сульфиду кадмію; 5 - карусель, 6 - нагрівач підкладки, 7 - держатель підкладки

Для випаровування шихти CdTe був застосований графітовий випарник довжиною 70 мм з непрямым нагрівом від двох електричних ізолюваних нагрівачів, виготовлених з молібденового дроту діаметром 1,2 мм. Контроль температури здійснюється термопарою, встановленої в тілі випарника безпосередньо під зоною розміщення випаровується шихти. Тривалість процесу нагріву випарника до

температур (700 - 750) °C становить 260 - 275 сек. Для контролю показань термопар випарників і підкладки використовувався цифровий мультиметр MS8040, включений через механічний комутатор. Використання комутатора дозволяє за допомогою одного мультиметра послідовно контролювати термо-ЕДС трьох термопар.

3.3. Плівкові фотоелектричні перетворювачі на основі телуриду кадмію

Ширина забороненої зони телуриду кадмію 1,46 еВ найкращим чином серед інших напівпровідникових матеріалів підходить для перетворення сонячного випромінювання в наземних умовах. Тому CdTe є лідером з теоретичного коефіцієнту корисної дії серед одноперехідних сонячних елементів, який досягає 29% [19]. При потужності сонячного випромінювання 100 мВт / см² максимальні теоретичні значення щільності струму короткого замикання складають 30,8 мА / см², напруга холостого ходу - 1480 мВ [20].

Однак, на даний час максимальна ефективність промислових зразків тонкопліткових полікристалічних ФЕП на основі CdTe не перевищує 16 %.

Рекордне значення ефективності експериментальних зразків ФЕП на основі CdTe було досягнуто компанією First Solar у лютому 2016 року і досягає 22,1 %.

Стримуючим фактором у досягненні теоретичного значення ККД ФЕП на основі телуриду кадмію є незворотні втрати енергії, пов'язані з особливістю конструкції і фотоелектричних процесів, що відбуваються в приладовій структурі при поглинанні світла.

Аналіз втрат енергії в приладовій структурі на основі CdTe дозволив зробити висновок, що багато напрямків збільшення ефективності ФЕП на основі телуриду кадмію вже практично реалізовані. У той же час, проблемам збільшення ККД за рахунок оптимізації тильних контактів в даний час приділяється недостатньо уваги.

Формування низькоомних контактів до базових шарів ФЕП на основі CdTe є необхідною умовою для створення високоефективних приладових структур. З літератури [21] відомі два технологічних підходу до формування таких контактів. Перший підхід передбачає

використання омичного контакту, для створення якого необхідний метал з роботою виходу більшої, ніж величина електронної спорідненості в напівпровіднику. Другий підхід полягає у використанні тунельного контакту, для чого формується високолегований верхня прошарок базового шару.

Широке використання омичного контакту з чистих металів до базових верствам ФЕП на основі CdTe є проблематичним. Тільки платина має необхідну роботу виходу (5 eV). При формуванні тунельного контакту висока концентрація акцепторів не може бути створена дифузійним легуванням з поверхні базового шару, так як дифузія домішків в полікристалічних плівках здійснюється переважно вздовж границі зерна. Зазвичай вироджених напівпровідниковий шар $p +$ типу провідності отримують після хімічного травлення поверхні CdTe в розчині бром у метанолі або азотній кислоті. При хімічному травленні телуриду кадмію формується прошарок елементарного телуру. Потім осаджують тонкий шар металу (Cu, Ni, Sb) або халькогеніда металу (Cu_xTe , Sb_2Te_3 , $ZnTe$, $HgTe$). Створення контакту завершують формуванням металевого електрода (Mo, Au, Al) [22].

Найкращі контакти формуються при використанні в якості тонкого шару плівок міді або халькогеніда міді. У той же час дифузія міді в CdTe призводить до деградації експлуатаційних параметрів ФЕП. Існує кілька способів нанесення міді на тильну поверхню шару CdTe. Осадження тонких шарів міді на поверхню CdTe здійснюється методом термічного вакуумного випаровування або високочастотного магнетронного розпилення, з використанням графітових паст, що містять мідний порошок, мідних солей, легуваних міддю сплавів, а також зануренням базового шару в сольові розчини, які містять іони міді, або нанесення таких розчинів на його поверхню.

Після нанесення міді одним з наведених вище способів проводиться відпал, який стимулює проходження хімічної реакції, що призводить до формування фази $Cu_{2-x}Te$, яка представляє собою вироджений напівпровідник $p +$ типу електропровідності. Саме цей шар формує тунельний перехід з тильним струмознімальним електродом.

Термічне вакуумне випаровування дозволяє контролювати товщину шару міді, що наноситься на поверхню CdTe, тим самим

отримувати необхідну кількість Cu для формування з'єднання Cu_{2-x}Te . Відпал сформованого тильного контакту також може здійснюватися в вакуумі, тим самим уникаючи шкідливого взаємодії з атмосферою.

Авторами роботи [23] були проведені дослідження впливу дифузії міді з контактного поверхневого шару ZnTe: Cu в обсяг сонячних елементів на основі CdS / CdTe. Осадження шару ZnTe: Cu товщиною 1 мкм здійснювалося методом вакуумного термічного випаровування при варіюванні температури підкладки від 25°C до 360 °C для визначення оптимального режиму дифузії міді. Автори вважали, що якщо дифузія Cu недостатня, то спостерігається збільшення ширини зони збіднення тильного контакту вглиб базового шару CdTe. Оскільки тильний бар'єр спрямований у протилежний бік по відношенню до основного сепаруючого переходу, то знижується ефективність роботи сонячного елемента. Однак, якщо дифузія Cu надмірна, ширина збідненої зони тильного контакту може стати занадто вузькою, щоб забезпечити оптимальний струмознімання. Було експериментально встановлено, що для ФЕП, виготовлених при температурі підкладки 240 °C, які мають більш низьку концентрацію міді, ніж аналогічні ФЕП, виготовлені при температурі 320 °C і 360 °C, спостерігається зниження квантової ефективності, яке пов'язане з наявністю слабого поля в області збіднення. Для ФЕП, виготовлених при температурі 360 °C, також спостерігається зниження ефективності, обумовлене зниженням квантової чутливості внаслідок того, що в таких ФЕП зона збіднення тильного контакту стає настільки вузькою, що при прямому зміщенні фотогенерованих носії можуть бути створені за межами області просторового заряду. Таким чином, авторами роботи [22] була визначена оптимальна температура підкладки 320 °C, при якій область збіднення залишається досить широкою і поле досить сильне, що сприяє збільшенню ефективності.

Використання графітових паст, які містять Cu, дозволяє швидко і без вакуумної обробки сформувати тильний контакт. Графітові пасти прості в застосуванні і виступають в якості вторинних контактів, але також можуть бути покриті металом для поліпшення провідності. В якості джерела міді в графітовій пасті, виступають добавки у вигляді елементарного мідного порошку, простої мідної солі або з'єднання, а також сплави, леговані міддю, наприклад, Cu:

HgTe, Cu: ZnTe. Було встановлено, що найбільшу ефективність ФЕП забезпечує використання графітових паст з солями, в складі яких мідь знаходиться в одновалентному стані. Знаходження міді в двовалентному стані гальмує хімічну реакцію з іонами телуру.

Необхідно відзначити, що концентрацію міді в пасті можна легко контролювати, що гарантує протікання необхідної поверхневої реакції і легування CdTe акцепторами. При цьому тільки обмежена кількість міді буде спочатку вступати в реакцію з надлишком Te на поверхні CdTe. Відпал приладових структур дозволяє додатково легувати CdTe [24]. Подібний підхід використовується в промислових масштабах, де діелектричні пасти, що містять мідні солі, наносяться на поверхню CdTe з прошарком Te для формування контакту [25]. Після формування тильного контакту надлишок пасти відаляється.

Перспективним економічним методом формування тильного контакту є занурення або розпилення на поверхню CdTe мідних сольових розчинів [26]. Занурення дозволяє формувати прошарок міді на поверхні базового шару. Однак, як і аналогічна «хлоридна» обробка, такий метод не гарантує повне і однорідне покриття поверхні після висихання, що призводить до невідтворюваної кількості введеної в базовий шар міді.

Методи розпилення сольового розчину дозволяють отримати більш рівномірний розподіл міді на поверхні базового шару. При цьому солі, що містять мідь в одновалентному стані, забезпечують більшу, в порівнянні з солями двухвалентної міді, ефективність сонячних елементів, що обумовлено зростанням напруги холостого ходу до 50 мВ і великим значенням фактора заповнення. Було встановлено, що солі, що містять мідь в одновалентні стані простіше отримати в твердій фазі, оскільки в рідкому стані одновалентна мідь менш стійка.

Авторами роботи [27] запропоновано новий варіант тильного контакту, який представляє собою з'єднання As_2Te_3 товщиною від 100 - 300 нм, нанесене методом магнетронного розпилення при температурі 200 °C на поверхню CdTe, що не піддавалася хімічному травленню. Потім наносився шар міді товщиною від 2 до 20 нм і зверху Mo як металізації. В цьому випадку As_2Te_3 є дифузійним

бар'єром, який пропускає в базовий шар необхідну кількість міді, що не допускає його шунтування [28].

В роботі [29] авторами досліджувались два типи ФЕП: які містять в якості тильного контакту графітову пасту і шари Ag і Ni, які використовуються в якості вторинної металізації, а також ФЕП, в яких в якості тильного контакту використовувалися тільки шари Ag і Ni.

В результаті досліджень ФЕП на основі CdS / CdTe, тильні контакти які були виготовлені з використанням графітової пасту і Ag, а також графітової пасту і Ni, показали аналогічні значення ККД близько 12,5% і FF на рівні 66%. При роботі в режимі холостого ходу було помічено незначне зниження ефективності обох ФЕП на 10-15%. Таким чином, авторами був зроблений висновок про те, що графітова паста використовується як дифузійний бар'єр, що перешкоджає проникненню металу з вторинного контакту в область CdTe. Сонячні елементи, в яких в якості тильних контактів використовувалися тільки шари Ag і Ni мали значно менші вихідні значення FF (58-62%) і демонстрували значну деградацію приладової структури. При роботі протягом 707 годин і температурі 100 ° С в режимі холостого ходу було зафіксовано зниження ефективності на 25-45%. Використання в якості тильного контакту тільки шару Ag призвело до збільшення концентрації легуючої домішки в CdTe внаслідок дифузії Ag в область ФЕП. Швидке поширення Ag уздовж границь зерен обумовлювало формування шунта і збільшення мікро-неоднорідностей. Таким чином, ФЕП, що мають в якості тильного контакту тільки Ag, показали 25% зниження ефективності після роботи в режимі холостого ходу. Для ФЕП, в яких використовували в якості тильного контакту Ni, спостерігалось формування на поверхні CdTe інтерметалічного з'єднання Ni_3Te_2 . Утворення такого шару на поверхні CdTe сприяло збільшенню послідовного опору при роботі СЕ в режимі холостого ходу протягом 707 годин і температурі 100 ° С, що призвело до зниження ефективності на 45%.

Таким чином, незважаючи на деградацію приладових структур в процесі експлуатації, ФЕП на основі CdS / CdTe, що містять Cu, залишаються універсальними, оскільки, незалежно від технології формування базового шару, вони забезпечують високу ефективність

фотоелектричних процесів. При цьому найбільш оптимальним травителем, що створює елементарний шар Te є BrMeOH . Тильні контакти, що не містять Cu , або не забезпечують отримання високоефективних приладових структур, або поєднуються з цілком конкретною технологією базового шару.

Список використаних джерел

1. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.– К.: Іван Федоров, 2000. –198 с. Zanio K. Cadmium telluride/ K. Zanio //Semiconductors and Semimetals. – 1978. – №13. – P. 1–236.
2. Armani N. Defect-induced luminescence in high-resistivity high-purity undoped CdTe crystals / N. Armani, C. Ferrari // J. Phys.: Condens. Matter. –2002. – №14. – P. 13203–13209.
3. Krustokav J. Photoluminescence from deep acceptor-deep donor complexes in CdTe / J. Krustokav, H. Collanb // J. Luminesc. –1997. – №74. – P. 103–105.
4. Bassani F. Luminescence characterization of CdTe: In grown by molecular beam epitaxy/ F. Bassani, S. Tatarenko // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V. 231, № 58 – P. 2651–2653.
5. Eisen Y. CdTe and CdZnTe materials for room temperature X-ray and gamma ray detectors/ Y. Eisen, A. Shor// J. Cryst. Growth. –1998. –№ 184 – P. 1302–1312.
6. CdTe and CdZnTe crystals for room temperature gamma-ray detectors / J. Franc, P. Haschl, E. Belas [et all] // Nucl. Instrum. Methods. – 1999. № A 434 – P. 146–151.
7. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiat. J. –1996. – V.22, № 3 – P. 27–36.
8. Romeo A. Growth and characterization of high efficiency CdTe/CdS solar cells: diss. doctor of natural sciences / Alessandro Romeo. – Zurich, 2002. – 125 p.
9. High efficiency thin film CdTe and a-Si based solar cells. Annual Technical Report. National Renewable Energy Laboratory 1617 Cole Boulevard Golden, Colorado 80401–3393, December, 1999.
10. Wu X. High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells/ X. Wu // Solar Energy. – 2004. – V. 6, № 77. – P. 803–814.
11. Turkevych I. High temperature properties of CdTe: ph.d. thesis/ Ivan Turkevych – Prague, 2004. – 188 p.
12. Rudolph P. Fundamental studies on Bridgman growth of CdTe / P. Rudolph // Progr. in cryst. growth and character. of mater. – 1994. – V. 29, № 4. – P. 275–381.
13. Verstraeten D. Les II-VI Fotorectraftis dans la bande 0,6-1,5 mkm pour l'enregistrement holographique dynamique: diss. docteur sciences physiques / David Verstraeten. – Bordeaux, 2002. – 164 p.

14. Корбутяк Д.В. Телурид кадмію: домішково-дефектні стани та детекторні властивості/ Д.В. Корбутяк, С.В. Мельничук.– К.: Іван Федоров, 2000. –198 с.
15. Опанасюк, Анатолій Сергійович, Анатолій Сергеевич Опанасюк, and Anatolii Serhiiovych Opanasiuk. Структурні, електрофізичні та оптичні властивості плівок сполук A_2B_6 і гетеропереходів на їх основі. Diss. СумДУ, 2011.
16. Фреїк Д. М. и др. Механізми зародження і росту тонкопліткових структур телуриду кадмію на сколах слюди //Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – №. 12, № 4. – С. 923-929.
17. Nishizawa H. Development of multi-layered CdTe semiconductor detectors / H. Nishizawa, K. Ikegami, K. Takashima // Ionizing Radiat. J. –1996. – V.22, № 3 – P. 27–36.
18. Khrypunov G.S. Thin film CdS/CdTe solar cells fabricated by different processes / G.S. Khrypunov, T. Li, N. Deyneko, V. Novikov, N. Kovtun // Техническая электродинамика. – 2011. – Ч.1– с.336–339
19. De Vos A. Bandgap effects in thin–film heterojunction solar cells / A. De Vos, J. Parrott, P. Baruch, P. Landsberg // Proceeding 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference. – Amsterdam (Netherlands), 1994. – P.1315–1319
20. Oman D.M. Device performance characterization and junction mechanisms in CdS/CdTe solar cells / D.M. Oman, K.M. Dugan, J.K. Killian, C.S. Cekala, C.S. Ferikides, D.L. Morel // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 1999. – V. 58. – №3. – P.361–373.
21. Bätzner D.L. Development of efficient and stable back contacts on CdTe/CdS solar cells / D.L. Bätzner, A. Romeo , H. Zogg, A.N. Tiwari // Thin Solid Films.–2001.– V. 387.– P.151–154. Bätzner D.L. Stability aspect in CdS/CdTe solar cells / D.L. Bätzner, M. Terheggen A. Romeo , H. Zogg, A.N. Tiwari , // Thin Solid Films.– 2004.–V. 451–452.– P.536–543.
22. Houngh M. Tunneling effect on the metal–CdTe contact / M. Houngh, F. Jeng // Solid State Communs.– 1988.– V. 66.– №1.– P.1–5
23. Gessert T.A. Evolution of CdS/CdTe Device Performance During Cu diffusion/ T.A. Gessert, S. Smith, T. Moriarty, M. Young, S. Asher, S. Johnston, A. Duda, C. DeHart // Proc. 31th IEEE Photovoltaic Specialists Conference PVSC, New Orleans, 2005. – P.291–294.
24. Visoly–Fisher I. Factors Affecting the Stability of CdTe/CdS Solar Cells Deduced from Stress Tests at Elevated Temperature / I. Visoly–Fisher, K.D. Dobson J. Nair, E. Bezael, G. Hodes, D. Cahen // Advanced Functional Materials. – 2003. – V.13. – №4.– P.289–299.

25. Johnson D.R. Process for making ohmic contacts and photovoltaic cell with ohmic contact / D.R. Johnson, S. Oktik, M.E. Ozsan, M.H. Patterson // European Patent, 2001 EP 0541382B1
26. McCandless B.E. Thermochemical and kinetic aspects of cadmium telluride solar cell processing // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2001. – V.668. – H1.6.1–H1.6.12.
27. Romeo N. An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules / N. Romeo, A. Bosio, A. Romeo // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2010. – V. 94. – P.2–7.
28. Wu X. Phase control of Cu_xTe film and its effect on CdS/CdTe solar cell X. Wu, J. Zhou, A. Duda, Y. Yan, G. Teeter, S. Asher, W.K. Metzger, S. Demtsu, Su-Huai Wie, R. Noufi // Thin Solid Films. – 2007. – V. 515. – P. 5798–5803.
29. Demtsu S.H. Stability study of CdS/CdTe solar cells made with Ag and Ni back-contacts / S.H. Demtsu et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2006. – V. 90. – P. 2934–2943.

РОЗДІЛ 4

ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО ФОСФІДУ ІНДІЮ

В останні роки, у зв'язку з розвитком оптоелектроніки та СВЧ-техніки, різко зріс інтерес до монокристалічного фосфіду індію. За важливістю застосування в приладах спеціального призначення фосфід індію вийшов на третє місце в світі після кремнію і арсеніду галію. Нелегований монокристалічний фосфід індію використовують в якості підкладок для отримання приладів СВЧ-техніки. Основна вимога до такого матеріалу – низька концентрація домішок, що погіршують параметри приладів і низька щільність дислокацій. На підкладках з монокристалів напівізолюючого фосфіду індію з високим питомим опором ($\rho > 10^7$ Ом*см) створюються польові транзистори. Але основне застосування монокристалічний фосфід індію знайшов в оптоелектроніці для виготовлення випромінювачів і приймачів випромінювання, що працюють в діапазоні довжин хвиль 1,0-1,6 мкм [1]. Технології одержання фосфіду індію стали об'єктом дослідження багатьох наукових груп всього світу, що відображено у чисельних публікаціях [2 – 31]. Нижче наведені основні методи одержання полі- та монокристалічного фосфіду індію.

4.1. Технології отримання високочистих полікристалів фосфіду індію

4.1.1. Метод горизонтальної спрямованої кристалізації (ГСК)

Синтез фосфіду індію методом ГСК проводять в автоклаві. У запаяну кварцову ампулу (реактор) поміщають човник з піролітичного нітриду бору (ПНБ) або кварцу з індієм і червоний фосфор. Синтез проводять при температурі розплаву індій–фосфід індію (1070°C) і рівноважному тиску пари фосфору 27,5 атм (температура ділянки ампули, де знаходився фосфор ~ 600°C). Човник з індієм нагрівають зі швидкістю 20–35 град/год, а фосфор – 10 град/год. Одночасно підвищують тиск інертного газу в автоклаві. Низькі швидкості нагріву запобігають вибуху ампули при збільшенні тиску пари фосфору. Після закінчення реакції температуру гарячої зони (зони розплаву індій–фосфід індію) знижують зі швидкістю, що

забезпечує кристалізацію (0,2–0,5 см/год). Через 170 год утворюються злитки фосфіду індію. Концентрація основних носіїв заряду в таких злитках дорівнює $n = (2-5) \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (300 K). Для підвищення продуктивності процесу синтезу фосфіду індію методом ГСК і виключення можливості вибуху герметичних кварцових реакторів їх постачають кварцовим сильфоном, який з'єднаний кварцовим штоком з датчиком тиску в автоклаві. Сигнал датчика надходить в систему, що вирівнює тиск в реакторі і автоклаві (рис. 4.1).

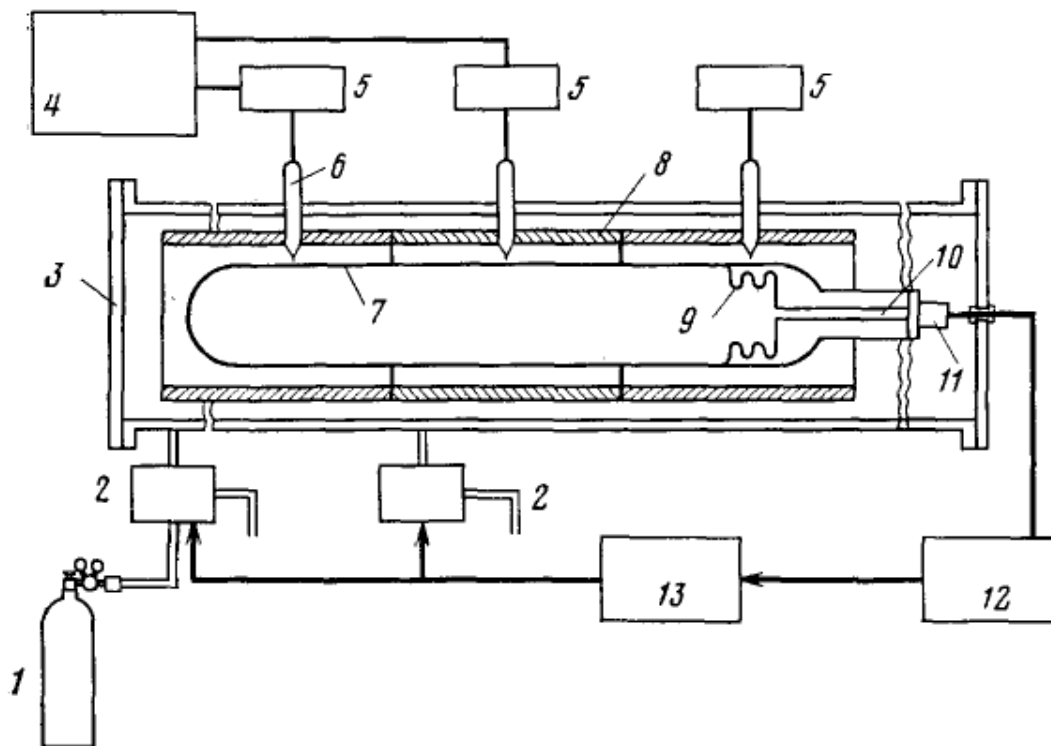


Рис. 4.1. Блок-схема установки високого тиску для синтезу полікристалічних злитків фосфіду індію, забезпеченою системою, що балансує тиск в реакторі і автоклаві: 1 – балон з інертним газом, 2 – вентиль високого тиску, з електроприводом, 3 – автоклав, 4 – потенціометр, 5 – блоки високоточних регуляторів температури, 6 – термопара, 7 – реактор, який містить човник з індієм і червоний фосфор (на схемі не показані), 8 – нагрівач, 9 – кварцовий сильфон, 10 – шток, 11 – датчик високого тиску, 12 – підсилювач, 13 – автоматичний регулятор, що керує роботою вентилів високого тиску

4.1.2. Метод горизонтального зонного плавлення (ГЗП)

Спрямована кристалізація методом ГЗП широко застосовується для отримання полікристалічного фосфіду індію високої чистоти.

Продукт синтезують в автоклаві, в запаяній кварцовій ампулі. Температура розплавленої зони 1100°C, тиск парів фосфору 27,5атм. Ампулу переміщують щодо індуктора зі швидкістю 6 см/год і за 6 год отримують близько 1,3 кг полікристалічного фосфіду індію. Концентрація кремнію в отримуваних у такий спосіб злитках фосфіду індію не перевищує 1×10^{16} атом/см³. Головне джерело кремнію в продукті – домішки у вихідному індії.

При підвищенні температури розплавленої зони з 1050 до 1180°C концентрація основних носіїв заряду збільшується приблизно на два порядки, що пов'язано з ростом концентрації кремнію. Для підвищення чистоти одержуваних полікристалів вихідний індій попередньо прожарюють в вакуумі (3 ч) при 450–950°C. Температурні умови попередньої вакуумної обробки вихідного індію надають найбільш помітний вплив на чистоту синтезованого фосфіду індію. При збільшенні температури прожарювання індію з 700 до 800°C в одержуваних полікристалах фосфіду індію різко збільшується концентрація, як основних носіїв заряду, так і кремнію.

4.1.3. Метод кристалізації розплаву нестехіометричного складу в градієнті температури

Цей метод синтезу фосфіду індію, званий, «синтез з дифузії» через розплав використовують, в основному, японські фірми. Однак останнім часом він зацікавив і західноєвропейських дослідників. Основні переваги – простота обладнання, що не потребує застосування автоклавних установок, і висока, в порівнянні з методами ГСК і ГЗП, чистота одержуваного матеріалу, обумовлена проведенням синтезу при низьких температурах (850-910 °C).

Таким методом фосфід індію синтезують в запаяній кварцовій ампулі, що розташована у двухзонній пічі. Синтез проводять при 850°C та тиску парів фосфору 0,8атм. По висоті розплаву металу створюють градієнт температури, що є необхідним для кристалізації фосфіду індію з насиченого розчину. За таких умов синтез триває близько 10 діб.

4.1.4. Синтез фосфіду індію в квазігерметичних реакторах

Найбільш продуктивним методом отримання полікристалічного фосфіду індію є синтез в квазігерметичних реакторах, в автоклавній установці. На рис. 4.2 приведена схема апарату для синтезу полікристалічних злитків фосфіду індію. Для з'єднання окремих частин реактора – кварцової, що містить червоний фосфор і графітової, що містить кварцовий тигель з індієм, застосовують гідравлічний затвор.

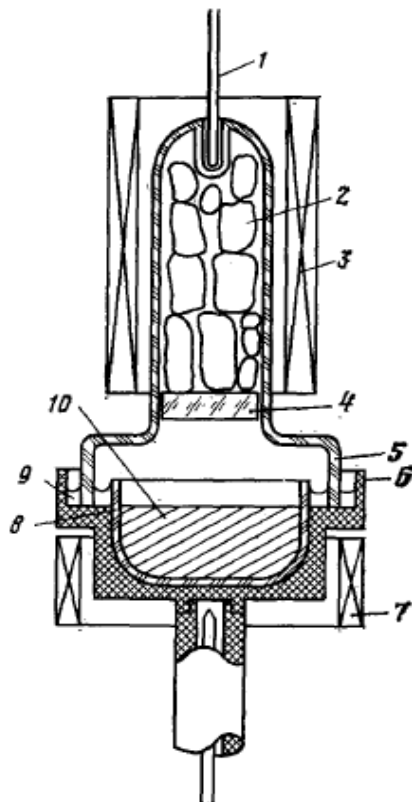


Рис. 4.2. Схема квазігерметичного апарату для синтезу фосфіду індію шляхом взаємодії пара фосфору з розплавом індію: 1 – термопара, 2 – фосфор, 3 – електронагрівач опору, 4 – кварцова пластина, 5 – кварцовий реактор, 6 – графітова підставка, 7 – нагрівач тигля, 8 – кварцовий тигель, 9 – канал гідравлічного затвора, заповнений індієм, 10 – розплав індію

У тигель поміщують наважку індію (від одного до декількох кілограмів). У кварцову частину реактора поміщують відповідну стехіометричну кількість червоного фосфору плюс надлишок, розрахований на заповнення вільного об'єму реактора і втрати через

гідрозатвор (кілька відсотків від загальної кількості). Камеру високого заповнюють інертним газом під таким тиском, щоб після включення нагрівачів робочий тиск в ній складав 60–70 атм. Потім червоний фосфор нагрівають до температури, що забезпечує створення в реакторі тиску парів фосфору, що перевищує рівноважний тиск їх над розплавом з'єднання стехіометричного складу (25 атм), а тигель з розплавом індію нагрівають до 1060°C і дають витримку часу, для повного протікання синтезу. Повільно знижуючи температуру розплаву в тиглі, отримують полікристалічний злиток з'єднання.

4.1.5. Сполучений процес

Для підвищення чистоти полі- та монокристалів фосфіду індію застосовують сполучений процес: синтез проводять безпосередньо в пристрої для вирощування монокристалів фосфіду індію: пари фосфору подають у розплав індію, що знаходиться під шаром розплавленого борного ангідриду (рис. 4.3). Синтез проводять при температурі розплаву індій-фосфід індію (1100 ° C) протягом 1,5 год.

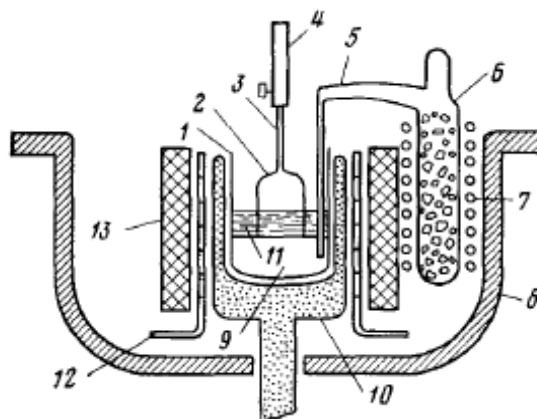


Рис. 4.3. Схема теплового вузла установки високого тиску для отримання кристалів фосфіду індію поєднаним процесом (синтез з подальшим вирощуванням кристала): 1 – тигель, 2 – кристал, 3 – запал, 4 – затравкодержач, 5 – трубка для подачі парів фосфору з резервуару, 6, 7 –дротяний електронагрівач, 8 – корпус автоклава, 9 – розплав, 10 – графітова підставка, 11 – шар флюсу (B_2O_3), 12 – графітовий електронагрівач, 13 –теповідбивний екран

Підводячи підсумок розгляду методів синтезу полікристалічного фосфіду індію, можна зробити наступні висновки:

1. Для отримання слабологованих монокристалів з концентрацією носіїв заряду менше 10^{17}см^{-3} найбільш придатний метод горизонтальної зонної плавки. При освоєнні систем, що регулюють тиск в герметичному реакторі і тиск газу в автоклаві, такий метод буде відповідати всім вимогам екологічної чистоти і техніки безпеки.

2. Матеріал, призначений для вирощування сильнолегованих монокристалів фосфіду індію, найкраще синтезувати в квазігерметичному реакторі. Цей метод відрізняється великою продуктивністю і низькою собівартістю кінцевого продукту.

3. Як шихти для рідиннофазної епітаксії шарів фосфіду індію і твердих розчинів на його основі потрібна відносно невелика кількість високочистого полікристалічного фосфіду індію. Такий матеріал може бути отриманий із застосуванням різних варіантів спрямованої кристалізації розплавів індій– фосфор нестехіометричного складу. Проведення кристалізаційного процесу при температурах не вище 900°C забезпечує мінімальне забруднення кінцевого продукту за рахунок взаємодії розплаву з матеріалом контейнера.

4.2. Вирощування монокристалів фосфіду індію методом рідинної герметизації розплаву

4.2.1. Апаратура і режими вирощування монокристалів фосфіду індію без двійників

Одним з найбільш поширених варіантів методу Чохральського є, так званий, метод рідинної герметизації розплаву флюсом (РГР), широко використовуваний для вирощування монокристалів напівпровідникових з'єднань. Монокристали фосфіду індію вирощують методом РГР в автоклавних установках з використанням резистивного або високочастотного нагріву. Процес проводять в атмосфері інертного газу (азоту або аргону) під тиском 30–60 атм. В якості флюсу застосовують борний ангідрид.

Головною технологічною складністю вирощування монокристалів фосфіду індію методом ПГР є двійникування кристалів на початковій стадії росту.

При проведенні процесу в кристалографічному напрямку (111), для запобігання двійникування кристал розрощують від затравки до постійного діаметра під кутом $\leq 19^{\circ}68'$ щодо осі росту. Такий режим розрощування перешкоджає двійникуванню по площинах (111), розташованих під кутом $70^{\circ}32'$ до напрямку вирощування.

При вирощуванні монокристалів фосфіду індію у кристалографічному напрямку $\langle 100 \rangle$ імовірність двійникування суттєво знижується, якщо розрощувати кристал від затравки до постійного діаметру без вертикального переміщення затравки (кут розрощування відносно осі росту дорівнює 90°).

В процесі вирощування двійники в кристалі можуть виникати через попадання на фронт кристалізації сторонніх включень (оксидів, бульбашок газів і ін.), що знаходяться на поверхні розплаву фосфіду індію. Особливу підготовку флюсу для отримання чистого (без бульбашок) розплаву проводять в платиновому тиглі при 1000°C у вакуумі протягом 24 год. Борний ангідрид зберігають в кварцовій ампулі в вакуумі. Залишкові бульбашки видаляються з флюсу обертанням затравки з підвищеною (більше 20 об/хв) швидкістю.

При термічному розкладанні монокристалу фосфіду індію після його виходу з-під шару флюсу, вільний індій стікає по кристалу і може потрапити на фронт кристалізації. Тому, щоб запобігти розкладанню поверхні монокристалу фосфіду індію, необхідно, щоб після виходу з-під шару флюсу він був покритий тонкою плівкою. Для реалізації цієї умови потрібно підтримувати на поверхні флюсу температуру $\sim 550^{\circ}\text{C}$.

Імовірність двійникування монокристалів фосфіду індію зменшується при зниженні термопружних напруг, що виникають в процесі росту, а також при легуванні фосфіду індію домішками — цинком і сіркою.

4.2.2. Отримання високочистих нелегованих монокристалів фосфіду індію

В процесі вирощування монокристалів фосфіду індію методом ГРП продукт забруднюється домішками, захопленими межами зерен вихідного полікристалічного матеріалу і домішками, що містяться у флюсі (борному ангідриді). Ще одне джерело забруднення – випаровування домішок з графітових екранів. Так, при використанні екранів, попередньо пропечених в вакуумі при 1300°C, концентрація основних носіїв заряду в фосфід індію знизилася приблизно в два рази. Кремній – основна фонова домішка, яка істотно змінює характеристики приладів, одержуваних на основі фосфіду індію: концентрація кремнію дорівнює $(6-16) \times 10^{15}$ атом/см³.

Під час вирощування монокристалів в кварцовому тиглі кремній переходить в розплав в результаті реакції між фосфідом індію і оксидом кремнію (IV). Для зниження концентрації кремнію в розплаві і кристалі застосовують тиглі, виготовлені з ПНБ. Інше джерело кремнію – легкоплавке боросилікатне скло, тонкий шар якого утворюється на стінках кварцового тигля. Внаслідок ослаблення в ньому хімічного зв'язку кремнію з киснем, перехід кремнію в розплав фосфіду індію полегшується. Виявлено підвищення концентрації кремнію у флюсі (борному ангідриді) після вирощування кристалів фосфіду індію в кварцовому тиглі. У флюсі, що знаходиться в центрі тигля, концентрація кремнію зросла в 62 рази в порівнянні з його вмістом у вихідному борному ангідриді, а у стінки кварцового тигля – в 2200 разів. У той же час, при використанні тиглів з ПНБ вміст кремнію у флюсі після вирощування кристалів фосфіду індію не змінився. Цей результат підтверджує необхідність застосування тиглів з ПНБ для вирощування кристалів фосфіду індію високої чистоти методом ГРП.

Слід, однак, враховувати, що використання тиглів з ПНБ призводить до помітного забруднення фосфіду індію бором, а в деяких випадках і до появи предвиділень другої фази в процесі росту через взаємодію оксиду бору з ПНБ.

4.2.3. Виробництво легованих монокристалів фосфіду індію

Для отримання монокристалів з електронної та діркової провідності і високою концентрацією основних носіїв заряду, застосовуваних для створення оптоелектронних приладів, фосфід індію легують донорними домішками олова і сірки та акцепторною домішкою цинку. Також проводять легування фосфіду індію телуrom.

Легування фосфіду індію домішками заліза і хрому дозволяє отримувати монокристали з високим питомим опором. Питомий опір (ρ) монокристалів фосфіду індію, легованих хромом не перевищує 5×10^3 Ом·см, тоді як при легуванні залізом матеріал набуває $\rho > 10^7$ Ом·см. Тому зазвичай для отримання напівізолюючого фосфіду індію застосовують залізо. Монокристали напівізолюючого фосфіду індію вирощують методом РГР в кристалографічних напрямках $\langle 111 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$. Вихідним матеріалом служить фосфід індію максимального ступеня чистоти. На рис. 4.4 представлена залежність питомого опору фосфіду індію від частки закристалізованого розплаву при різних концентраціях заліза в ньому.

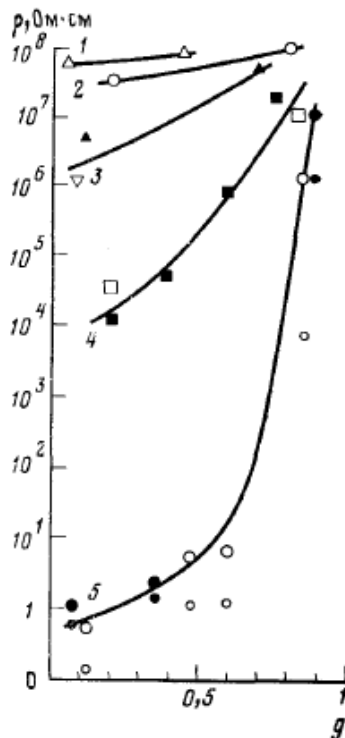


Рис.4.4. Розподіл питомого опору по довжині монокристалу полу ізолюючого фосфіду індію, легованого домішкою заліза (мас.% в розплаві): 1 – 0,15, 2 – 0,04; 3 – 0,02; 4 – 0,01; 5 – 0,005

Очевидно, що для отримання кристалів з $\rho > 10^7$ Омхсм по всій довжині необхідно вводити в розплав 0,02–0,04 мас.% заліза. При збільшенні концентрації заліза в розплаві до 0,1 мас.% отримання монокристалів ускладнюється двійникованням через неметалі включення на поверхні розплаву. Для забезпечення термостабільності матеріалу при відпалі після іонної імплантації необхідно знизити концентрацію заліза до 0,022 мас.%.

4.2.4. Отримання мало- і бездислокаційних монокристалів фосфіду індію

Для отримання мало- і бездислокаційних монокристалів напівпровідників термопружні напружки $\tau_{\text{тп}}$, що виникають в кристалі в процесі росту і охолодження, не повинні перевищувати критичних напружень утворення дислокацій $\tau_{\text{кр}}$. Знизити величини $\tau_{\text{тп}}$ і отримати мінімальну щільність дислокацій в монокристалах фосфіду індію можна при вирощуванні в температурних умовах, що забезпечують мінімальні осьові і радіальні градієнти температури.

Бездислокаційні нелеговані монокристали фосфіду індію діаметром не більше 15 мм вдається отримувати за допомогою вирощування на затравки тонкої «шийки». Цей прийом дозволяє отримувати бездислокаційні монокристали з запалів з щільністю дислокацій $1 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$. Після анігіляції дислокацій в «шийці» нові дислокації виникають в кристалі при перевищенні критичного діаметра, який залежить від величини осьового і радіального градієнтів. Малі градієнти температури досягаються збільшенням товщини шару борного ангідриду.

Теоретичний розрахунок показує, що для отримання нелегованих бездислокаційних монокристалів фосфіду індію діаметром 25 мм необхідно зменшити градієнт температури до 20 град/см, а діаметром 50 мм – до 5 град/см. Однак практично неможливо отримати такі градієнти ні за рахунок збільшення товщини шару флюсу, ні іншими шляхами. Тому максимальний діаметр нелегованих бездислокаційних монокристалів фосфіду індію не перевищує 15 мм.

При збільшенні діаметра кристала дислокації генеруються по периферії зливка і розмножуються вглиб кристала. Для зниження щільності дислокацій в кристалах фосфіду індію великого діаметра (понад 40 мм) в процесі росту використовують систему автоматичного регулювання діаметра методом зважування тигля. Напруження в кристалі після вирощування знімають відпалом під високим тиском інертного газу (~ 38 атм). Це сприяє зменшенню щільності дислокацій приблизно в десять разів. Більш перспективне зменшення щільності дислокацій в фосфіді індію – підвищення величини $\tau_{кр}$ за рахунок легування зміцнюючими домішками. Атоми домішок, розмір яких менший за розмір атомів заміщуючих компонентів напівпровідникового з'єднання, сильно знижують щільність дислокацій в монокристалах цих сполук.

У меншій мірі це відноситься до великих атомів. В якості таких домішок застосовують цинк, сірку і германій.

Як показує розрахунок, максимум термopужних напруг, що діють при вирощуванні монокристалів фосфіду індію відповідає 800°C . Різниця в значеннях $\tau_{кр}$ для нелегованого і легovanого цинком (2×10^{18} атом/см³) монокристалів дуже значна. Цей розрахунок добре підтверджує температурний діапазон утворення дислокацій, отриманий з аналізу особливостей дислокаційної структури.

Спроби легування фосфіду індію ізовалентними домішками, що добре проявили себе при легуванні арсеніду галію (сурма, миш'як і ін.) суттєвих результатів не дають.

4.3. Проблеми вирощування кристалів за методом Чохральського

Відомо, що при виготовленні монокристалічних матеріалів A^3B^5 , зокрема за методом Чохральського, має місце сегрегація домішок, яка, в значній мірі, визначає їх розподіл по поперечному перерізу (радіальний розподіл) і довжині зливку. Величина і характер неоднорідності в монокристалі залежить від природи та концентрації домішок (і не тільки легуючих).

Радіальний розподіл концентрації власних носіїв заряду $n(x,y)$ та їх рухливості $\mu(x,y)$ в площині росту зазвичай свідчить про розподіл,

як правило, легуючих домішок. По мірі віддалення від центру поверхні росту концентрація носіїв заряду зростає, а їх рухливість зменшується. Формуванню геометричної та концентраційної однорідності запобігають пружні далекодіючі механічні напруження, тому що в механічно напружених областях зразків спостерігається значне геометричне підсилення механічних напружень в місцях, де спонтанно виникли ті або інші відхилення від періодичності структури (кластери, дислокації, вершини трикутних та інших загострень рельєфів тощо) і, отож, виникають значні відхилення величини внутрішньої енергії системи від середнього. Джерелами цих механічних напружень є також смуги сегрегації, домінуючим механізмом створення яких є дислокації (та їх мультиплікація), що зароджуються на внутрішніх дефектах росту. Ця особливість кристалів не є бажаною, тому багато фізико-технологічних розробок і досліджень направлено на виявлення та усунення цього виду дефектів – того або іншого виду дислокацій кристалічної ґратки.

Вплив дислокацій на механічні та електричні властивості напівпровідників та виготовлених на їх основі приладів є загальновідомим фактом. Лінійні дефекти обумовлюють виникнення центрів розсіювання носіїв заряду при проходженні електричного струму. Більш того, наявність електричних полів може призводити до руху дислокацій при достатньо низьких температурах. Дрейфуюча дислокація при перетині активної області приладу може вивести його з ладу. Особливо чутливі до цього прилади з високим рівнем інтеграції.

У роботі [10] звернено увагу на важливий момент при вирощуванні кристалів за методом Чохральського – ростові дефекти, що проявляються у вигляді ліній сегрегації. Це явище розглянуто на прикладі кристалу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$. Мікрофлуктуації швидкості росту на границі твердої та рідинної фаз та високий коефіцієнт сегрегації Ge в Si призвели до формування смуг сегрегації Ge (смуг росту). Зображення полос сегрегації в зразках наведено на рис. 4.5.

Розподіл Ge в $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ може бути неоднорідним не тільки вздовж, але й впоперек осі росту. При цьому зміна параметру ґратки твердого розчину викликає пружні напруги. Дослідження

взаємозв'язку між композиційною неоднорідністю та пластичною деформацією представляє значний науковий інтерес.

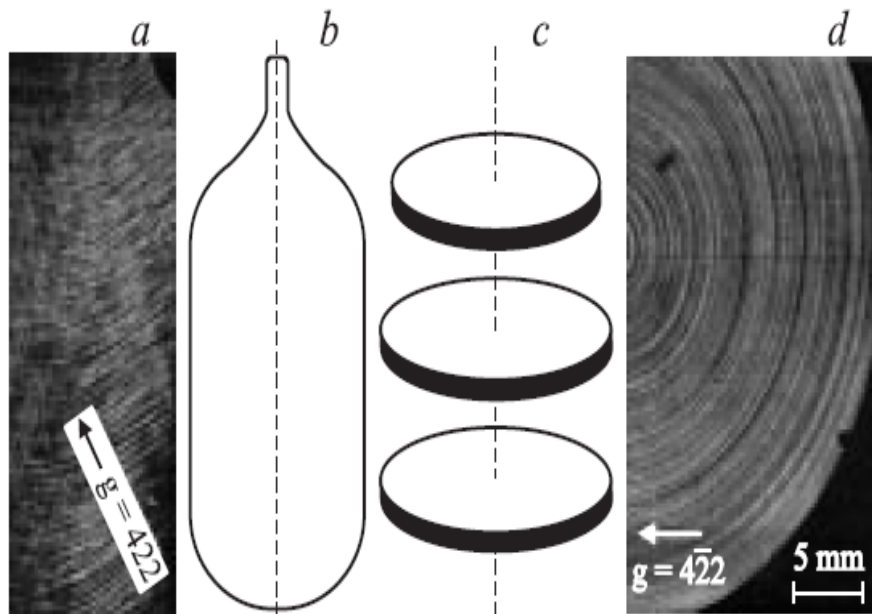


Рис. 4.5. Рентгенівська топограма зразка кристалу $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$: а) паралельно осі росту, d - перпендикулярно осі росту, та схематичне зображення (b, c), [10]

На рис. 4.6 представлено рентгенівські топограми цих зразків. Однорідний розподіл контрасту справа на топограмі відповідає області, що прилягає до краю пластини. В цій частині знімку можна бачити слабке зображення дислокацій 1, що розповсюджуються від краю до центру пластини. Іншими дефектами структури є: смуги сегрегації германію 2, джерела дислокацій, що розташовані в смугах сегрегації Ge 3, дислокації 4. Цифрою 5 позначено скупчення дислокацій, щільність якого перевищує $10^4 - 10^5 \text{ см}^{-2}$.

По мірі того, як злиток охолоджується, відбувається ріст пружних напруг, і здвигові компоненти залишкових пружних напруг невідповідності можуть викликати пластичну деформацію. В полі термопружних напруг розмноження дислокацій до щільності $>10^5 \text{ см}^{-2}$ може відбуватися за механізмом Франка–Ріда [11].

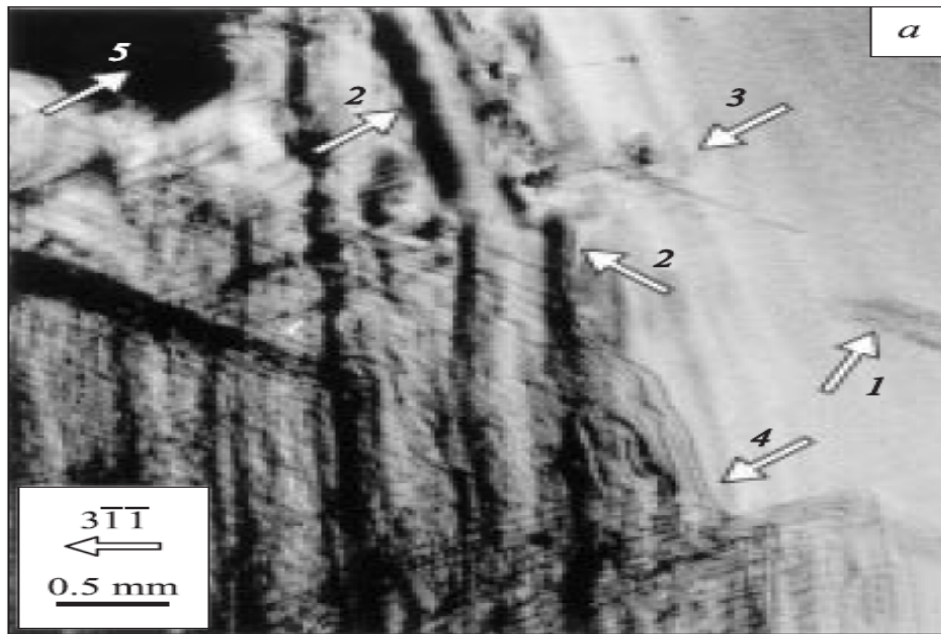


Рис. 4.6. Топограми, отримані у поліхроматичному синхронному опромінюванні від зразка $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, [11]

Крім того, зародження дислокацій на сегрегаціях може бути викликано далекодіючими полями напруг смуг ковзання дислокацій, що розповсюджуються від джерел на бокових поверхнях злитку. При концентраціях $> 4 \text{ at.}\%$ Ge може випаровуватися з розплаву та осідати на боковій поверхні злитку, що призводить до формування смуг ковзання.

Розтягнутий стан при поверхневої частини гарячого злитку полегшує масове зародження вакансій, які дифундують в його центральні області, забезпечуючи йому тим самим часткову релаксацію стискуючих напруг. Назустріч потоку вакансій (по вакантним вузлам ґратки) йде потік домішкових атомів германію. Оскільки атомний об'єм германію суттєво перевищує атомний об'єм кремнію, насичення приповерхневих областей злитку атомами германію призводить до часткової релаксації розтягуючи напруг. У результаті нерівномірний розподіл атомів Ge вздовж радіусу циліндру призводить до ефективного зниження пружної енергії злитку. Кінетика такого перерозподілу залежить від величини потоку вакансій – чим він більший, тим інтенсивніше йде процес дифузії германію.

Таким чином, композиційна неоднорідність, що проявляється у вигляді суттєвих коливань концентрації германію в смугах сегрегації, викликає появу дислокацій ґратки. Зниження рівня термopужних напруг послаблює активність джерел дислокацій та знижує однорідність розподілу германію в об'ємі кристалу. Нижче будуть приведені дослідження сегрегаційної неоднорідності домішки в кристалах фосфіду індію, що є дуже важливим моментом при виготовленні поруватих структур на його основі, тому що може суттєво впливати на конфігурацію поруватої поверхні. Очевидним постає той факт, що композиційна неоднорідність розподілу компонентів є загальною проблемою всіх кристалів, що були вирощені за методом Чохральського.

У роботі [30] запропоновано п'ять чітких механізмів утворення дислокацій в кристалах, вирощених з розплаву:

- 1) розповсюдження дислокацій із затравки в кристал;
- 2) розпад скупчень вакансій;
- 3) деформації зсуву, що обумовлені зміною параметру ґратки із-за різких змін складу;
- 4) деформації зсуву, обумовлені тепловими ефектами чи зовнішніми механічними впливами;
- 5) дендритний ріст.

Взагалі кажучи, метод Чохральського – це основний метод для отримання монокристалів [14 - 27]. Суть його полягає у витягуванні кристалу з розплаву, що знаходиться у тиглі. Для забезпечення рівномірності подачі теплоти та осьової симетрії кристал, а у ряді випадків, кристал та тигель обертають за допомогою спеціального приводу (рис. 4.7).

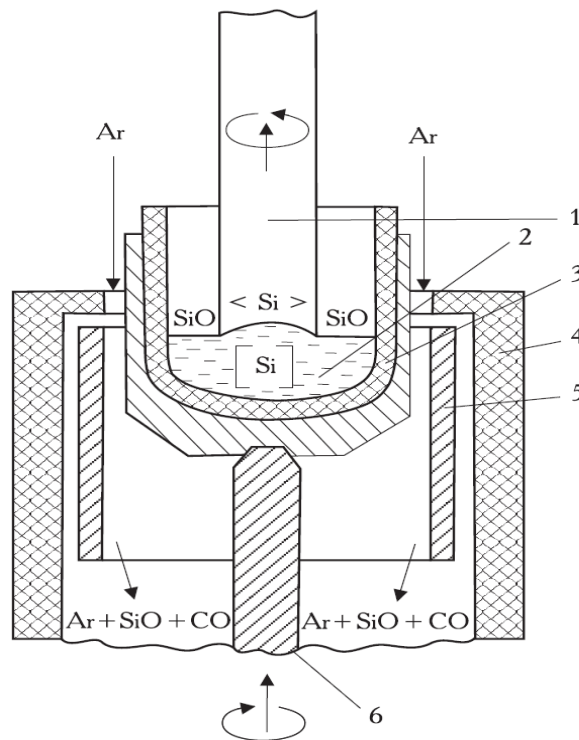


Рис. 4.7. Схема установки для вирощування кристалів за методом Чохральського: 1 – монокристал, 2 - розплав, 3 – тигель, 4 – теплова ізоляція, 5 – нагрівач, 6 – обертаючий вал [28]

Смуриста неоднорідність в кристалах – основна проблема методу вирощування за Чохральським [29 – 31]. Смуристість викликається коливаннями температури на фронті кристалізації [16 – 18]. Для усунення цього виду дефекту в технологічній літературі розглядаються різноманітні засоби, що включають в себе умови мікрогравітації [19 – 24]. У той самий час, існує множина причин конвективної нестійкості з різними амплітудно-частотними характеристиками і, у відповідності з цим, множина можливостей управління ними, які можуть бути альтернативними умовами мікрогравітації [15, 16], що включають:

- теплоізоляція поверхні розплаву,
- симетризація течії/поля температур,
- зміна в часі потужності нагрівача,
- зниження рівня розплаву (подвійний тигель),
- штучні вібрації затравки,
- зниження швидкості обертання тиглю.

Зміна критичних параметрів від висоти розплаву і наявності межі між різними механізмами теплової гравітаційної конвекції

вказують на необхідність прилаштування управляючих дій к зміні рівня розплаву в процесі росту.

Альтернативою методу Чохральського можуть бути представлені методи безтігельної зонної плавки та методом Бріджмена без торкання стінки ампули. В роботах [17 – 24] представлено застосування цих методів в умовах мікрогравітації. Однак, як і у випадку використання методу Чохральського, спостерігається шарова неоднорідність, а також домішкова неоднорідність як по довжині злитку, так й по діаметру. Кристали «записують» у вигляді картини шарових неоднорідностей дії зовнішніх сил на розплав. Цей ефект концентраційної неоднорідності являється аналогом добре відомого явища температурної неоднорідності в розплаві, який проявляється в тому, що в потоках існують температурні неоднорідності і, відповідно, градієнти температури не тільки вздовж, а й в поперек напрямку росту кристалу [14 – 18]. На рис. 4.8. представлена схема, що відображає відповідність ефектів концентраційної та температурної неоднорідностей в розплаві напівпровідників в залежності від інтенсивності конвекції, що характеризується числом Релея [14 – 19].

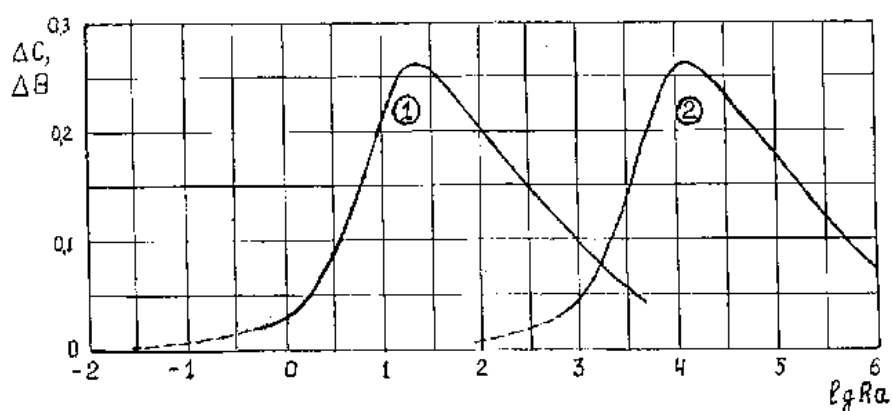


Рис. 4.8. Схема відповідності концентраційної та температурної неоднорідностей в розплаві [18]

Досконалість конструкцій пристроїв для вирощування монокристалів, якість та точність виготовлення як окремих вузлів, так і пристроїв в цілому визначають якість монокристалів. Однак, до сьогодні при розробці пристроїв та умов вирощування увага головним чином звертається на оптимізацію температурних, теплових умов

процесу вирощування без урахування наслідків появи концентраційного розшарювання [15, 16 – 18, 19 – 21].

Відомо, що причиною появи шарової неоднорідності є нестабільний стан процесу росту монокристалу, коли температура та/або склад розплаву біля фронту кристалізації безперервно змінюються. Це відбувається за рахунок того факту, що гідродинамічні потоки та тепломасоперенос в розплаві не є незмінними. Ця непостійність виникає як із-за складної взаємодії гравітаційної, капілярної, та примусової видів конвекції, так і із-за апаратурних недоліків пристроїв.

Щоб виключити або значно зменшити мікронеоднорідність, обумовлену обертанням монокристалу, при створенні пристроїв для вирощування та при їх експлуатації необхідно виконувати вимоги по припустимих межах відхилю загальної прокольної вісі пристрою та монокристалу від місцевої вертикалі. Це потребує відповідних гідродинамічних розрахунків, експериментальних досліджень та конструкторських розробок, що в результаті дозволить підвищити якість кристалів [15 – 21].

4.4. Дослідження концентраційної нерівномірності розподілу компонентів у фосфіді індію

Отримання кристалів з регульованими електрофізичними властивостями (такими, як тип провідності, питомий опір, концентрація і рухливість носіїв заряду тощо) необхідно для виробництва на їх основі оптоелектронних пристроїв. Для реалізації цього завдання використовують процеси легування електрично активними домішками. Основними легуючими домішками при отриманні монокристалів фосфиду індію р-типу є Zn і Cd, а в разі отримання кристалів n-типу - Si, Ge, Sn, S, Se, Te. Легування донорними домішками до високих концентрацій супроводжується появою мікродофектів, однак призводить до зниження щільності дислокацій в них. Основну роль в утворенні мікродофектів відіграють власні точкові дофекти. При високих рівнях легування на появу мікродофектів впливає розпад пересиченого твердого розчину легуючих домішок. Основними технологічними проблемами при вирощуванні кристалів фосфиду індію є схильність до двійникування,

формування дислокаційних кластерів і сегрегаційні явища, обумовлені високим вмістом домішки в поліізольюючих кристалах. Концентрація домішок, що є функцією швидкості росту кристалу, має періодичність і викликає смугасту неоднорідність. Це частково пояснюється тим, що швидкість росту кристалу на мікроскопічному рівні не однакова, а циклічна. Виявлення смуг росту кристалу (ліній сегрегації домішки) є важливим технологічним завданням, метою якого є отримання кристалів з найменшою концентрацією дефектів і рівномірний розподіл їх по поверхні й об'єму злитка. Серед методів спостереження мікродефектів слід зазначити метод виборчого хімічного травлення, метод фотоупругості, рентгенівський структурний аналіз, рентгенівська дифракційна топографія, електронна мікроскопія.

Оскільки пряме спостереження дефектів, пов'язаних з неоднорідністю розподілу домішки сильно ускладнено, найбільш розповсюджений метод їх виявлення - це селективне травлення пластин у розчині плавикової кислоти при температурі 200°C.

Для експерименту використовувалися монокристалічні зразки InP n-типу з орієнтацією поверхні (111), леговані сіркою ($2,3 \times 10^{18} \text{см}^{-3}$). Настільки велика концентрація домішки вибрана не випадково. Як вже було зазначено, легування донорними домішками до високих концентрацій приводить до зниження щільності дислокацій, але одночасно супроводжується появою мікродефектів. До того ж, концентрація домішки в кристалі має суттєвий вплив на електрофізичні властивості кристалу. Нами було зроблено припущення, що висока концентрація домішки дозволить більш ретельно простежити смуги сегрегації в експериментальному кристалі. Досліджувані зразки фосфіду індію були вирощені за методом Чохральського з рідинною герметизацією розплаву. Пластини були вирізані перпендикулярно осі росту і відполіровані з обох сторін.

Для виявлення структурної неоднорідності використовувався метод виборчого електрохімічного травлення. Перед експериментом зразки очищалися в етанолі та дистильованій воді. Електролітом служив розчин плавикової кислоти, води і етилового спирту у відношенні 1:2:1. Травники на основі HF мають меншу швидкість травлення, ніж травники, що містять соляну кислоту, але дозволяють

контролювати різні види дефектів. Також вибір зазначеного травника обумовлено тим, що процес травлення проводиться при кімнатній температурі. Це в свою чергу дозволяє вважати, що в процесі дослідження не вносяться додаткові порушення в кристалічну ґратку матеріалу і щільність дефектів у ньому не змінюється. Катодом служить платина. Щільність струму 50 mA/cm^2 , час травлення - від 5 до 15 хвилин. Експеримент проводився при кімнатній температурі у темряві. Після травлення поверхню зразків очищали етиловим спиртом і дистильованою водою. Морфологія отриманих пористих структур досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-6490.

Метод селективного хімічного травлення полягає в тому, що кристал занурюється в рідкий хімічний реагент. При цьому в місцях виходу дефектів на поверхню з'являються невеликі ямки травлення. Селективне травлення дозволяє безпосередньо визначати щільність дефектів у матеріалі, їх розподіл. На відміну від інших методів спостереження дефектів кристалічної ґратки, метод селективного травлення не вносить додаткових збурень у досліджуваний кристал.

Після електрохімічного травлення на поверхні зразків з'явилися концентричні кільця - темні і світлі смуги, які видно неозброєним поглядом (рис. 4.9).

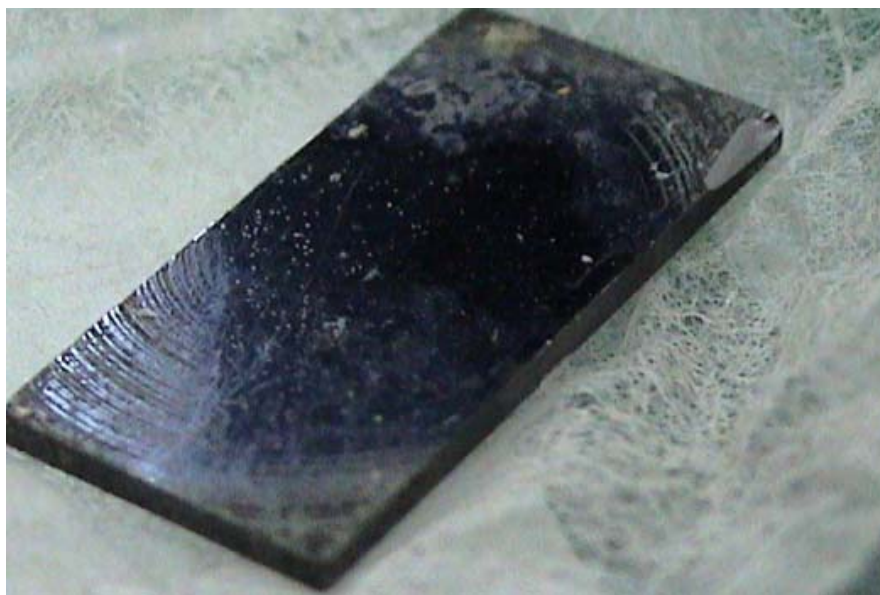


Рис. 4.9. Смуги, що з'явилися на поверхні кристалу InP (111) n-типу після селективного травлення в розчині $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ (1:2:1), $j = 50 \text{ mA/cm}^2$, $t = 10 \text{ хв}$

За допомогою SEM вдалося встановити, що темні смуги – це місця більш щільного скупчення пор – ямок травлення (рис. 4.10). Травлення відбувалося локально саме в областях дефектів структури кристала.

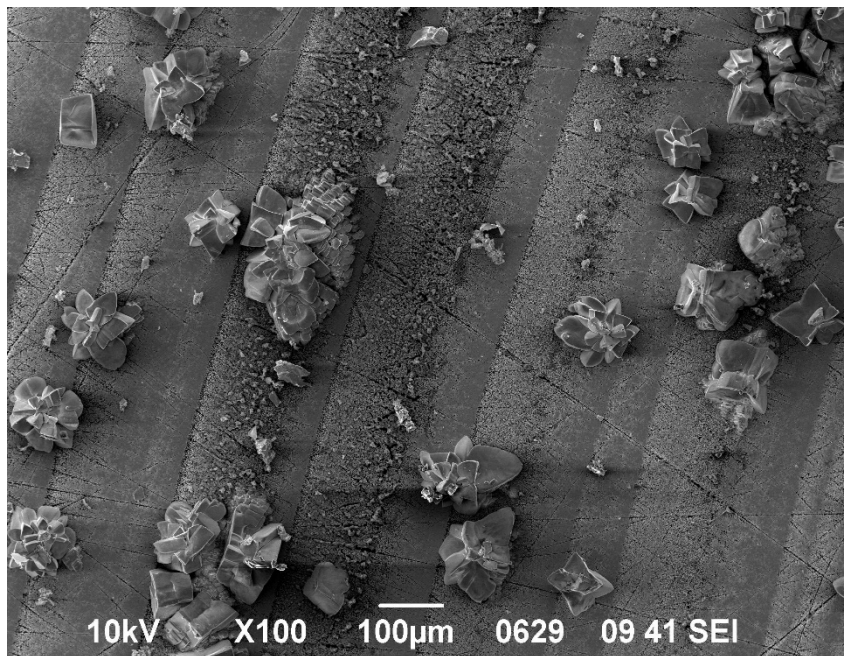


Рис. 4.10. Зображення поруватої поверхні InP

Ширина кожної смуги становить приблизно 100 мкм. Темні кільця мають чіткі зовнішні межі, тоді як границі, спрямовані всередину кристалу більш розмиті (рис. 4.11). Смуриста неоднорідність розподілу компонентів – дуже поширене явище при вирощуванні монокристалів. Крім того, можна спостерігати збільшення концентрації входних отворів пор у напрямку від центру до периферії кристалу. Поняття «смуристість» відображає картину в поздовжньому перетині кристалу – насправді відповідні області простягаються у двох вимірах паралельно в залежності від способу вирощування, флуктуації температури або процесів переносу, пов'язаних з концентрацією розчинених компонентів перед фронтом росту, з пониженням температури плавлення і т.д. [31–41]. Слід зазначити що, смуристість не завжди легко спостерігати і тому її можна не помітити. Метод електрохімічного травлення дозволив виявити подібні композиційні неоднорідності структури кристалу.

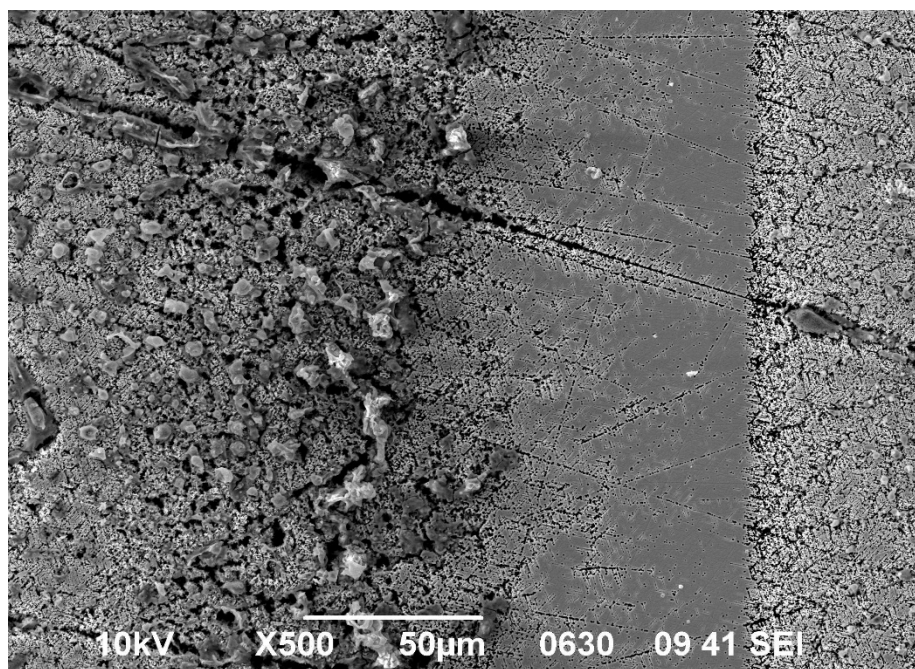


Рис. 4.11. Границі розділу темних і світлих смуг на поверхні протравленого кристалу фосфіду індію

Формуванню суцільної межі зрощування можуть перешкоджати пружні далекодійні напруги. Джерелами цих напруг є області композиційної та структурної неоднорідності – смуги сегрегації домішки і скупчення дефектів кристалічної структури [34]. Мікрофлуктуації швидкості росту на межі твердої та рідкої фаз призводять до формування смуг сегрегації сірки (смуг росту). Більш щільне скупчення пор у центральних лініях сегрегації по відношенню до периферійних свідчить про збільшення концентрації сірки у напрямку від центру до периферії кристалу фосфіду індію. Крім того, розподіл сірки в кристалах InP може бути неоднорідним не тільки вздовж, але і поперек осі росту. При цьому зміна параметра ґратки твердого розчину викликає пружні напруги [35].

Найбільший вплив на утворення смуг росту мають флуктуації температури в зоні кристалізації. Флуктуації температури можуть бути різними. Якщо температурне поле асиметрично, мікроскопічна швидкість росту кристалу буде відрізнятися по перетину тигля. Температурні флуктуації з'являються також внаслідок конвекції в

ампулі. На цю конвекцію в значній мірі впливає температурний градієнт у зоні кристалізації.

Для забезпечення більш рівномірного розподілу температури і домішок по об'єму розплаву кристал і тигель з розплавом обертають, причому в протилежних напрямках. Тим не менш, уздовж фронту кристалізації завжди залишається нерухома область розплаву змінної товщини, в якій транспорт компонентів розплаву (наприклад, домішок) здійснюється повільно виключно за рахунок дифузії. Це обумовлює нерівномірність розподілу компонентів розплаву по діаметру злитку. Ширина кожної смуги складає в середньому 100 мкм, відстань між смугами від 50 до 70 мкм. Поруватість на ділянках скупчення пор досягає 60%, тоді як на проміжних - менше 1% (рис. 4.12).

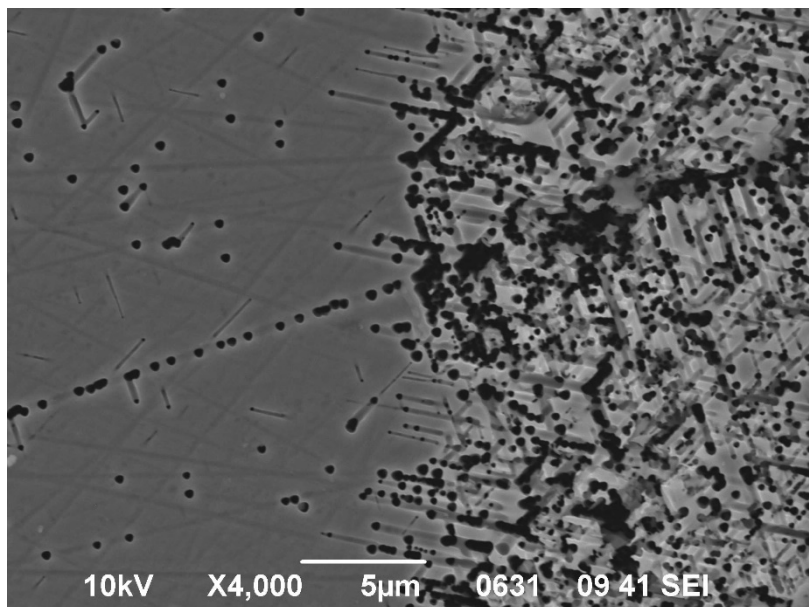


Рис. 4.12. Мікроскопічне зображення, що демонструє неоднорідність розподілу пор по поверхні кристалу InP, обумовлене концентраційною неоднорідністю розподілу компонентів кристалу

Ямки розташовуються строго паралельно смугам флуктуації складу, з чого зрозуміла причина їх виникнення. Ряди виявляються парами, що пов'язано зі смугастим складом сплаву, який формується при зростанні злитка. Вони з'являються тільки вздовж деяких смуг. Це обумовлено тим, що даний вид дефектів утворюється лише тоді,

коли градієнт концентрації досягає критичного значення, пов'язаного з пружною напругою, необхідною для утворення лінії сегрегації.

Смуги сегрегації можуть мати фрагментарну структуру, і ця фрагментарність посилюється зі збільшенням вмісту домішки (в даному випадку сірки). Зокрема, можна припустити, що розподіл контрасту смуг сегрегації обумовлено концентрацією сірки. У такому випадку, кожен фрагмент являє собою область підвищеної концентрації сірки.

Така область може розглядатися як включення, що має власну деформацію, зумовлену невідповідністю параметрів кристалічної ґратки і коефіцієнтів теплового розширення сегрегації і навколишнього матеріалу. По мірі охолодження злитка відбувається зростання пружних напруг такого включення, і компоненти залишкових пружних напруг невідповідності можуть викликати пластичну деформацію.

Збільшення концентрації сірки у напрямку від центру до периферії кристалів можна пояснити тим фактом, що по мірі охолодження злитка, в ньому формується неоднорідне поле термопружних напруг.

4.5. Електронна структура та анізотропія фосфіду індію

Властивості напівпровідникових та металевих матеріалів можна дослідити, розглянувши електронну структуру цих матеріалів [42–50]. Із зонної моделі прямо впливає картина атомних рівнів енергії. Коли мова йде про напівпровідники, обговорюються два типи зарядів – дірки та електрони. У результаті струм в напівпровідниках складається з двох компонентів:

- рухливих дірок у валентній зоні;
- рухливих електронів у зоні провідності.

Електрони можуть бути збуджені у зоні провідності електрично, термічно або оптично. Однак є ще один метод для генерації носіїв заряду в напівпровідниках – легування кристалів. Легування постає у додаванні різних хімічних елементів у напівпровідник. Найпростішим випадком є введення елементів п'ятої групи (донорів) або третьої групи (акцепторів).

Нелеговані напівпровідники відомі як власні, а леговані – домішкові. Леговані напівпровідники, у яких домінуючими носіями заряду є електрони, називають *n*-типу, якщо носієм заряду є дірка – *p*-типу. Для *n*-типу рівень Фермі лежить трохи нижче зони провідності, для *p*-типу – трохи вище валентної зони. В залежності від рівня легування напівпровідників рівень Фермі може бути розташованим в забороненій зоні, або у валентній чи зоні провідності. Крім того, під час травлення кристалу рівень Фермі залежить від виду електроліту, він змінюється при прикладенні зовнішнього потенціалу.

Для отримання кристалів з регульованими електрофізичними властивостями застосовують легування фосфіду індію електрично активними домішками. S, Se, Te, Si, Ge, Sn застосовують для отримання монокристалів *n*-типу, Zn и Cd – відповідно *p*-типу. Фосфід індію кристалізується у ґратці типу сфалериту (рис.4.13).

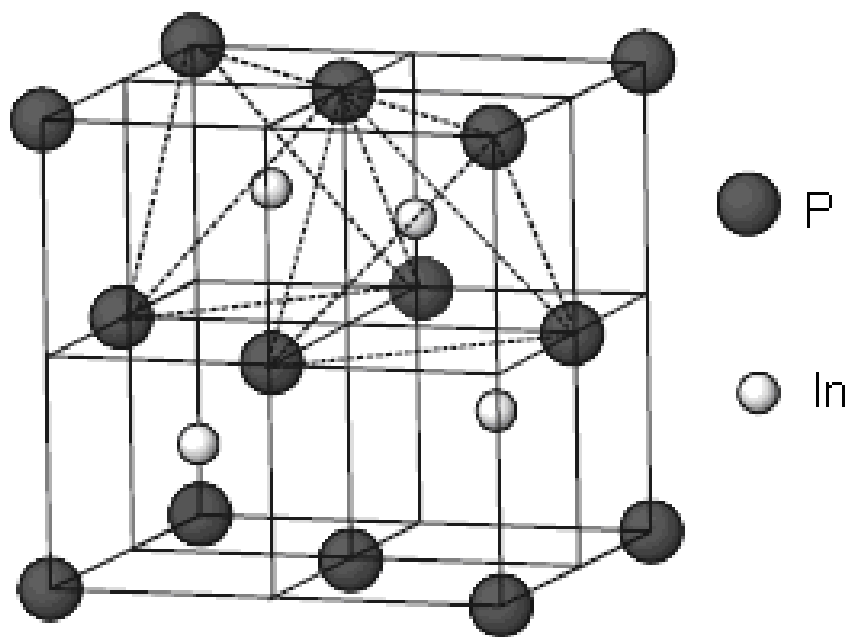


Рис. 4.13. Ґратка фосфіду індію

Структура типу сфалериту відноситься до гексатетраедричного класу кубічної сингонії. У фосфіді індію атоми фосфору займають вузли ГЦК-комірки, а атоми індію – центри чотирьох октантів. Таку структуру можна описати як дві ГЦК-ґратки, що зміщені одна відносно другої на чверть діагоналі кубічної ґратки. Атоми фосфору

та індію знаходяться у взаємозамішуваних положеннях та утворюють дві правильні системи точок, кожна має кратність 4. У структурі сфалериту ряд кристалографічних площин є полярним. Поверхні А (Іn) та В (Р) характеризуються відмінними поверхневими хімічними зв'язками. Це все зумовлює анізотропію властивостей кристалу фосфіду індію.

Фосфід індію (ІnР) має великі перспективи широкого промислового виробництва. На основі фосфіду індію створюються польові транзистори і інші НВЧ прилади. Монокристалічні пластини ІnР використовуються в якості підкладок для вирощування різних гетероструктур, на основі яких створюються ефективні джерела випромінювання (інжекційні лазери, світлодіоди) і швидкодіючі фотоприймачі для систем волоконно-оптичних ліній зв'язку. Фосфід індію перспективний для розробки надшвидких інтегральних схем. На сьогоднішній день ІnР є найбільш вірогідним матеріалом для масового виробництва ІС.

4.6. Низьковимірні структури на поверхні фосфіду індію, сформовані методом електрохімічного травлення

4.6.1. Зразки та техніка експерименту

Низьковимірні напівпровідники є предметом активних досліджень завдяки модифікованим оптичним й електричним властивостям, обумовленими квантово-розмірними ефектами, що мають місце в нанорозмірних структурах [51–62]. Одержання одновимірних наноструктур відкриває можливості створення нового класу електронних, оптичних і механічних наноприладів. Площа поруватих напівпровідників в мільйони разів більша за площу монокристалічних аналогів. Ця унікальна властивість дозволяє розглядати поруваті кристали у якості матеріалу для створення на їх основі сенсорів та сонячних батарей. Ще один перспективний напрям – отримання надграток – твердотільних матеріалів із періодичною зміною шарів з різними властивостями вздовж одного напрямку. В області фізики конденсованого стану надгратки стали об'єктом інтенсивного дослідження завдяки ефекту квантового конфайнменту,

що робить їх потенційними кандидатами на використання у різних електронних та оптичних приладах. Мікроскопічні дослідження таких систем є істотним кроком до розуміння їх властивостей на макроскопічному рівні та виготовленню на їх основі мікроелектронних пристроїв та їх компонентів. Найбільших успіхів вчені досягли в триманні низькорозмірних структур на основі кремнію. В наш час технічно найбільш досконалими після кремнію є арсенід галію, фосфід індію, селенід цинку. Особливе місце серед цих напівпровідників займає саме фосфід індію.

Для експерименту нами були використані монокристалічні зразки блочного InP, вирощеного за методом Чохральського з кристалографічною орієнтацією (111), (100) та концентрацією носіїв заряду $2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, що мали дзеркально гладку поверхню темно-сірого кольору.

Низьковимірні структури формувалися методом електрохімічного травлення. У якості електроліту використовували розчини кислот (HF, HCl, HBr) у різних концентраціях. Щільність струму вибиралася у широкому діапазоні від 30 до 270 мА/см^2 , час травлення – від 2 до 60 хв.

Перед кожною серією експерименту зразки очищалися в етиловому спирті. Більш умови експерименту, за яких формуються певні класи структур, наведено у табл. 4.1.

Таблиця 4.1

Умови експерименту

Низькорозмірні структури	Електроліт	Щільність струму, мА/см^2	Час травлення, хв	Додаткові умови
Поруваті шари - n-тип; - p-тип	HF HCl	50 - 250	3 - 30	Для травлення р-типу освітлення вольфрамовою лампою потужністю 200 Вт
Текстуровані поверхні	HBr	130 - 170	6 - 10	Освітлення вольфрамовою лампою потужністю 200 Вт

Низькорозмірні структури	Електроліт	Щільність струму, mA/cm^2	Час травлення, хв	Додаткові умови
Надгратки	HF	80 - 150	25 - 35	Пульсуюча напруга: травлення при напрузі 5 В (1 хв), травлення без напруги (просте хімічне травлення) – 2 хв
Нанокластери	HF+ C ₂ H ₅ OH	70 - 130	10 - 15	Після травлення – старіння протягом 3х днів на відкритому повітрі
Нульмірні структури	HF+ HNO ₃	180	4 - 6	Вплив імпульсного магнітного поля серією симетричних трикутних імпульсів амплітудою $B = 0,5 \text{ Т}$ з частотою $f = 50 \text{ Гц}$.

Морфологія поверхні досліджувалася на растровому електронному мікроскопі JSM-6490. Також було проведено аналіз хімічного складу поруваної поверхні зразків.

В результаті експерименту на поверхні фосфіду індію було сформовано різні типи наноструктур. В залежності від умов анодування та вихідних характеристик кристалу структури представляли собою наступні класи: поруваті шари, надгратки, текстуровані поверхні, нанокластери (острівки оксидів) та нуль мірні структури (по типу квантових точок). Фактори, що найбільш впливають на тип структури наступні: склад та концентрація електроліту, щільність струму, час анодування, освітлення зразків та обробка магнітним полем. Крім того, принциповим є тип провідності кристалу, орієнтація поверхні, структурна досконалість. Різна комбінація цих умов дає різноманіття низьковимірних структур, що

можуть бути сформовані на поверхні фосфіду індію. Табл. 4.2 демонструє типи структур та деякі їх особливості.

Таблиця 4.2

Низьковимірні структури на поверхні фосфіду індію та деякі їх характеристики

Низьковимірні структури	Тип структури	Розмір одиниці	Особливості будови
Поруваті шари	пори	Діаметр пори від 7 до 300 нм	Форма залежить від орієнтації поверхні: для (111) орієнтованих кристалів пори мають трикутну форму, для (100) – близьку до квадратної
Текстуровані поверхні	Пірамідальні кластери	Висота пірамід від 0,7 до 1,1 мкм	Піраміди мають нахил (кут нахилу від 65° до 85°)
Надгратки	Періодичні шари поруватого та монокристалічного фосфіду індію	Ширина поруватих та монокристалічних смуг 20 – 25 нм та 30 - 35 нм відповідно	Надгратка утворюється по всій товщині зразка. Монокристалічний шар теж має пори, але цих отворів небагато, вони розташовані переважно на границі розділу двох шарів та мають впорядкований характер
Нанокластери	Кристалічні оксиди індію	Розмір кластеру від 10 до 200 мкм	Квіткообразні сполуки, що мають кристалічну структуру

Нульмірні структури	Кластери індію по типу квантових точок	Від 3 до 40 нм	Кластери розподілені регулярно по поверхні кристалу, деякі кластери об'єднуються у більш масивні скупчення
---------------------	--	----------------	--

Зупинимося більш детально на кожному випадку.

4.6.2. Поруваті шари

Найбільш дослідженими та технічно вдосконаленими є поруваті структури на поверхні монокристалічних напівпровідників. Поруватий фосфід індію досліджено в роботах [63–71]. Однак, різноманіття конфігурацій отриманих поверхневих шарів робить це питання цікавішим та спонукає вчених до більш детального аналізу механізмів процесів самоорганізації поруватих шарів.

Експериментальним шляхом встановлено, що пори формуються переважно на фосфіді індію електронного типу провідності. При цьому пороутворення спостерігається у широкому діапазоні щільності струму та у різних електролітах. Довгий час вважалося, що на кристалах з дірковим типом провідності пороутворення взагалі неможливе. Це зумовлено наступними чинниками. Ріст пори починається в тій точці поверхні пластини, в якій з якої-небудь причини спостерігається висока локальна концентрація дірок. При цьому стінки пори залишаються вертикальними до тих пір, поки не змінюється режим формування або (і) структура самої пластини. Очевидно, що необхідну локальну концентрацію дірок можна створити тільки у тому випадку, якщо вони не є основними носіями, тобто у фосфіді індію n - типу. В роботі [68] нами продемонстровано можливість утворення пор на p-InP шляхом фотоелектрохімічного травлення, тобто під час анодування зразки підсвічувалися вольфрамовою лампою. Оскільки енергія кванта світла (видиме випромінювання) більше ширини забороненої зони напівпровідника InP (1.344 eV), то в приповерхневій зоні відбувається генерація неосновних носіїв, це призводить до зміни потенціалу

напівпровідника. При поглинанні світла напівпровідником InP р-типа в приповерхневій області утворюються електрони і дірки. Із-за викривлення зонної діаграми на межі розділу «напівпровідник-електроліт» дірки йдуть углиб напівпровідника, а електрони накопичуються на поверхні. Поверхневі електрони взаємодіють з монокристалом InP. В результаті на поверхні утворюються вільні атоми фосфору. Вільні атоми індію і фосфору, що утворюються, йдуть в розчин, при цьому відбувається процес утворення пор.

Початкова стадія електрохімічного розчинення однакова для кристалів InP з різною кристалографічною орієнтацією. При накладенні до електролітичної комірки зовнішньої напруги починається травлення тих областей, де спостерігається наявність поверхневих дефектів. За відсутності таких відбувається хаотичне утворення пір по усій поверхні кристала. Утворюється нерегулярний тонкий шар пор (0,5–5 нм). На наступному етапі починається ріст пор углиб підкладки. На цьому етапі кінетику пороутворення визначатиме кристалографічна орієнтація. Для кристалів з орієнтацією (111) пори мають форму, близьку до трикутної. Такі пори досить великі, діаметр від 0,05 до 1 мкм. Пори, що мають квадратну форму формуються на (100) орієнтованих кристалах. Такі пори зазвичай маленькі (3–40 нм) та щільно упаковані. Рис. 4.14. демонструє форму та розмір пор фосфіду індію.

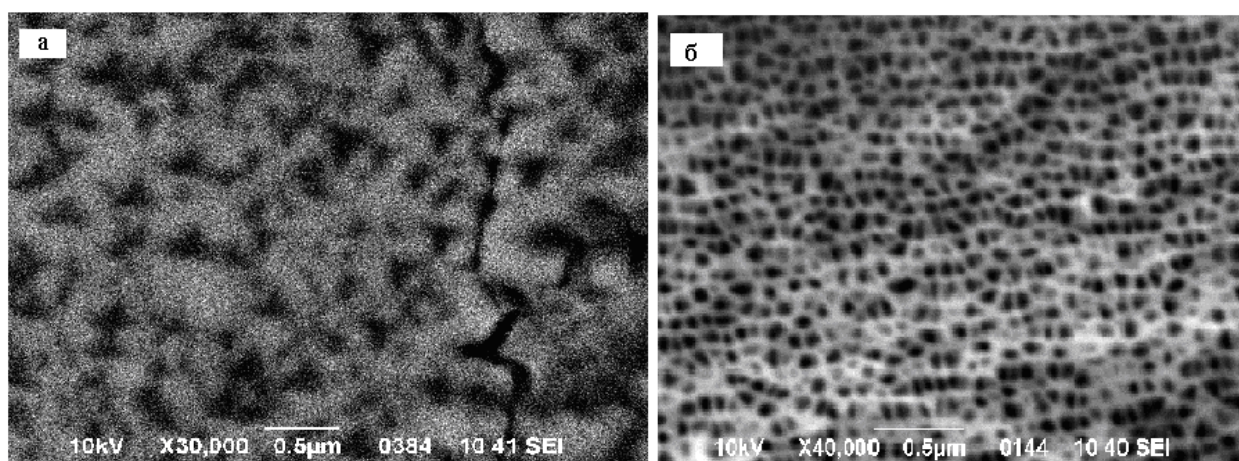


Рис. 4.14. Морфологія поруватого фосфіду індію: а) (111)-орієнтований кристал – трикутні пори; б) кристал з орієнтацією поверхні (100) – пори, що мають форму, близьку до квадратної.

4.6.3. Текстуровані шари на поверхні фосфіду індію

Ще одним пріоритетним напрямом є отримання текстурованих поверхонь. Текстуровання відбувається за наступним механізмом. При пропусканні через електроліт постійного струму щільністю 150 мА/см² адсорбовані молекули вибиваються з поверхні пластини. При цьому атоми фосфору легше адсорбують з іонами водню, що забезпечує більш швидке витравлювання підґратки фосфору. Стехіометрія зразка порушується у бік збільшення концентрації атомів індію [69]. В результаті на поверхні пластини утворюється система пірамідальних кластерів, нахил ребер яких забезпечує отримання досить низького коефіцієнта відбиття та збільшення робочої площі пластини в десятки разів у порівнянні з монокристалічним аналогом.

Експериментальним шляхом встановлено оптимальну концентрацію електроліту, щільності струму та часу травлення для отримання найбільш однорідної по висоті та формі текстури.

Таким чином, оптимальні умови для отримання якісної текстурованої поверхні р-InP наведено нижче:

- склад травника HBr:H₂O=1:1;
- щільність струму 150 мА/см²;
- час травлення 8 хвилин;
- потужність вольфрамової лампи 200 Вт.

Рис.4.15 демонструє морфологію текстурованої пластини фосфіду індію. З рисунку видно, що на поверхні монокристалу утворюється щільна картина пірамідальних наростів, які мають нахил, що пов'язаний з анізотропією кристалу, а також напрямом струму. Висота пірамід варіюється від 0,7 до 1,1 мкм.

напівпровідника під час анодування має деякі особливості. Так, при збільшенні часу травлення до 15 хв починається ріст каналів пор вглиб підкладки, що супроводжується руйнуванням поверхні пластини. При часі травлення менше 8хв, спостерігається неповне текстуровання поверхні, тобто залишаються ділянки поверхні зі збереженою монокристалічністю та орієнтацією поверхні. Використовування щільності струму вище ніж 150–170 мА/см² спостерігається витравлювання шару фосфіду індію товщиною близько

8–10 мкм, при щільностях струму, нижчих за вказану межу піраміди мають недостатньо виражену форму та висоту (меншу за 0,5 мкм). При більш високих концентраціях кислоти в розчині електроліту утворюються нерозчинні плівки, що складаються з адсорбованих поверхнею напівпровідника атомів броду, при низьких концентраціях кислоти формування фігур на поверхні фосфідру індію взагалі не відбувається. Також необхідною умовою є освітлення пластин. Це забезпечує високу щільність розподілу пірамід по поверхні злитку (щільність близько 5 пірамід на 1 мкм). Слід зауважити, що розчини інших кислот теж не забезпечує достатній рівень текстурування поверхні. Крім того, монокристали фосфідру індію n-типу взагалі демонструють нездатність до текстурування. Справа в тому, що пластини з електронним типом провідності при анодуванні в розчинах кислот легко розтравлюються, формуючи при цьому поруваті шари.

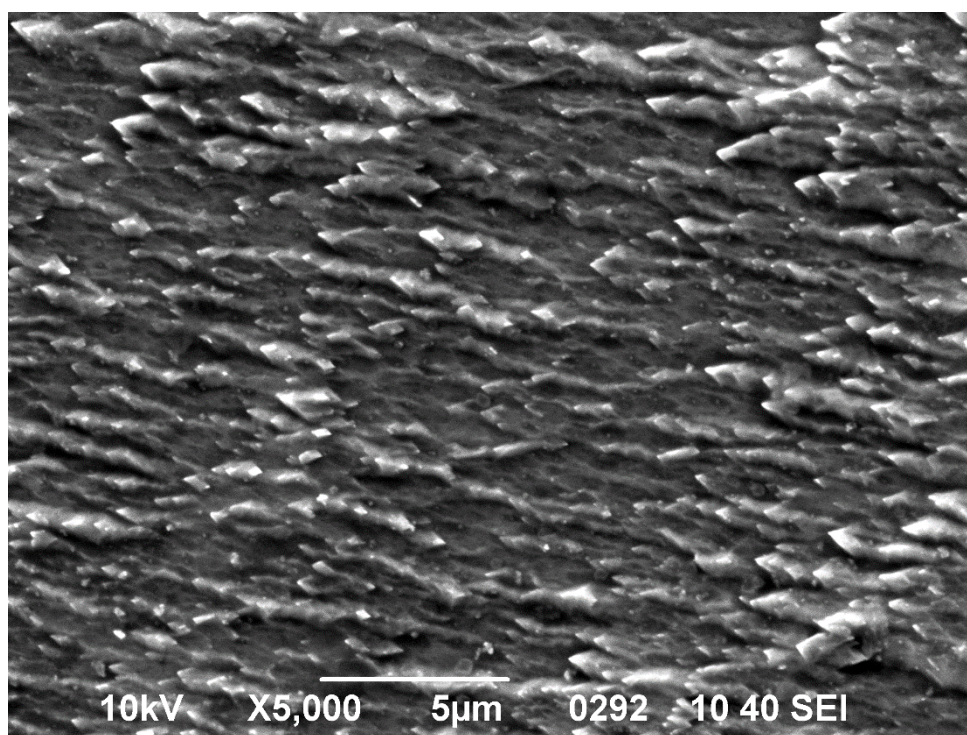


Рис.4.15. Текстурована поверхня p-InP

За умови невиконання вищевказаних умов поведінка

4.6.4. Періодичні надгратки в об'ємі фосфіду індію

При використанні режиму пульсуючої напруги на поверхні напівпровідника формується велика кількість дискретних систем низької вимірності, що складаються з поруватих та монокристалічних шарів InP . В результаті травлення утворилася надгратка, що представляє собою систему періодичних шарів InP-por-InP . Товщина кожного поруватого шару складає приблизно 20–25 нм, монокристалічного – 30–35 нм (рис.4.16). Слід зауважити таку цікаву властивість – надгратка утворилася по всій товщині зразка, при чому найбільш вираженою вона є на стороні, що повернута до платиногового електроду. В цій області шари більш товсті та мають більш виражену структуру. Із зворотнього боку шари більш тонкі. Порувата структура не так виражена. Найменш вираженими є шари, що розташовані всередині зразка. Така поведінка свідчить про те, що травлення відбувається і на зворотньому боці пластини, тобто струм огинає пластину та підтравлює її з усіх боків.

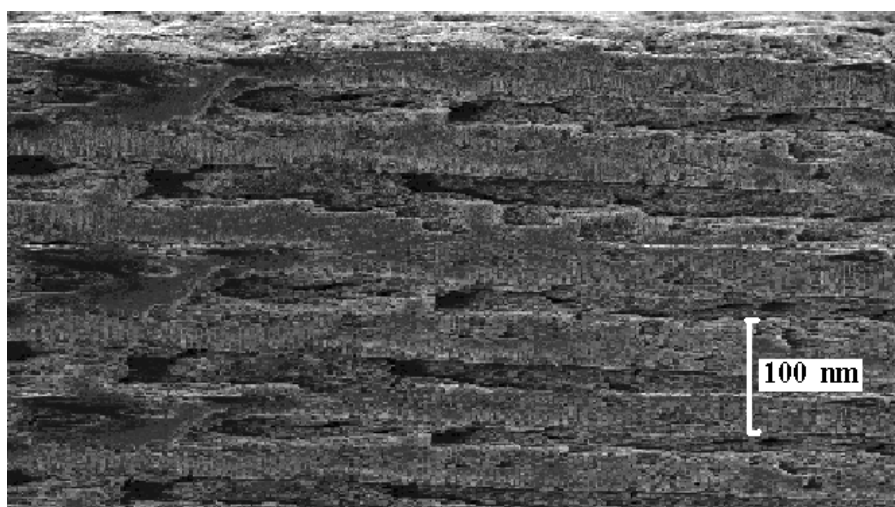


Рис. 4.16. Надгратка, що утворилася з усіх боків кристаллу

Верхнім шаром, що є очевидним, є поруватий. Він являє собою дуже розтравлену структуру. Це є логічним, тому що поверхня кристалу під час травлення найбільш активно взаємодіє з електролітом та, на відміну від внутрішніх шарів, постійно – від самого початку травлення до його завершення. Поруваті шари не є

впорядкованими. Пори мають велику об'ємну густину (до 80%), розмір – від декількох нанометрів до десятків мікронів.

Далі йде монокристалічний шар, який теж має пори, але цих отворів небагато, вони розташовані переважно на границі розділу двох шарів та мають впорядкований характер. Напрямок цих пор збігається з кристалографічною орієнтацією зразка, що дозволяє судити про напрям фронту травлення. Утворення пор в монокристалічних шарах кристалу (нехай навіть й невеликої їх кількості) свідчить про те, що за відсутності напруги процес травлення кристалу не припиняється. В цьому випадку електрохімічний процес має дещо відмінний характер – відбувається просування фронту травлення вглиб зразка. Така поведінка не є тривіальною та свідчить про складні хімічні та електричні процеси, що супроводжуються під час анодування фосфіду індію.

Послідовність періодичних шарів створює додатковий періодичний потенціал. За будь-яких просторових характеристик цих шарів поява такого додаткового потенціалу зумовлює появу принципово нових корисних фізичних властивостей такої структури порівняно з властивостями її складових. Це може відображатися на таких характеристиках, як теплопровідність, електропровідність, оптична анізотропія кристалу. В свою чергу це дозволяє розширити межі застосування напівпровідника та створення принципово нових пристроїв на основі нових матеріалів, якими являються надгратки.

4.6.5. Нанокластери

Загальновідомо, що поверхня напівпровідників легко окислюється. При цьому можливе утворення суцільних оксидних плівок або острівців оксидів. Цікавим є дослідження кристалічних оксидів, що утворилися на поверхні поруватого фосфіду індію при витримці його на відкритому повітрі.

На (111)-поверхні *n*-InP після її електролітичної обробки з'явилися кристаліти розміром 100-200 мкм, розміщені хаотично (рис. 4.17).

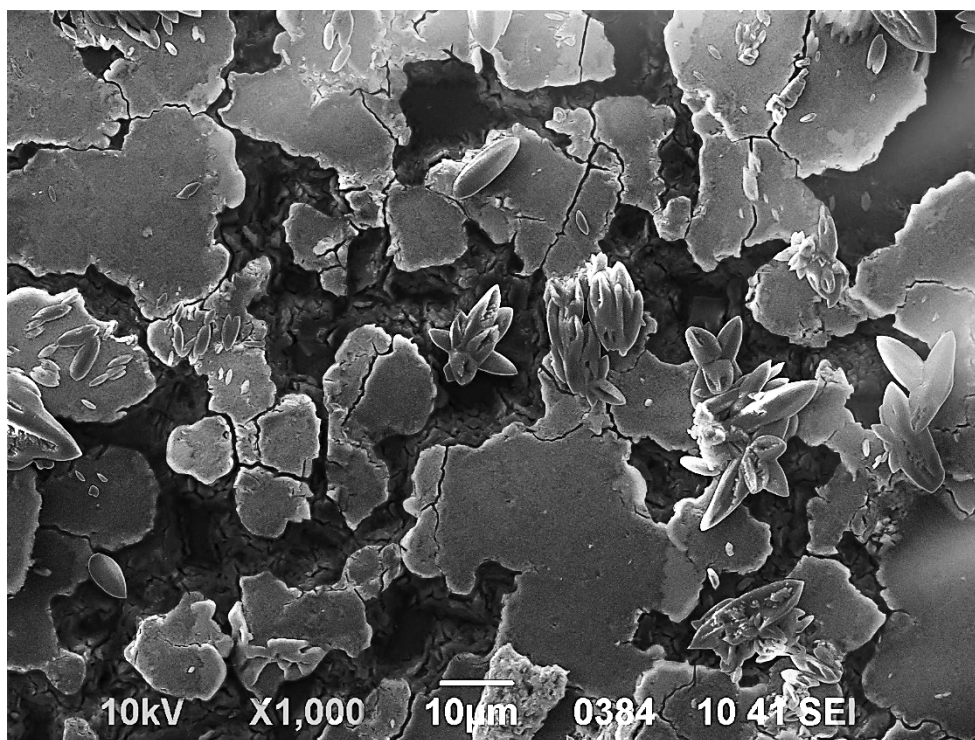


Рис. 4.17. Зображення РЕМ, що демонструє кристаліти, які утворилися на поверхні монокристалічного *n*-InP після анодного електролітичного травлення

Видно, що кристаліти мають досить складну «зірчасту», але відмінну одна від іншої в деталях, форму. Їх форма залежить, з нашої точки зору, від типу тих зародкових дефектів, що виходять на (111)-поверхню зразка *n*-InP та створюють умови подальшого пороутворення (розгалудження пор). Хімічний склад даних утворень розглянуто в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Процентний склад хімічних елементів, з яких складаються кристаліти

Спектр	O	F	P	In	Всього
Спектр	25.72	21.28	1.02	51.98	100.00

Табл. 4.3 демонструє, що кристаліти складаються з атомів кисню, фтору та індію у відношенні приблизно рівному 1:1:2. Фосфор присутній лише у найменших концентраціях (1%). Це свідчить про те, що частина атомів індію з кристалу InP була заміщена іншими атомами (про що також говорить хімічний склад всієї поверхні). Витісненні атоми вступили у взаємодію з електролітом, і продукти цієї взаємодії «впали» на поверхню кристала у вигляді кристалітів. За

цими результатами можна зробити попередній висновок, що кристаліти представляють собою оксиди індію або більш складні хімічні сполуки.

Однозначно говорити про те, які саме сполуки присутні в кристалітах, дуже важко. Мабуть, склад кристалітів визначається наявністю декількох сполук (оксидів, фторидів та ін.). Рис. 4.18 демонструє, що кристаліти представляють собою квіткообразні сполуки, що мають кристалічну структуру.

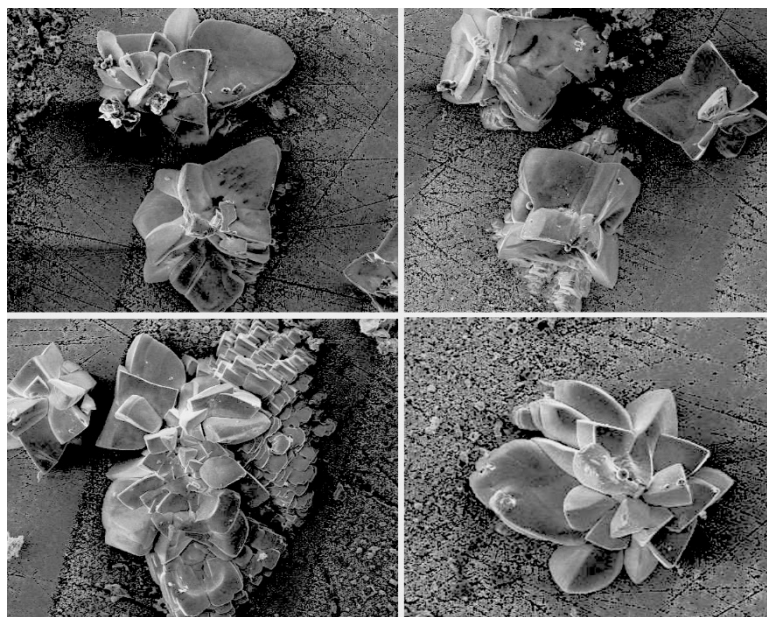


Рис. 4.18. Квіткообразні сполуки на поверхні фосфіду індію, що мають кристалічну структуру

Переважними місцями зростання кристалітів на поверхні фосфіду індію є атомні дефекти, поверхні-ступені, дислокації. У них атоми кристалу (особливо фосфору) слабше пов'язані з підкладкою і можуть бути видалені з власної ґратки під дією електроліту. Використовувана концентрація фтору у складі травника є досить великою, і зображення поверхні не дає уявлення про початкові стадії росту кристалітів. Дослідження, проведені при меншій дозі іонів фтору в травнику, показали, що саме атомні щаблі й їх перетин є центрами утворення острівців. При вивченні анодування n-InP (111) у водно-спиртовому розчині плавикової кислоти виявлено явище агломерації кристалітів в гігантські острівці. У результаті утворювалися окремі острівці розмірами у кілька сотень мікрометрів. Ступінь покриття поверхні фосфіду індію кристалітів складає менше 10%.

4.6.6. Нульмірні структури

Обробка зразків під час травлення у магнітному полі призводить до того, що на поверхні InP формуються квантові точки In – низьковимірні структури з просторовим обмеженням носіїв заряду в усіх трьох вимірах. Результат досягається тим, що в способі отримання структур In/InP на поверхні пластин фосфіду індію використовують електрохімічне травлення при одночасній обробці в магнітному полі серією симетричних трикутних імпульсів амплітудою $B = 0,5\text{Т}$ з частотою $f = 50\text{Гц}$. Імпульси магнітного поля формувалися розрядами батареї конденсаторів через низько індуктивний соленоїд.

Основним фактором, що відповідає за чутливість кристалів A^3B^5 до імпульсного магнітного поля є наявність комплексів власних точкових дефектів, що здатні розпадатися під слабким магнітним впливом. Виникнення власних дефектів в кристалах фосфіду індію зумовлено, насамперед, вмістом надлишкової кількості вакансій летючого компонента – фосфору.

На рис. 4.19. зображено морфологію поверхні обробленого кристалу InP. На поверхні кристалу чітко видно утворення кластерів, які розподілені більш-менш регулярно по всій поверхні кристалу. Розмір кластерів складає від 3 до 40 нм.

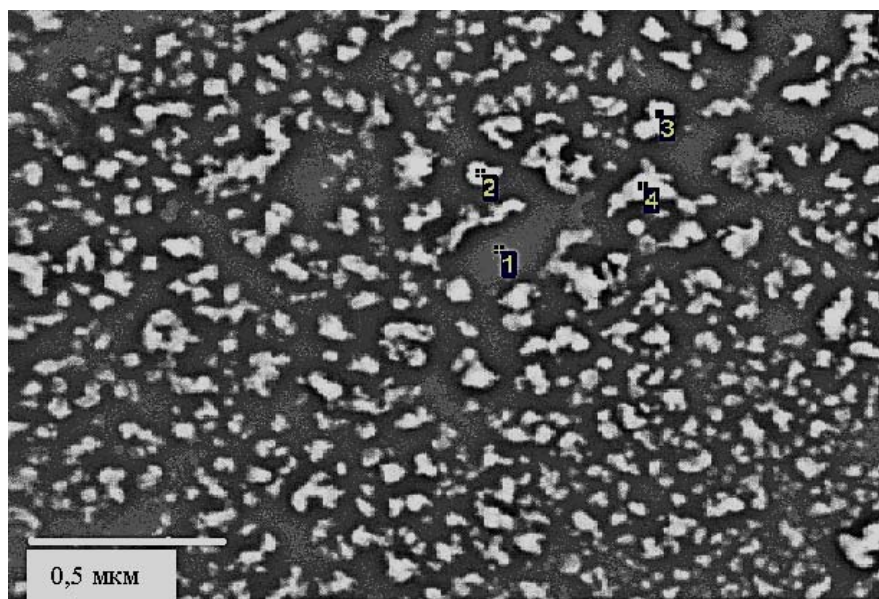


Рис. 4.19. СЕМ-зображення нульмірної структури In/InP

Такі нанорозмірні структури у певному наближенні можна вважати квантовими точками, тому що наявні кластери обмежені по всім трьом координатам (нульмірні структури) та за таких малих розмірів виникають квантово-розмірні ефекти. Було проведено хімічний аналіз поверхні кристалу, в результаті якого встановлено, що поверхня кристалу майже не містить атомів кисню. Це говорить про те, що оксидна плівка не утворилася під час анодування та структура в цьому сенсі вважається якісною. Ділянки, вільні від нанокластерів складаються майже порівну з атомів індію та фосфору з незначним порушенням стехіометрії у бік надлишку фосфору. В той самий час, кластери майже повністю складаються з атомів індію. З цього приводу можна зробити припущення, що утворення структур відбувалося за наступним механізмом. Під час травлення під дією магнітного поля атому індію «стікаються» один до одного, утворюючи кластери індію. Слід врахувати той фактор, що високу чутливість до дії поля проявляють приповерхневі шари напівпровідника. При цьому значно змінюються сорбційні властивості поверхні. Очевидно, що зміна фазового, структурного та термодинамічного стану поверхні кристалів в результаті дії магнітного поля може суттєво впливати на реакційну властивість, кінетику твердофазних процесів за їх участю. Основним фактором, що є відповідальним до чутливості кристалів A^3B^5 до імпульсної магнітної обробки, є наявність комплексів власних точкових дефектів, що здатні розпадатися під слабкою магнітною дією. Утворення власних дефектів в кристалах фосфіду індію обумовлено, насамперед, складом надлишкової кількості вакансій летючого компонента – фосфору, що здатні до формування комплексів з антиструктурними дефектами InP. ІМП-індуцований розпад цих дефектних комплексів в глибині кристалу супроводжується появою рухливих вакансій фосфору, що дифундують з об'єму кристалу до поверхні, як природничому стоку для точкових дефектів. Дифузія вакансій фосфору до поверхні еквівалентна «залікуванню» їх в об'ємі кристалу, що дифундують назустріч своїм вакансіям з поверхні. Ухід атомів фосфору вглиб кристалу призводить до збагачення приповерхневого шару другим компонентом – індієм.

Наслідком цього є зміна топології поверхні, збільшення кількості структурних дефектів в приповерхневих шарах та її активація, що призводить до утворення кластерів індію на поверхні кристалу.

4.7. Фотолюмінесценція поруватого фосфіду індію

Для експерименту були обрані зразки монокристалічного n-InP (100) з концентрацією носіїв $2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Електролітичне травлення проводилося при кімнатній температурі в темряві. Як електроліт використалися розчини соляної кислоти. Щільність струму вибиралася в діапазоні від 30 до 110 мА/см^2 , час травлення від 5-15 хвилин. Перед процедурою зразки очищалися в ацетоні, метанолі й дистильованій воді. Після травлення промивалися водою й висушувалися повітрям.

Спектри фотолюмінесценції реєструвалися за допомогою спектральної установки КСВУ-23 при кімнатній температурі. Як джерело збудження використовувався напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 375 нм.

При електрохімічному травленні n-InP ($n = 2,3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) починаючи із щільності струму близько 30 мА/см^2 , на поверхні зразків утворюється темна плівка, міцно зчеплена з підкладкою. При $j > 90 \text{ мА/см}^2$ утворюється товстий шар, що легко відокремлюється від підкладки. При ще більшій щільності струму цей шар розсипається в дрібний порошок уже в процесі електролізу.

Всі отримані шари характеризуються наявністю ФЛ у видимій області спектру. Ці спостереження в сукупності з відомими результатами мікроскопічних досліджень свідчать про те, що одержані в результаті електрохімічного травлення шари являють собою поруваті утворення, що складаються в основному з InP.

Зображення растрового електронного мікроскопу (рис. 4.20) свідчать про те, що в результаті травлення утворилися пори різних розмірів - від одиниць до десятків нанометрів.

Варто відзначити, що травлення бінарних напівпровідників - процес значно більш складніший у порівнянні із травленням простих речовин, зокрема кремнію. Це пов'язано з значним ступенем іонності

кристалічних ґраток бінарних напівпровідників і з різними швидкостями переходу в розчин двох різних компонентів напівпровідника. У результаті поверхня зразка збагачується переважно одним елементом. Ступінь збагачення залежить від сполуки травника й режиму електролізу.

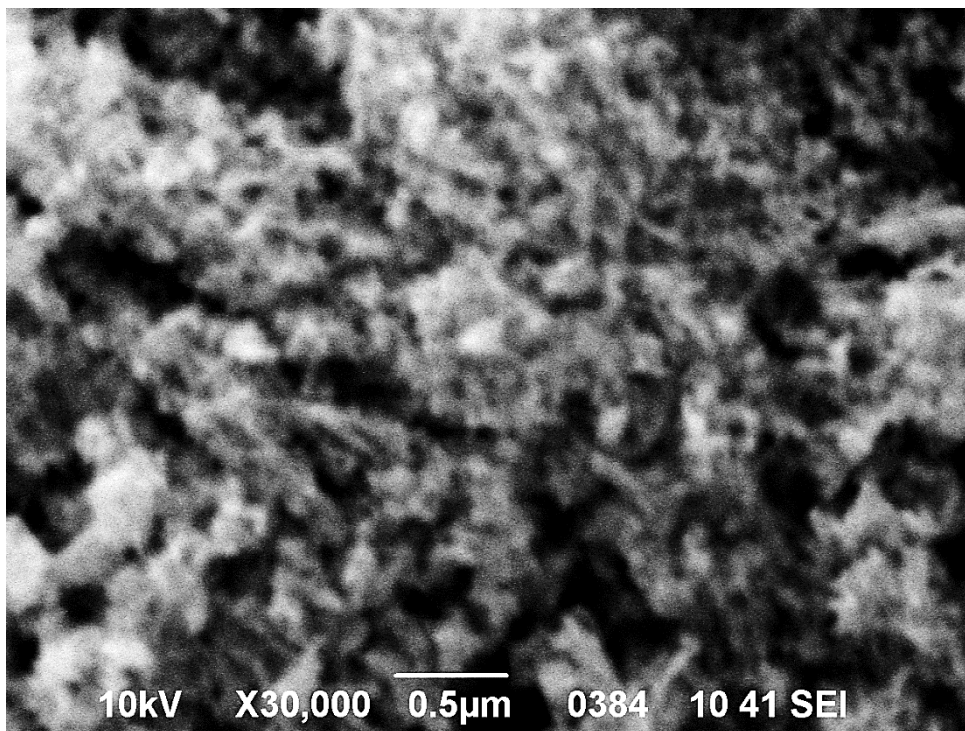


Рис.4.20. Зображення поруватої поверхні n-InP ($j=50\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=10\text{хв}$), отримане за допомогою растрового електронного мікроскопу.

Фотолюмінесценція у видимій області спектра з'являється тільки в тих областях поруватого матеріалу, для яких розмір пор і нанокристалів не перевищують кілька нанометрів. Це можна пояснити таким чином. Спектри ФЛ істотно залежать від структурних параметрів: зі зменшенням розмірів нанокристалів відбувається зрушення смуги ФЛ у короткохвильову сторону й збільшується інтенсивність світіння [72–76].

Спектри ФЛ отриманих зразків характеризуються наявністю двох смуг люмінесценції у видимому спектральному діапазоні – в інтервалі 535–560 нм й 440–460 нм.

На рис.4.21 представлено ФЛ, отриману при аналізі зразка № 1 ($j=30\text{mA}/\text{cm}^2$, $t=10\text{хв}$). Максимум енергії ФЛ монокристалічного InP перебуває в області 920 нм ($E_g=1,34\text{eV}$). Рис.4.22 демонструє спектр

ФЛ зразка №2 ($j=50$ мА/см², $t=10$ хв). Порівнюючи ці результати, можна зробити висновок про залежність зсуву спектру фотолюмінесценції від умов травлення: при збільшенні щільності струму максимум ФЛ зрушується в короткохвильову область спектру.

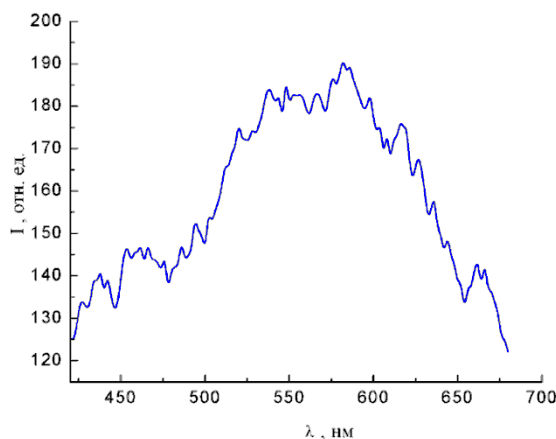


Рис.4.21. Спектр ФЛ зразка № 1($j=30$ мА/см², $t=10$ хв)

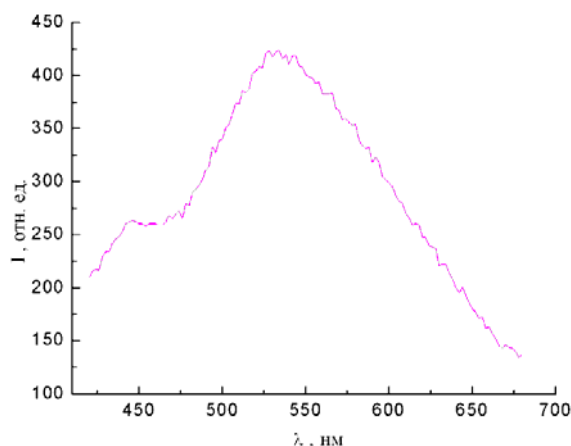


Рис.4.22. Спектр ФЛ зразка № 2($j=50$ мА/см², $t=10$ хв)

Зсув основної смуги ФЛ зразків *por*- InP, отриманих анодним травленням, у порівнянні із кристалічним InP, може бути пояснений, якщо припустити, що має місце розмірне квантування енергії носіїв струму в результаті утворення наноб'єктів.

Через обмежений розмір наночастинок енергія електронів і дірок квантується, що остаточно призводить до збільшення ширини забороненої зони. У цьому полягає роль квантово-розмірного ефекту.

Зміна енергії переходу, обумовлена розмірним квантуванням, може бути представлена у вигляді

$$E(d) = E_g + \left(\frac{h^2}{2d^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{3.572e^2}{\epsilon d} - \left(\frac{0.496\pi^2 e^4}{h^2 \epsilon^2} \right) \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right)^{-1}$$

m_e^* й m_h^* - ефективні маси електронів і дірок, відповідно. При температурі 300 К, $E_g=1,34$ еВ, $m_e^* = 0,073$ й $m_h^* = 0,4$.

Фотолюмінесценція показала, що розмір нанокрісталітів становить від 6 до 23 нм в діаметрі в залежності від поруватості зразків. Цей результат узгоджується з даними, отриманими за допомогою СЕМ, згідно з якими розмір стінок між порами становить 5–27 нм для зразків з різною поруватістю.

Таким чином, поява довгохвильової смуги пояснюється квантово-розмірними ефектами в поруватих структурах InP, тоді як імовірною причиною смуг 550–590 нм представляється наявність окислів, сформованих на поверхні й переходи між цими окислами. Квантово-розмірний ефект у таких поруватих структурах припускає, що малі частки матеріалу (InP) вбудовуються в окисли (наприклад, In_2O_3) таким чином, що вони повністю відділені від об'ємного матеріалу й одна від іншої окислами сформованими на поверхні й на стінках пор.

Як уже було сказано вище, простежується чітка залежність між енергією в максимумі елементарної смуги випромінювання й найбільш імовірним значенням діаметра пор. З ростом діаметра пор енергія в максимумі елементарної смуги випромінювання зменшується.

У спектрах фотолюмінесценції спостерігається активна суперпозиція вузьких смуг від квантових переходів об'ємно-обмежених шарів кілька різних розмірів, що допомагає значному короткохвильовому зсуву максимуму основної смуги (внаслідок квантування) і загальному розширенню смуги (внаслідок фотолюмінесценції в наборі квантових стовпців різних діаметрів). З огляду на відзначені характеристики ФЛ й опираючись на результати інших дослідницьких робіт [77–86] нами зроблений висновок, що

саме низькорозмірні ефекти відповідають за видиму фотолюмінесценцію в поруватих шарах InP.

Для практичного застосування поруватого фосфіду індію і розуміння даного феномена важливим є такий момент: чим вище концентрація пор і нанокрісталітів на поверхні кристалу, тим сильніше зсув максимуму енергії фотолюмінесценції в короткохвильову область спектру.

Таку поведінку можна пояснити з точки зору впливу квантово-розмірного ефекту на процеси випромінювальної рекомбінації напівпровідника. Потрібно зазначити, що зі збільшенням часу травлення поперечний діаметр пор збільшується, а стінки пор між ними тоншають. Говорячи про значення квантово-розмірного ефекту, мають на увазі розмір не самих пор, а відстань між ними - так звані стінки пор або нанокрісталіти (рис. 4.23).

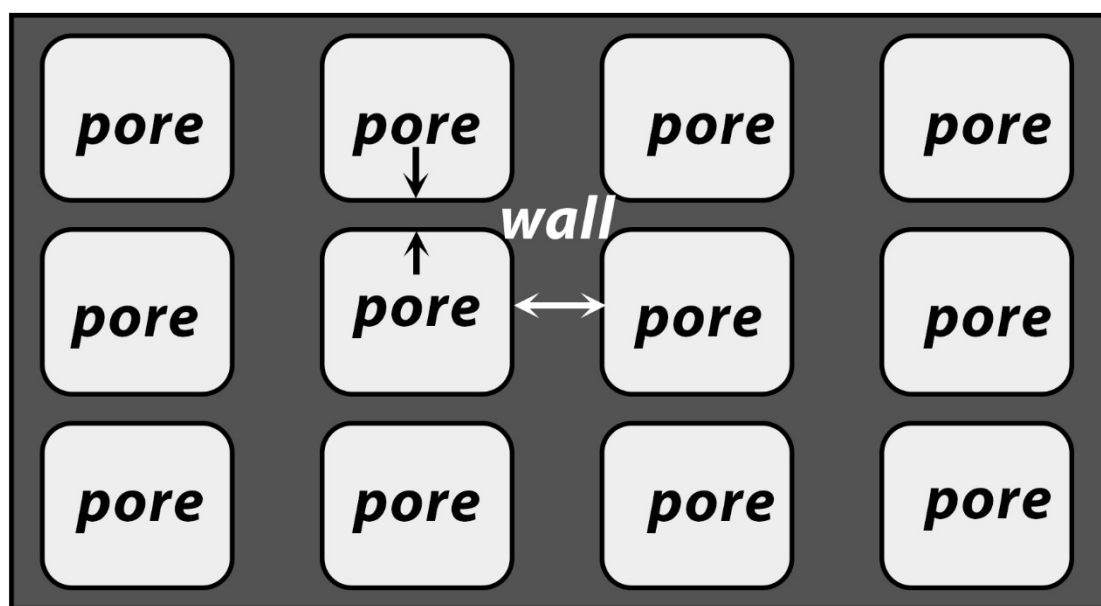


Рис. 4.23. Схематичне зображення поруватої поверхні фосфіду індію

Аналіз спектрів ФЛ отриманих поруватих структур показує також, що крім зсуву ширини забороненої зони в короткохвильову область спектру, відбувається також збільшення інтенсивності спектрів: чим вище поруватість, тим інтенсивніше люмінесцує напівпровідник. Досить ефективно люмінесцують зразки поруватого фосфіду індію, в яких поруватість перевищує 50%. Це пояснюється тим, що зі збільшенням числа нанокрісталітів, розмір яких не

перевищує декількох десятків нанометрів, одночасно збільшується і число центрів випромінювальної рекомбінації напівпровідника.

Різке розширення смуги ФЛ поруватого InP пов'язано, з одного боку, з флуктуаціями країв енергетичних зон в поруватому матеріалі. Крім цього, має місце розмірне квантування енергії носіїв зарядів в результаті утворення нанооб'єктів з приблизно однаковими, але дещо відмінними розмірами стовпців поруватого матеріалу. У результаті цього спостерігається адитивна суперпозиція вузьких смуг ФЛ, отриманих від квантових переходів в об'ємно-обмежених шарах кілька відмінних розмірів, що сприяє значному коротковолновому зсуву основної смуги (через квантування) і загальному розширенню смуги ФЛ (через люмінесценції в наборі квантових стовпців різних діаметрів).

4.8. Еволюція спектрів фотолюмінесценції por-InP

Після знаходження зразків поруватого фосфіду індію на повітрі протягом 3х місяців, склад кисню на поверхні зразків значно підвищився. В залежності від вихідної поруватості плівки мали різну долю оксидів. Таблиця 4.4 демонструє вміст кисню для зразків з різним ступенем поруватості (за результатами хімічного аналізу складу поверхні методом EDAX).

Така поведінка зразків обумовлена різними факторами. По-перше, в результаті електрохімічного травлення поверхня напівпровідника містить значну кількість дефектів (розтравлені ділянки, дислокації, що виходять на поверхню кристалу). По-друге, така поверхня характеризується підвищеною концентрацією обірваних зв'язків, що відбувається в результаті нерівномірного витравлювання підґраток фосфору та індію [87–97]. Все це призводить до утворення на поверхні кристалу оксидних «острівців», кластерів та плівок.

Слід відмітити, що заростання поверхні фосфіду індію оксидами відбувається не стихійно. Існує декілька механізмів цього явища. На рис. 4.24. наведено механізм, за яким заростають оксидами міжпорові простінки, тобто оксиди утворюються по зовнішньому краю пори. При цьому зменшується розмір нанокристалітів (ділянки матеріалу

між порами). Фактично це призводить до значної зміни оптичних параметрів кристалу. Наприклад, спектри фотолюмінесценції у видимому діапазоні залежать від квантово-розмірного ефекту. За такого механізму, відбувається зсув спектрів у короткохвильову частину спектру, що призводить до зміни основних параметрів матеріалу.

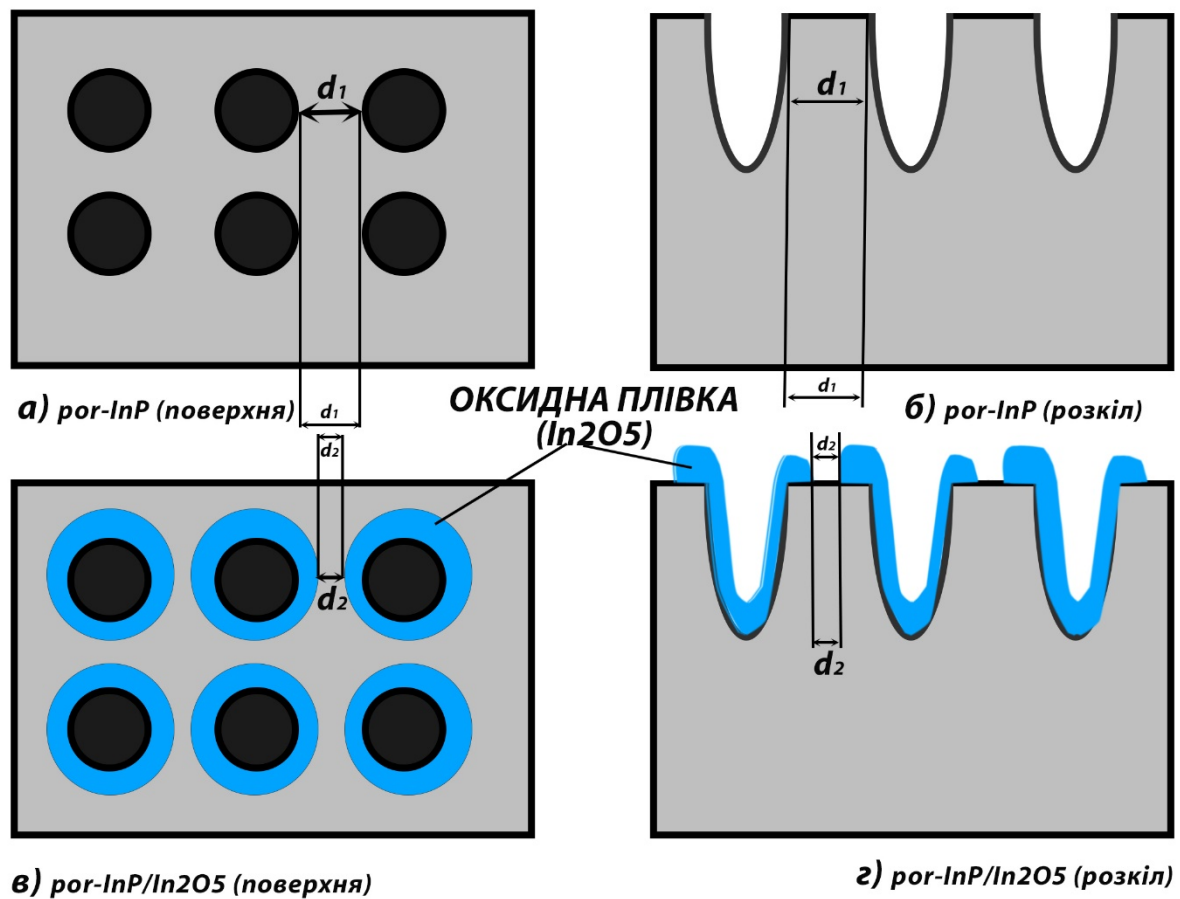


Рис.4.24. Схематичне зображення утворення оксидної плівки навколо пори на поверхні *por-InP*:

а) *por-InP* (поверхня); б) *por-InP* (розкіл);
в) *por-InP/In2O5* (поверхня); г) *por-InP/In2O5* (розкіл)

На рис. 4.25 наведено спектри поруватих зразків, що піддавалися природному старінню протягом трьох місяців.

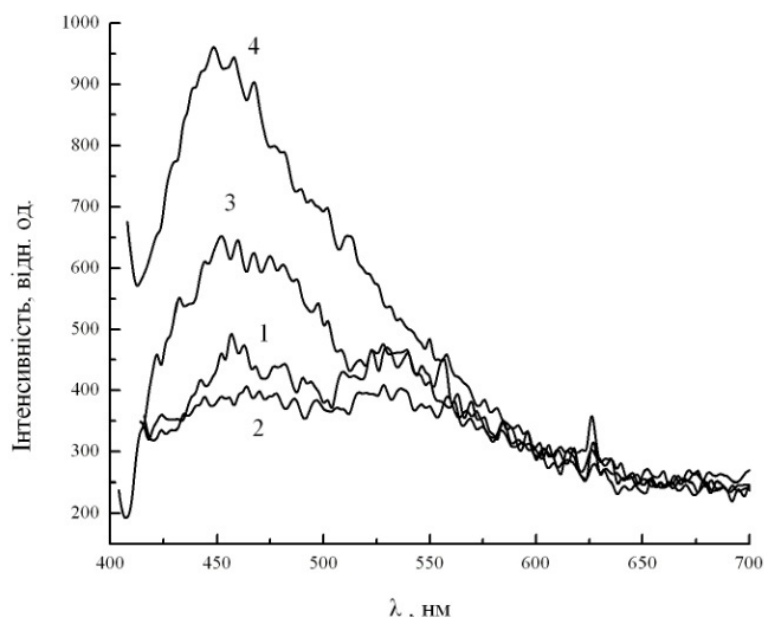


Рис. 4.25. Спектри фотолюмінесценції поруватих зразків фосфіду індію, зняті через три місяця перебування на повітрі

Таблиця 4.4

Вміст кисню на поверхні зразків з різною поруватістю, їх максимум та інтенсивність фотолюмінесценції

№	Поруватість, %	Склад кисню, %	λ , нм	I, відн. од.
1	20	15	550	380
2	26	17	465	480
3	42	20	440	650
4	64	27	430	950

Таким чином, чим більша поруватість зразків, тим більшу долю окислів вони мають на поверхні. Це обумовлює часткове гасіння спектру фотолюмінесценції в інтервалі 535 – 560 (пов'язаного з квантово-розмірним ефектом) та зсув додаткового максимуму в короткохвильову частину спектру (до значень 430 – 450 нм). Крім того, значно збільшується інтенсивність цього випромінювання. Все це свідчить на користь зробленого раніш висновку, що випромінювання в області 430 – 460 нм пов'язане насамперед із

заселеністю поверхні поруватого кристалу оксидами, поява яких зумовлена наявністю дефектів, дислокацій та обірваних зв'язків.

Таким чином, було проаналізовано хімічний склад поруватих структур на поверхні фосфіду індію. Встановлено, що окислення кристалу відбувається з часом та залежить від поруватості поверхні. Такі дослідження важливі з точки зору використання поруватих зразків, тому що явище окислення поверхні істотно впливає на властивості матеріалу.

Список використаних джерел

1. Талызин В. П. Фосфид индия — получение и свойства / В. П. Талызин, А.Я. Нашельский // Успехи химии. – 1986. – №7. – С. 1083–1095.
2. Nohavica D. Micropores Preparation in A3B5 Semiconductors / D. Nohavica, P. Gladkov, J. Zelinka, Z // 17th Development of Materials Science in research and Education, Štrba, Slovensko. –2007.
3. Arsentiev I.N. New manufacturing technology for InP epitaxial layers and properties of schottky diodes made on their basis / I.N. Arsentiev, A.V. Bobyl, N.S. Boltovets // Moldavian Journal of the Physical Sciences . – 2005 . – № 4(4) –с. 481–484.
4. К. Эльбаум. Субструктура кристаллов, выращенных из расплава / К. Эльбаум. // Успехи физических наук. – 1963 . – Т. LXXIX, вып.3, – с. 545–584.
5. Сорокин. Л.М. Композиционная неоднородность и дефекты структуры в кристаллах твердого раствора $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$, выращенных методом Чохральского/ Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н. В. Абросимов // Письма в ЖТФ. – 2007. – том 33, вып.12, – С. 37–46.
6. Langlois W.E. Buoyancy-driven flows in crystal-growth melts./ W.E. Langlois // Ann. Rev. Fluid Mech.– 1985. – v.17. – p. 191.
7. Muller G. Convection and inhomogeneities in crystal growth from the melt. In: Crystals: growth, properties and applications./ G. Muller // Berlin etc., Springer. – 1988. – v. 12, p. 1–133.
8. Muller G. Convection in melt growth. In: Handbook of Crystal Growth / G. Muller, A.Ostrogorsky // Amsterdam, Elsevier. – 1994. – v.2, p. 711–819.
9. Dupret F. Modelling Bridgman and Czochralski growth. In: Handbook of Crystal Growth. / F. Dupret, N. Van Den Bogaert // Amsterdam, Elsevier. –1994. –v.2. – p. 875–1010.
10. Schwabe D. Surface-tension driven flow in crystal growth melt / D. Schwabe // Crystals: Growth, properties and applications. – 1988 – v.11. – p. 75.
11. Scheel H. Oheoretical and Experimental Solutions of the Striation Problem. / H. Scheel // Crystal Growth Technology. – 2003. – p. 69–91.
12. Carruthers J.R. Thermal convection instabilities relevant to crystal growth from liquids / J.R. Carruthers // Preparation and Properties of Solid State Materials. – 1977. – v. 3. – p.121.
13. Ristorcelli J.R. Instabilities, transition and turbulence in the Czochralski crystal melt / J.R. Ristorcelli, J.L. Lumley // J. Crystal Growth. – 1992. – v.116. – p. 447–460.

14. Bottaro A. Three-dimensional thermal convection in Czochralski melt. / A.Bottaro, A. Zebib // J. Crystal Growth. – 1989. – v.97. – p. 50–58.
15. Leister H.-J. Numerical simulation of a 3D Czochralski -melt flow by a finite volume multigrid algorithm / H.-J.Leister, Peric M. // J. Crystal Growth. – 1992. – v. 123. – p. 567.
16. Xiao Q. Three-dimensional melt flow in Czochralski oxide growth: highresolution, massively parallel, finite element computations / Q. Xiao, J.J. Derby // J. Crystal Growth. – 1995. – v. 152 (3). – p. 169–181.
17. Seidl A. Experimental observation and numerical simulation of wave patterns in a Czochralski silicon melt / A. Seidl, G. McCord, G. Muller, H. Leister // J. Crystal Growth. – 1994. –v. 137(3/4). – p. 326–334.
18. Wheeler A.A. Four test problems for the numerical simulation of flow in Czochralski crystal growth / A.A. Wheeler // J. Crystal Growth. – 1991. – v. – p. 691–695.
19. Jing C.J. Three-dimensional numerical simulation of spokepatterns in oxide melt / C.J.Jing, N. Imaishi, S. Yashiro // J. Crystal Growth – 1999. – v. 200. – p. 204–208.
20. Grotzbach G.J. Direct numerical and large eddy simulation of turbulent channel flows / G.J. Grotzbach // Encyclopedia of fluid mech.– 1987. – v. 6. – p. 1337–1391.
21. Verzicco R. Numerical experiments on strongly turbulent thermal convection in a slender cylindrical cell / R. Verzicco, R. Camuss // J. Fluid mech. – 2003. – v. 477. – p. 19–49.
22. Wagner C. Turbulent flow in idealized Czochralski crystal growth configurations / C. Wagner, R. Friedrich // New results in numerical and experimental fluid mechanics. – 1997. – p. 367–380.
23. Berdnikov V.S. Complex simulation of crystal pulling from the melt / V.S. Berdnikov, V.V. Vinokurov, V.A. Gaponov // Proceedings of 5th inter. conf. single cryst. growth and heat mass transfer, Obninsk. – 2001. – v. 1. – p. 80.
24. Polezhaev V.I. Nonlinear interactions and temperature oscillations in low prandtl melt of Czochralski model: validation of computational solutions for gravity-driven and rotatory flows / V.I. Polezhaev, M.K. Ermakov, N.V. Nikitin // Proc. intern. symp. on advances in computational heat transfer. cesme, Turkey. – 1997. – N.-Y., Begel House. – 1998. – p. 492–499.
25. Nikitin N.V. Direct simulation and stability analysis of the gravity driven convection in a Czochralski model / N.V. Nikitin, V.I. Polezhaev // J. Crystal Growth. – 2001. – v. 230, – p. 30–39.

26. Polezhaev V.I. Convective interaction and instabilities in GaAs Czochralski model / V.I. Polezhaev, O.A. Bessonov, N.V. Nikitin, S.A. Nikitin // J. Crystal growth. – 2001. – v. 230, – p. 40–47.
27. Polezhaev V.I. Modeling of technologically important hydrodynamics, heat/mass transfer processes during crystal growth / V.I. Polezhaev // Crystal growth technology. – 2003. – p. 155–186.
28. Ermakov M.K. Education & tutorial in modeling of elementary flows, heat and mass transfer during crystal growth in ground-based and microgravity environment / M.K. Ermakov, S.A. Nikitin, V.I. Polezhaev, V.P. Yaremchuk // 4th Internat. workshop on modeling in crystal growth, Fukuoka. – 2003.
29. Buckle U. Benchmark results for the numerical simulation of flow in Czochralski crystal growth / U. Buckle, M. Schafer // J. Crystal Growth. – 1993. – v. 126. – p. 682–694.
30. Kosushkin V.G. Low energetic possibilities for control of crystal growth / V.G. Kosushkin, V.I. Polezhaev // J. mater. sci., materials in electronics. – 1999. – v. 10, – p. 601–604.
31. Gassilloud R. Selective etching of n-InP (100) triggered at surface dislocations induced by nanoscratching / R. Gassilloud, J. Michler, C. Ballif // Electrochimica Acta. – 2006. – № 51. – c.2182–2187.
32. Dupret F. Modelling Bridgman and Czochralski growth. In: Handbook of Crystal Growth. / Dupret F., Van Den Bogaert N. Ed. by D.T.J. Hurle. Amsterdam, Elsevier. – 1994. – Vol. 2. – P. 875-1010.
33. Аргунова Т.С. Структурные и электрические свойства гетеропереходов $GexSi_{1-x}/Si$, полученных методом прямого сращивания / Т.С. Аргунова, Е.И. Беляков, И.В. Грехов // ФТП. – 2007. – Т. 41, вып. 6, – С. 700 – 705.
34. Сорокин Л.М. Композиционная неоднородность и дефекты структуры в кристаллах твердого раствора $GexSi_{1-x}$, выращенных методом Чохральского/ Л.М. Сорокин, Т.С. Аргунова, Н. В. Абросимов // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, вып.12, – С. 37 – 46.
35. Сычикова Я.А. Исследование полос роста фосфида индия методом селективного электрохимического травления / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2010. – № 1. – С. 52 – 57.
36. Черняев В.Н. Технология производства интегральных микросхем и микропроцессоров. Учебник для ВУЗов - М; Радио и связь, 2007 – 464 с.
37. Вихров С.П. Процессы роста неупорядоченных полупроводников с позиций теории самоорганизации /

- С.П. Вихров, Н.В. Бодягин, Т.Г. Ларина, С.М. Мурсалов // Физика и техника полупроводников. – 2005. – т. 39 (8). – С. 953 – 959.
38. Меженный М.В. Динамические свойства дислокаций в термообработанных при низких температурах пластинах кремния / М.В. Меженный, М.Г. Мильвидский, В.Ф. Павлов, В.Я. Резник. // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, №1. – С. 47 – 50.
39. Пат. 2033658 Российская Федерация, H01L21/306. Травитель для химического полирования подложек из теллурида кадмия / Дронов В.И., заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт материалов электронной техники. – № 93032451/25; заявл. 21.06.1993; опубл. 20.04.1995.
40. Сычикова Я.А. Дефектный механизм порообразования фосфида индия / Я.А. Сычикова, А.С. Гайчук // Физика, электроника, электротехника: материалы научно-технической конференции (Сумы, 18 – 22 апреля 2011 г.). – С. 76. - <http://essuir.sumdu.edu.ua/handle/123456789/12800>
41. Suchikova Y. Structural and magnito-resonance properties of indiumphosphide / Y. Suchikova, B. Bekirov, I. Ivanchenko, V. Kidalov, N. Popenko // Teratech'10: The Seventh International Kharkov Symposium On Physics And Engineering Of Microwaves, Millimeter And Submillimeter Waves (Msmw'10) And Workshop On Terahertz Technologies. – Kharkov, Ukraine, 21-26 June 2010. – P. W-34.
42. Алферов, Ж.И. Нобелевская лекция по физике 2000 / Ж.И. Алферов // Успехи Физ. Наук. – 2002. – Т. 172. – С.1068–1086.
43. Kroemer H. Staggered-lineup heterojunctions as sources of tunable below-gap radiation: operating principle and semiconductor selection / H. Kroemer, G. Griffiths, // IEEE Electr. Dev. Lett. – 1983. – v.EDL-4. – P. 20–26.
44. Nadezhdinsky A.I. Modern Trends in Diode Laser Spectroscopy / A.I. Nadezhdinsky, A.M. Prokhorov // Proc. SPIE. – 1992. – V. 1724. – P. 2–24.
45. Генерация когерентного излучения в квантово-размерной структуре на одном гетеропереходе / А.Н. Баранов, Б.Е. Джуртанов, А.Н. Именков, А.А. Рогачев, Ю.М. Шерняков, Ю.П. Яковлев // ФТП. – 1986. – Т.20. – с.2217–2221.
46. Mikhailova M.P. Type II heterojunctions in the GaInAsSb/GaSb system / M.P. Mikhailova, A.N. Titkov // Semicond. Sci. Technol. – 1994. – V.9. – P. 1279–1295.

47. Mao Y. Energy-band offsets and electroluminescence in n-InAs_{1-x}Sb_x/N-GaSb heterojunctions grown by liquid phase epitaxy / Y. Mao, A. Krier // J. Cryst. Growth. – 1994. – V.23. – P. 503–507.
48. Электрические и фотоэлектрические свойства гетеропереходов InAs-Al_xGa_{1-x}Sb / Ж.И. Алферов, М.З. Жингарев, В.И. Корольков, Н.И. Мурсакулов, Л.Д. Праматарова, Д.Н. Третьяков // ОТН. – 1978. – Т. 12. – С. 312–318.
49. Electrons and holes in InAs-Ga(Al)Sb(As) quantum wells / H. Munekata, T.P. Smith, L. Esaki, L.L. Chang // J de Phys Coll. C5 Suppl. – 1987. – V.C5. – P.151–154.
50. Nakao M. Heterojunction band discontinuities of quaternary semiconductor alloys / M. Nakao, S. Yoshida, S. Gonda // Sol. St. Commun. – 1984. – V.49. – P. 663–666.
51. Субботин И.А. Рентгеновская диагностика в изучении особенностей формирования полупроводниковых наноструктур: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: спец. 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» / И.А. Субботин. – Москва, 2007. – 18 с.
52. Белявский В.И. Физические основы полупроводниковой нанотехнологии / Соросовский образовательный журнал. – 1998. - № 10. – С. 92 – 98.
53. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов: учебное пособие / С.В.Цыбуля, С.В.Черепанова. – Новосибирск: Издательство НГУ, 2008. – 92 с.
54. Третьяков Ю.Д. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Успехи химии. – 2009. – №78 (9). – С. 867 – 888.
55. Сичікова Я.О. Фотолюмінесценція поруватого фосфіду індію / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, Г.О. Сукач // Вісник Донецького національного університету, сер. А: природничі науки. – 2009. – № 2. – С. 177 – 179.
56. Tondare V. N. Stability of field emission current from porous n-GaAs (110) / V. N. Tondare, M. Naddaf, A. B. Bhise, S. V. Bhoraskar, D. S. Joag, A. B. Mandale, S. R. Sainkar// Appl. Phys. Lett. – 2002. – № 80(6). – P. 1085 – 1087.
57. Lehmann V. The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon / V. Lehmann // J. Electrochem. Soc. – 1993. – Vol. 140, № 10. – P. 2836 – 2843.

58. Grüning U. Two-dimensional infrared photonic band gap structure based on porous silicon / U. Grüning, V. Lehmann // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66 (24) – P. 3254 – 3256.
59. Кашкаров П. К. Необычные свойства нанокристаллического кремния / П. К. Кашкаров // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – №5. – С. 87 – 92.
60. Müller F. Structuring of Macroporous Silicon for Applications as Photonic Crystals / F. Müller, A. Birner, U. Gösele // *J. Porous Material.* – 2000. – № 7. – P. 201 – 204.
61. Свеженцова Е.В. Особенности формирования нанокристаллического кремния методом химического травления / Е.В. Свеженцова, Ф.Ф. Сизов, Л.Ю. Хоменкова, Н.Н. Мельниченко, Л.М. Капитанчук // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2005. – Т.27, №10. – С. 1395 – 1406.
62. Finnie C. M. Near-field photoluminescence of microcrystalline arsenic oxides produced in anodically processed gallium arsenide / C. M. Finnie, P. W. Bohn // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – №74(8). – P. 1096 – 1098.
63. Сычикова Я. А. Формирование пористой структуры фосфида индия с заданными свойствами: монография / Я. А. Сычикова, В. В. Кидалов, Г. А. Сукач. — Донецк: Юго-Восток, 2010. — 230 с.
64. Taketomo Sato. Self-assembled formation of uniform InP nanopore arrays by electrochemical anodization in HCl based electrolyte / Taketomo Sato, Toshiyuki Fujino, Hideki Hasegawa // *Applied Surface Science.* – 2006. - 2525. – p. 457– 146
65. Toshiyuki Fujino. Electrochemical Formation of Chaotic and Regular Nanostructures on (001) and (111) B InP Substrates and Their Photoluminescence Characterizations / Toshiyuki Fujino, Takeshi Kimura, Taketomo Sato, Hideki Hasegawa, Tamotsu Hashizume // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology.* - 2006. Volume 4. - p. 184 – 190
66. Сычикова Я.А. Влияние состава электролита на величину порогового напряжения начала порообразования фосфида индия // *ФИП.* - 2010. – т.8. - №3. – С. 259 – 264
67. Сычикова Я.А. Исследование полос роста фосфида индия методом селективного электрохимического травления / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies.* – 2010. - № 1. - С. 52-57
68. Suchikova J. A. Morphology of porous n-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution / J. A. Suchikova, V. V.

- Kidalov, G. A. Sukach // Functional Materials 17. – 2010. – № 1. - P. 1-4
69. Пат. 49947 Україна, МПК (2006): G01N 27/00. Спосіб отримання поруватої поверхні фосфіду індію р-типу методом фотоелектрохімічного травлення / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О.; заявник та патентовласник Сичікова Я.О. - u201003113; заявл. 18.03.2010; опубл. 11.05.2010. Бюл. № 9/2010
70. Сычикова Я.А. Тестування поверхні фосфіду індію / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, О. С. Балан, Г.О. Сукач // Ж. нано- і електрон. фіз. – 2010. - № 1. - С. 84-88
71. Сычикова Я.А. Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах n-InP (111) / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Физика и техника полупроводников. – 2011. – т. 45/ – № 1. - С. 123-126.
72. Сычикова Я.А. Видимая фотолюминесценция пористого фосфида индия / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Оптика неоднородных структур 2011: материалы Международной научно-практической конференции (Беларусь, Могилев, 16 – 17 февраля 2010 г.) — Б.: Минск. – С. 93.
73. Сычикова Я.А. Влияние степени пористости фосфида индия на процессы излучательной рекомбинации / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, А.А. Коноваленко, В.В. Кардаш // Актуальные вопросы теоретической и прикладной биофизики, физики и химии БФФХ: материалы VI международной научно-технической конференции (г. Севастополь, 26 - 30 апреля 2010 г.) – С. 38 – 42.
74. Leisner M. Pore growth on n-InP investigated by in situ FFT impedance spectroscopy / M. Leisner, J. Carstensen, A. Cojocaru, H. Föll // Phys. Stat. Sol. (c). – 2009. – Vol. 206. – P. 1566 – 1571.
75. Сычикова Я.А. Эволюция спектров фотолюминесценции пористого фосфида индия / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, А.А. Коноваленко, А.С. Балан // Актуальные проблемы современных наук: материалы бой международной научно-практической конференции (Польша, г. Премышль, 7 – 15 июля 2010 г.) – Премышль: Наука и студия, 2010. – С. 58 – 60.
76. Suchikova Y. Usage of porous InP as substrate for InN films / Y. Suchikova, V. Kidalov, G. Sukach // 218th ECS Meeting: Abstracts International conference (Las Vegas, NV, 2010). – P. 187.
77. Balasubramanian S. Passivation of surface and bulk defects in InP / S. Balasubramanian, V. Kumar N. Balasubramanian, V. Premachandran // Defect engineering in semiconductor growth: processing and device

- technology symposium (San Francisco, CA, USA, 26 April-1 May 1992). – 1992. – P. 413 – 418.
78. Сычикова Я.А. Исследование химического состава пористой поверхности n-InP (111) / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского: серия физико-математические науки. – Т. 23 (62). – 2010 г. – С. 107 – 114.
79. Сичікова Я.О. Особливості пороутворення напівпровідників на прикладі селеніду цинку та фосфіду індію / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов, О.В. Мараховський, Г.О. Сукач // Електроніка та зв'язок. – 2011. – Т. 5. – С. 13 – 17.
80. Пат. 57476 Україна, МПК (2011.01): H01L 21. Спосіб визначення кристалографічної орієнтації поверхні фосфіду індію / Сичікова Я.О., Кідалов В.В., Сукач Г.О.; заявник та патентовласник Сичікова Я.О. – № u201011543; заявл. 28.09.2010; опубл. 12.09.2011, Бюл. № 17/2011.
81. Suchikova Y. Nitride Films on the basis nanoporous III – V – structures / Y. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // ICFM-2011 Functional Materials: abstracts International Conference. (Ukraine, Crimea, Partenit, 3 – 8 October 2009) – P. 395.
82. Fujikura H. Electrochemical formation of uniform and straight nanopore arrays on (001) InP surfaces and their photoluminescence characterizations / H. Fujikura, A.M. Liu, A. Hamamatsu, T. Sato, H. Hasegawa // Jpn. J. Appl. Phys. –2000. – Vol.39, Part 1 (7B). – P. 4616 – 4620.
83. Zeng A.S. Formation of uniform and square nanopore arrays on (100) InP surfaces by a two-step etching method / A.S. Zeng, M.J. Zheng, L. Ma, W.Z. Shen // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17 (16). – P. 4163 – 4167.
84. Сычикова Я.А. Влияние кристаллографической ориентации на формирование пористой поверхности фосфида индия / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 91 — 99.
85. Сычикова Я.А. Исследование различных типов пор, полученных методом анодного травления на поверхности (111) InP / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского: Серия «Физика». – 2009. – Т. 22 (61). – № 1. – С. 164 – 169.
86. Сичікова Я.О. Методика отримання та дослідження морфології поруватих шарів p-InP та p-GaAs / Я.О. Сичікова, В.В. Кідалов,

- Г.О. Сукач, О.І. Кірілаш // Електроніка та зв'язок. – 2010. – Т. 4, № 57. – С. 34 – 36.
87. Сичікова Я.О. Напівпровідникові квантові точки / Я. О. Сичікова, Є.І. Крилов // Наукова індустрія європейського континенту 2012: матеріали VIII міжнародної науково-технічної конференції (Чехія, м. Прага, 27.11 – 5.12 2012 р.). – Прага: Видавничій дім «Освіта та наука». – 2012. – С. 50 – 52.
88. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников: учеб. пособие / В.А. Батенков. – [2-е изд., допол.], – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. – 2002. – 162 с.
89. Хомченко Г.П. Окислительно-восстановительные реакции / Г.П. Хомченко К.И. Севастьянова. – К.: Просвещение. – 1989. – 141 с.
90. Дамаскин Б.Б. Химия / Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий, Г.А.Цирли — М.: Колос С. – 2006. – 672 с.
91. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа / Дж. Плэмбек. – М.: Мир. – 1985. – 496 с.
92. Costas C. Modern Aspects of Electrochemistry / C. Costas, G. Vayenas, Ralph E. White, Maria E. Gamboa-Aldeco. – Springer. – 2008 – 420 p.
93. Гуртов, В. А.Твердотельная электроника: Учеб. пособие / В. А. Гуртов. – Москва. – 2005. – 492 с.
94. Третьак О.В. Основы фізики напівпровідників: підручник / О.В. Третьак, В.З. Лозовський. – К. – 2009. – 383 с.
95. Nozik A. J. Physical chemistry of semiconductor-liquid interfaces / A. J. Nozik, R. Memming // Journal of Physical Chemistry. – Vol. 100 (31). – 1996. – p. 13061–13078.
96. Ла Мантия Ф. Визначення граничного струму при анодному електрохімічному травленні / Ф. Ла Мантия, Х. Хабазакі, М. Сантамарія, Ф. Ди Кварто // Электрохимия. – Т. 46, №11. – 2010. – С. 1395–1412.
97. Протасов Ю. С. Твердотельная электроника / Ю. С. Протасов, С. Н. Чувашев – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2003. – 480 с.
98. Сычикова Я.А. Зависимость величины порогового напряжения порообразования фосфида индия от состава электролита / Я.А. Сычикова, В.В. Кидалов, Г.А. Сукач // Поверхность. рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 5. – С. 1–6.

РОЗДІЛ 5

ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ЕНЕРГІЇ НА ОСНОВІ ПОРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ

5.1. Фотоелектричні перетворювачі енергії на основі поруватого кремнію

5.1.1. *Передумови застосування поруватого кремнію у сонячній енергетиці*

Сучасні соціально-екологічні та економічні тенденції розвитку соціуму визначають ключове значення енергетики в стратегії переходу суспільства до сталого розвитку. Проблеми енергетики виступають в якості ключової глобальної проблеми сучасності, від характеру вирішення яких прямо залежать не тільки подолання екологічної кризи, а й побудова глобальної економіки і стратегій розвитку. Звідси впливає актуальність пошуку альтернативних способів забезпечення людства енергією.

Зростання індустріальної потужності людства засноване, головним чином, на прогресі у галузі енергетичних технологій. Енергетика відіграє центральну роль, як у виникненні екологічної кризи, так і в його подоланні. Найважливішим механізмом гармонізації системи «суспільство-енергетика-біосфера» виступає послідовний перехід до широкомасштабного впровадження в енергетику альтернативних джерел енергії.

Найбільш перспективним методом нетрадиційної енергетики виступає фотоелектричний метод перетворення сонячної енергії завдяки наявним перевагам:

- 1) пряме перетворення енергії світлових квантів в електричну;
- 2) різноманіття елементарної бази для виготовлення сонячних елементів;
- 3) можливість створення модульних систем різної потужності;
- 4) можливість використання концентрованого сонячного випромінювання;
- 5) безшумність;

- 6) простота експлуатації;
- 7) екологічність і т. д.

Серед недоліків використання енергії сонця найчастіше виділяють наступні:

- висока собівартість сонячних панелей;
- вироблення електроенергії тільки протягом світлового дня;
- залежність від кліматичних умов;
- потреба у великих площах для установки фотоелектричних станцій;
- проблеми з акумулюванням енергії;
- недосконалість технології і невеликий ККД тощо.

Саме недосконалість технології створення фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) і їх низький ККД є основним стримуючим фактором глобальної заміни традиційної енергетики на відновлювану. Тобто існує потреба в розробці інноваційних технологій, здатних підвищити ККД та інші електрофізичні характеристики сонячних панелей.

У зв'язку з цим актуальними являються дослідження, що присвячені пошуку шляхів удосконалення технологічних процесів виготовлення фотоелектричних перетворювачів. При розробці відповідних технологічних рішень необхідно враховувати особливості матеріалів, що використовуються у якості сировини для ФЕП.

У даному розділі розглянуто процес підготовки кремнієвих пластин до подальшого використання їх у якості основної складової сонячної панелі.

Одним з найбільш проблемних питань у даному процесі являється деградація кремнію у процесі експлуатації та високі показники коефіцієнту відбиття, що значною мірою впливає на експлуатаційні характеристики ФЕП.

Для виявлення основних закономірностей впливу стану кремнієвих пластин на технологічні показники фотоелектричних перетворювачів проводився технологічний аудит, що має на меті визначення доцільності наноструктурування монокристалічних злитків та проведення пасивації їх поверхні.

Основою найпоширеніших на сьогодні комерційних фотоелектричних пристроїв є твердотільні монокристалічні кремнієві сонячні елементи з р-п-переходами [1]. Добре відпрацьована технологія отримання та обробки монокристалічного кремнію дозволяє очікувати утримання ключових позицій для сонячних елементів на його основі в найближчому майбутньому [2].

Кремній є другим найбільш поширеним елементом у земній корі (35%) після кисню. Це основний матеріал для фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання спектру в діапазоні від ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області спектра, проте він може поглинати невелику частину сонячної радіації, тобто може перетворювати фотони з енергією забороненої зони кремнію. Теоретична крива для ефективності перетворення матеріалів сонячних елементів в порівнянні з шириною забороненої зони (рис. 5.1) показує, що кремній (1,1 еВ) не знаходиться на максимумі кривої (близько 1,4-1,5 еВ), але відносно близько до нього. Ефективність для ідеальних кремнієвих сонячних батарей може досягати близько 30% (при 300K).

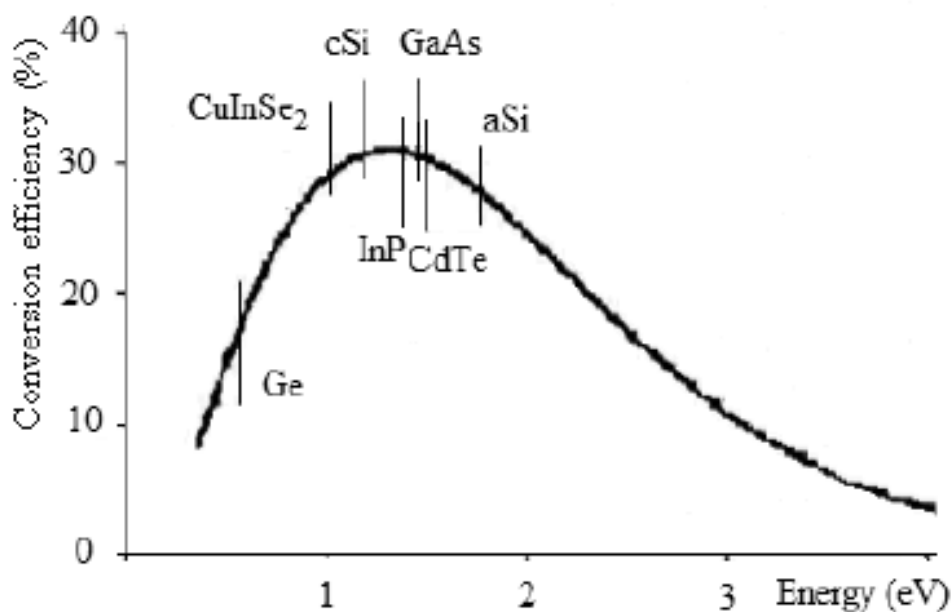


Рис. 5.1. Ефективність перетворення в залежності від ширини забороненої зони напівпровідника (при 300K) [3]

Широкому застосуванню фотоелектричних перетворювачів перешкоджають, в першу чергу, висока вартість технологій

одержання монокристалічних плівок кремнію і полікомпонентна технологія багатошарових напівпровідникових структур. Сонячні елементи на основі моно-Si мають ККД близько 15-20 %.

Через високий коефіцієнт заломлення кремнію ($n = 3,5$) значна частина сонячного випромінювання відбивається від поверхні фотовольтаїчного перетворювача (величина відображення може становити $\sim 35\%$) і, отже, не вносить вкладу в процес генерації електронно-діркових пар. Це веде до зменшення ККД таких перетворювачів [4]. Як правило, завдання зниження відображення вирішується нанесенням на поверхню сонячних елементів антивідбиваючих покриттів. Застосування таких покриттів призводить до збільшення коефіцієнта ефективності перетворення, подовження терміну служби і поліпшення електрофізичних і робочих характеристик фотовольтаїчних перетворювачів. Високий показник заломлення кристалічного кремнію в сонячному спектрі 300–1100 нм створює великі оптичні втрати, які можуть бути зменшені за допомогою просвітлюючого покриття (ARC). Незважаючи на те, високоефективні подвійні і потрійні антивідбиваючі покриття доступні, більшість промислових кристалічних кремнієвих сонячних елементів використовують простий і недорогий одношаровий ARC з відносно поганими анти відбиваючими властивостями.

Технічну та економічну альтернативу існуючим пристроям можуть в найближчому майбутньому скласти елементи, принцип дії яких ґрунтується на фотоелектрохімічних методах перетворення поверхні.

Серед основних напрямків подолання проблеми недосконалості фотоелектричних перетворювачів енергії можуть бути виділені наступні:

- пошук нових матеріалів для сонячних панелей [5,6];
- удосконалення технологічного процесу підготовки елементарної бази [7–10];
- використання антивідбиваючих покриттів для ФЕП [11, 12].

Перше спостереження видимої фотолюмінесценції при кімнатній температурі в наноструктурованому пористому кремнію відкрило можливості широкого спектру фотонних і біологічних застосувань в зв'язку зі зміною показника заломлення, більшим відношенням поверхня/обсяг і біосумісність пористого кремнію [13]. На

сьогоднішній день пористий кремній швидко стає універсальний матеріал для технології сонячних батарей.

Кристалічна структура, хімічні, електричні, фотолюмінесценції та оптичні властивості пористого кремнію широко вивчалися різними експериментальними методами [14]. Пористий кремній може бути утворений шляхом хімічного травлення, електрохімічного травлення і фотоелектрохімічного травлення кремнію в розчинах плавикової кислоти при кімнатній температурі. Тому хімічна технологія може бути більш адаптована до промислового виготовлення сонячних батарей, завдяки своїй простоті і низькій вартості. Пористість, товщина, показник заломлення шару, розмір пор і т.д. залежать від параметрів процесу (електролізу, щільності струму, температури, орієнтації кристала, типу легування і концентрації носіїв заряду, часу травлення і т.д.). Розміри пор і пори стінок можна варіювати від 5–10 нм до сотень мікрметрів в залежності від параметрів виготовлення.

Зокрема, у роботі [5] запропоновано фотоелектричний перетворювач, що має двосторонню чутливість та виготовляється на базових кристалах як р- так і n-типу. Зменшення швидкості поверхневої рекомбінації в таких ФЕП забезпечується при реалізації методики характерної для ФЕП з PERL-структурою. Ефективне поглинання сонячного випромінювання забезпечено шляхом використанням хаотичної текстури типу прямих пірамід без подальшої фотолітографії. Коефіцієнт відбиття від фронтальної поверхні ФЕП з DSBC-структурою становить 5-8 %. Такі ФЕП в режимі опромінення AM1,5 мають наступні вихідні параметри U_{xx} – 704-706 мВ, J_{K3} – 42,2 мА/см², FF – 0,82-0,83. Також їх технологічні аспекти дозволили досягти наступних значень вихідних параметрів: U_{xx} – 663-665 мВ, J_{K3} – 32,6-36,6 мА/см², FF – 0,76-0,78 η – 16,8-18,6 %.

Авторами роботи [6] було запропоновано ресурсозберігаючу промислову технологію виготовлення радіаційностійких ФЕП n+ -р-р+ типу площею 7 см² на основі дешевого монокристалічного кремнію марки КДБ-10, вирощеного методом Чохральського, з товщиною $t_k=350\pm50$ мкм, орієнтацією (111) і (100), які в режимі опромінення AM0 мають ефективність 12-15 %. Розробка таких ФЕП забезпечила можливість їх використання для компонування сонячної

батареї космічного апарату КС5МФ2 «Мікрон» – першого в Україні з космічних апаратів серії «Мікросупутник».

Технологія отримання пористих шарів напівпровідників методом електрохімічного травлення представлена нами у роботах [7–9]. Використання пористого кремнію для сонячних панелей досліджено авторами роботи [10]. У роботі доведено, що збільшення ефективності перетворення (близько 25-30 %) досягається для por-Si сонячних батарей у порівнянні з комірками без поруватого шару.

Автори робіт [11, 12] вважають, що найбільш перспективним антивідбиваючим покриттям для фотоелектрохімічних комірок являється оксид цинку (ZnO). Цей матеріал є дешевим, доступним і нетоксичним. Однак єдиної думки щодо морфології цих покриттів поки ще існує.

Таким чином, результати аналізу дозволяють зробити висновок про те, що єдиної думки щодо можливості підвищення ефективності фотоелектричного перетворення енергії не існує. Вочевидь, вибір найбільш прийнятного технічного рішення повинен базуватися на експериментальних та теоретичних дослідженнях структури та властивостей поруватих шарів кремнію.

5.1.2. Загальні закономірності утворення поруватого шару на поверхні монокристалічного кремнію

Поруватий кремній, як правило, формується методом хімічного або фотоелектрохімічного травлення. Механізму цього процесу присвячено безліч робіт [15–48]. Наведемо лише найбільш загальні закономірності цього процесу.

Короткочасне травлення кристала викликає утворення фігур травлення (найчастіше ямок) і шарів розчинення на його поверхнях без втрати макроскопічних особливостей (макроморфології), у той час як тривале травлення сприяє виникненню макроскопічної форми у кристала, відмінною від початкової. Як мікро-, так і макроморфологія кристалів залежать від параметрів травлення і складають предмет теоретичного та експериментального дослідження.

Поверхню кристала можна розглядати як різкий обрив періодичності ґратки кристалу. Така ідеальна поверхня складається з

шару атомів або іонів, паралельного кристалографічній площині, з ненасиченими зв'язками, спрямованими від даної поверхні.

Так як поверхня з ненасиченими зв'язками між іонами і атомами буде відповідати стану з більш високою енергією, атоми поверхні в реальному кристалі будуть перебудовуватися таким чином, щоб забезпечити більш низьку поверхневу енергію. Тоді реальні поверхні можна вважати деформованими в результаті можливої перебудови поверхневих атомів і зміщення оточуючих їх зарядів. У разі структур типу цинкової обманки перебудова поверхні йде в сторону мінімізації числа ненасичених зв'язків. Адсорбція сторонніх речовин на поверхні напівпровідників може також знижувати поверхневу енергію.

Коли кристал поміщають в розчин травника, розчинення починається не миттєво. За невеликий час на межі розділу розвивається так званий подвійний шар як наслідок різниці хімічних потенціалів іонів в кристалі і в розчині.

Розчинення кристала йде за рахунок дифузії реагуючих частинок в шарі поверхні розділу до місць активного розчинення. Внаслідок обмежень, що накладаються кристалічною ґраткою, передбачається, що дифузія в цьому роздільному шарі йде повільніше, ніж в об'ємному середовищі.

При деяких величинах різниці хімічного потенціалу, коли швидкість поверхневих реакцій мала, розчинені іони можуть скупчуватися на першому шарі мономолекулярної висоти. Однак при зростанні різниці потенціалу концентрація розчинених іонів зростає, а разом з нею зростає і товщина шару. Завдяки взаємодії у вигляді взаємного тяжіння і відштовхування між іонами різних типів розділовий шар може досягати товщини порядку декількох тисяч мономолекулярних шарів.

Проте завдяки наявності середовища розчинника такі взаємодії не настільки сильні, щоб утримати іони на малій відстані. Тому на відстані в кілька мономолекулярних шарів від поверхні кристала шар розсіяний. Існування дифузійного шару можливо в нерухомих розчинах. При перемішуванні, коли є сприятлива можливість перенесення іонів в середовище, товщина дифузійного шару зменшується, так, що при певній швидкості перемішування товщина

шару поверхні розділу досягає постійної величини порядку декількох мономолекулярних відстаней.

Застосування методу травлення засноване на формуванні видимих різких контрастних ямок травлення в місцях виходу дислокацій. Необхідною умовою формування таких ямок є певне співвідношення між трьома швидкостями розчинення. Перша, нормальна швидкість травлення V_n спрямована уздовж дислокаційної лінії, по нормалі до поверхні. Тангенціальна, або бічна, швидкість травлення V_t описує швидкість поширення елементарних ступенів уздовж поверхні. Нарешті, швидкість V_p відображає розчинення або полірування поверхні в областях, вільних від дислокацій. Ця швидкість також спрямована по нормалі до поверхні.

Абсолютні значення швидкостей для якогось кристала визначаються природою і складом травника, а також умовами травлення (наприклад, температурою, перемішуванням травника). Домішки, сегрегації уздовж дислокаційних ліній, також впливають на величини V_n і V_t .

Коли кристал поміщають травник, на кордоні розділу кристал/рідина утворюється подвійний шар. Цей шар складається з іонів, вибірково адсорбованих поверхнею. Оскільки структура різних поверхонь кристала різна, характер адсорбції рідини помітно змінюється від поверхні до поверхні. Отже, природа і товщина такого міжфазного шару, що утворюється на різних гранях, різні.

Адсорбція іонів або молекул реагенту призводить до утворення на поверхні кристала адсорбованих комплексів. Ці комплекси згодом дисоціюють на продукти реакції. У результаті після утворення міжфазного шару подальші реакції між кристалом і травником залежать від стійкості і розчинності продуктів реакції, що утворюються на поверхні кристалу. Якщо їх розчинність низька, товщина шару продуктів реакції зростає і процес розчинення зрештою припиняється. Така ситуація звичайно зустрічається при високій концентрації кислот або у в'язких розчинах. Якщо продукти реакції добре розчинні, товщина шару може тимчасово зменшуватися, а процес розчинення йти швидше. Однак у таких ситуаціях важливу роль відіграють дифузія вступуючих у реакцію і прореагувавших частинок до поверхні і від неї, а також реакції, які йдуть на поверхні.

Розчинення кристала в розчині є гетерогенний каталітичний процес. Тому процес розчинення повинен включати в себе послідовні етапи (рис. 5.2).



Рис. 5.2. Етапи розчинення кристалу при електрохімічній обробці

Будь-який з цих етапів може стримувати процес травлення. Етапи 1 і 10 перенесення реагуючих речовин і продуктів реакції визначаються дифузійної кінетикою, тоді як всі інші етапи обмежуються швидкістю реакції між кристалом і травником, міграцією реагуючих і прореагувавших речовин по поверхні, а також поверхневими реакціями, включаючи адсорбцію. Деякі з етапів

розчинення можуть бути важливі в певних системах, тоді як інші можуть не грати ніякої ролі в процесі травлення.

Є декілька типів реакцій на поверхні кристала під час його розчинення. Для вивчення таких реакцій часто розглядався процес відриву іонів або атомів від поверхні кристала. Процес має місце тільки тоді, коли при цьому звільняється енергія. Процес може бути чисто фізичним, а може протікати з утворенням продуктів реакції як результату взаємодії між кристалом і травником. Відповідно після травлення в травниках можуть існувати іони (або молекули, або атоми) кристала або продуктів реакції.

5.1.3. Утворення оксидних шарів на поверхні поруватого кремнію

Розчинення напівпровідників носить характер корозії металів, яка включає в себе утворення поверхневого шару фази оксиду або сульфїду. Для того щоб зрозуміти можливість утворення оксиду на поверхні напівпровідника, використовуємо поняття зміни вільної енергії, що представляється рівнянням

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

тут ΔH означає зміну ентальпії, а ΔS – зміну ентропії для даної реакції. Взаємодія багатьох «чистих» металів з киснем, особливо при підвищених температури, призводить до виділення вільної енергії, і, отже, при цьому можливий процес окислення.

Зростання оксидних шарів на поверхні напівпровідника підпорядковується наступним кінетичним законам:

- лінійний закон: $m = k_1 t$;
- параболічний закон: $m = (k_2 + k_3 t)^{1/2}$;
- кубічний закон: $m = (k_4 + k_5 t)^{1/3}$;
- логарифмічний закон: $m = k_6 \ln(k_7 + k_8 t)$,

де m – маса оксиду, що утворився через час t , а k_n – постійна.

Далі, є граничний закон, згідно з яким маса плівки оксиду через деякий час досягає постійного значення.

Під час утворення оксидного шару напівпровідник і реагент відокремлюються цим шаром один від одного. Продовження зростання оксиду є результат міграції реагенту через цей поверхневий

шар. Якщо утворився на поверхні шар оксиду поруватий, окислення продовжується до тих пір, поки не окислиться весь напівпровідник. Якщо шар оксиду суцільний, щільно прилягає до поверхні і не містить пор, він оберігає напівпровідник від подальшого окислення.

Як правило, суцільні плівки на кристалах дуже тонкі, а поруваті – товсті. Структура шару оксиду залежить від структури напівпровідника, а його орієнтація визначається експериментальними умовами, такими, як температура і наявність кисню. Коли окислювання йде в кілька етапів, склад і властивості результуючої оксидної плівки також визначаються експериментальними умовами.

Окислення напівпровідників не обмежується впливом атмосферного повітря або підвищених температур. Окислення також йде під час хімічного травлення, а також при подальшому відмиванні. Утворений в результаті оксид не обов'язково є стехіометричним або гомогенним, причому можливі як поруваті, так і суцільні плівки.

Швидкість окислення на поверхні залежить від природи і концентрації окислюючого реагенту, а також від природи оксиду. Зростання оксидних плівок при травленні підкоряється законам окислення, які описані вище.

Утворення поверхневих оксидних плівок може змінювати весь процес розчинення. Щільно прилеглі і суцільні поверхневі плівки уповільнюють розчинення, проте хімічний вплив може бути локалізовано на ділянках, більш доступних для електроліту внаслідок розвитку на них тріщин і отворів. Якщо оксидна плівка, що утворилася на поверхні кристалу, не прилягає щільно і є поруватою, травлення не затримується, проте хімічний вплив може бути також локалізовано в деяких областях.

Пухкі і нещільно прилеглі плівки, що утворилися в окислюючих травниках, не завжди надають скільки-небудь помітний вплив на процес травлення. Пасивування може бути попереджено присутністю в розчині компонента, зазвичай званого комплексоутворюючим, який перетворює оксид в розчинне з'єднання. Для напівпровідників часто використовується плавикова кислота, хоча подібним же чином діють і органічні кислоти, такі, як щавлева і винна. Відомі й інші ефективні комплексоутворюючі агенти, наприклад багатоатомні спирти.

Якщо під час травлення йде чисте споживання носіїв, швидкість витрачання дірок в анодні реакції перевищує швидкість їх виникнення в катодній реакції, так що надходження дірок, що забезпечується тепловою генерацією і дифузією, може визначати швидкість розчинення матеріалу n-типу.

Подібним чином, коли швидкість споживання електронів в катодній реакції перевищує швидкість їх генерації в анодній реакції, поставка електронів може визначати швидкість розчинення напівпровідника p-типу.

Окислювально-відновні травники для напівпровідників звичайно припускають перенесення двох чи меншого числа зарядів і дають початок хімічній плямі на поверхні напівпровідника. Це пляма з'являється як результат незавершеного окислення напівпровідника за рахунок швидкого збіднення окислюючого агента поблизу кордону розділу напівпровідник/травник. Утворення плями має місце особливо при низьких концентраціях окислюючого агента.

5.1.4. Формування $por-Si$ та аналіз морфологічних властивостей

Для експерименту було вибрано зразки монокристалічного кремнію n-типу сонячної якості (кремній з вмістом кремнію понад 99,99 % за вагою, із середніми значеннями часу життя нерівноважних носіїв до 25 мкс і питомим електроопором до 10 Ом*см). Орієнтація поверхні: (111), (100), (001). Монокристали кремнію було вирощено за методом Чохральського та леговано фосфором. Злитки було розрізано на пластини товщиною 1 мм за допомогою методу дротяного різання алмазно-імпрегнованим дротом. Перед експериментом зразки очищувалися в ацетоні та ізопропанолі.

Шари поруватого кремнію було сформовано шляхом електрохімічного травлення в розчинах плавикової кислоти при кімнатній температурі. Цей метод є найпоширенішим для виготовлення поруватих напівпровідників, завдяки простоті та дешевизні. Крім того, цей метод відрізняється від інших швидкістю та контрольованістю процесу. У технічному відношенні можлива багатоваріантна реалізація способу, його поєднання з іншими

додатковими (зовнішніми) фізико-технологічними впливами, факторами, полями і т. д.

Ще одним фактором, що робить електрохімічну обробку кристалів привабливим методом для формування поруватих просторів являється можливість для настройки розміру пор від декількох нанометрів до десятків мікрометрів. Це досягається шляхом коригування рівня легування і орієнтації поверхні пластин та умов травлення. Крім того, широкий спектр поруватих характеристик, таких як товщина шару, поруватість, ефективна площа поверхні і морфологія, можливо контролювати, змінюючи умови травлення.

Умови експерименту обиралися у наступному діапазоні характеристик:

- щільність струму – від 10 mA/cm^2 до $2,2 \text{ A/cm}^2$;
- час травлення – від 5 до 30 хв;
- електроліт – $\text{HF:H}_2\text{O} = 1:1$;
- температура електроліту 20°C .

Схему найбільш простого гальванічного елемента наведено на рис. 5.3. Кремнієва пластина виступає в якості анода, платина є катодом.

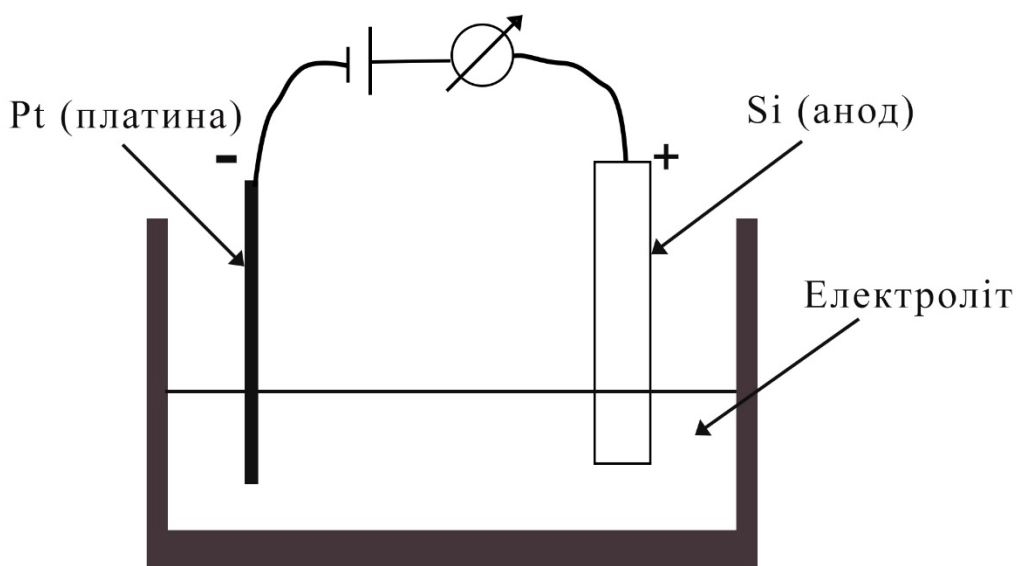


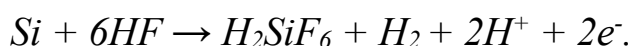
Рис. 5.3. Схема пристрою для електрохімічного травлення кремнію

Після експерименту зразки проходили декілька етапів очистки: промивання в етанолі, просушування деіонізованим повітрям та

відпал у потоці азоту. Відпал проводиться з метою стабілізації властивостей поруватих пластин. При такому способі пасивації з поверхні напівпровідника видаляється шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу. Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища.

Товщина поруватого шару кремнію на підкладці Si коригує з тривалістю травлення. Пористість, тобто частка пустот в пористому шарі, залежить від щільності струму, складу електроліту, опору і щільності легування підкладки Si.

Анодна реакція під час формування поруватого шару може бути записана у вигляді:



Атоми кремнію утворюють адатоми SiF_6^{2-} , що потребують присутності іонів F^- (з розчину HF) [8]. Адатоми вириваються з поверхні пластини та утворюють зародкові отвори, що позитивно заряджені. Концентрація дірок в кремнії n-типу достатня (близько 10^{14} - 10^{18} см^{-3}) для формування пор нанометрового розміру.

При використанні досить низької щільності струму (від 10 до 200 мА/см^2) відбувається локальний розчин поверхні монокристалічного кремнію. Зародкові пори утворюються у місцях скупчення поверхневих дефектів, далі відбувається ріст пор в глибину кремнієвої підкладки. Цей процес відбувається за рахунок дифузії дірок до межі розділу Si-електроліт.

У випадку високої щільності струму ($0,3$ – 1 А/ см^2), коли кількість дірок, що рухаються до кордону Si-електроліт дуже висока, найбільш прийнятний є процес травлення верхніх областей кремнієвої підкладки. Це забезпечує рівномірне травлення поверхні кремнію та утворення гладкої поверхні підкладки (так званий процес електролітичного полірування).

Підвищення щільності струму вище критичної позначки в кінці процесу призводить до від'єднання поруватої плівки кремнію від підкладки Si. Така поведінка при високій щільності

струму виявляється корисною для відділення поруватих шарів від підкладки.

На рис. 5.4 наведено морфологію поруватого кремнію, вирощеного на поверхні моно-Si n-типу. Поруватий шар має розвинену структуру, розмір пор варіюється від 0,2 до 3 мкм, пористість складає близько 70 %. Товщина поруватого шару досягає 35 мкм. Пори мають стовбчатую структуру.

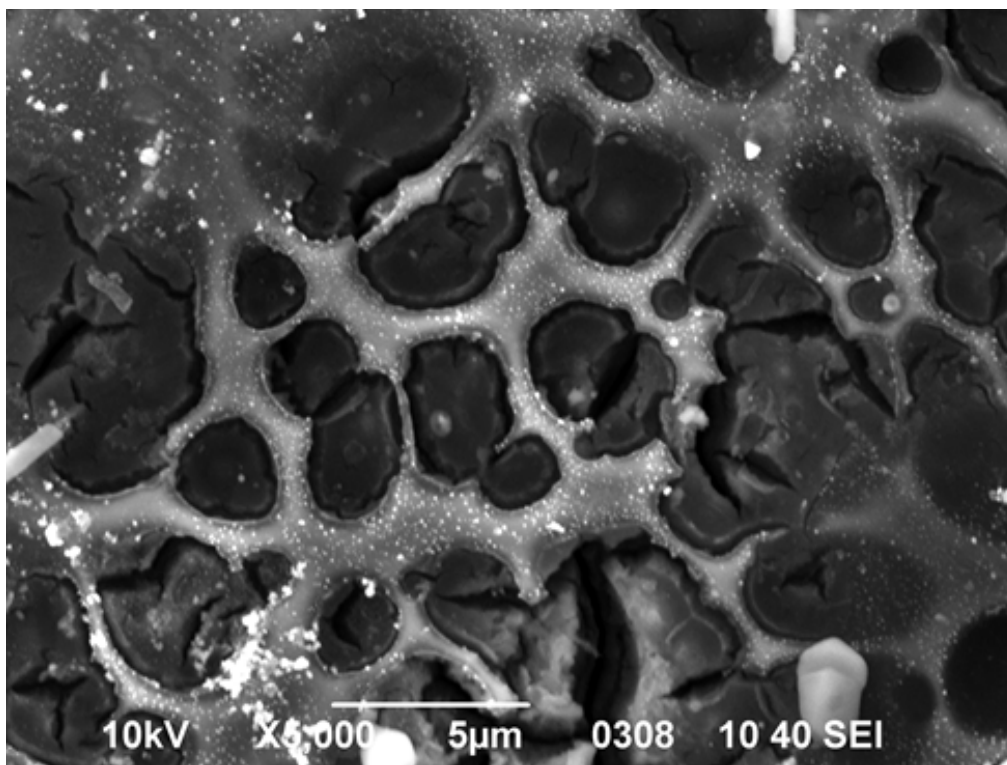


Рис. 5.4. Морфологія por-Si (100): щільність струму $j = 150 \text{ mA/cm}^2$, час травлення $t = 20 \text{ хв}$, електроліт $\text{HF:H}_2\text{O} = 1:1$

У наведеному випадку спостерігається неоднорідність поруватості і товщини поруватих шарів. Швидше за все, це відбувається через наявність бульбашок, які формуються в електроліті та приклеюються до поверхні кремнію. Щоб уникнути цієї неоднорідності, концентрація HF повинна бути локально постійною на поверхні кремнієвої підкладки. Видалення бульбашок з поверхні кремнієвої пластини, а отже і отримання однорідних шарів поруватого кремнію здійснюється за допомогою перемішування електроліту. Відстань між кремнієвою пластиною і платиновим

катодом також впливає на однорідність, в той час як форма платинового катода практично не впливає на однорідність.

Товщина поруватого шару залежить насамперед від часу травлення. На рис. 5.5 наведено експериментальну залежність товщини поруватого простору кремнію (100) при наступних умовах травлення: щільність струму $j = 150 \text{ мА/см}^2$, час травлення $t = 20 \text{ хв}$, електроліт $\text{HF:H}_2\text{O} = 1:1$. Видно, що середня кінетика зростання поруватого шару кремнію становить близько $2,2 \text{ мкм/хв}$. Слід відмітити, що цей параметр визначається для кожного випадку травлення окремо.

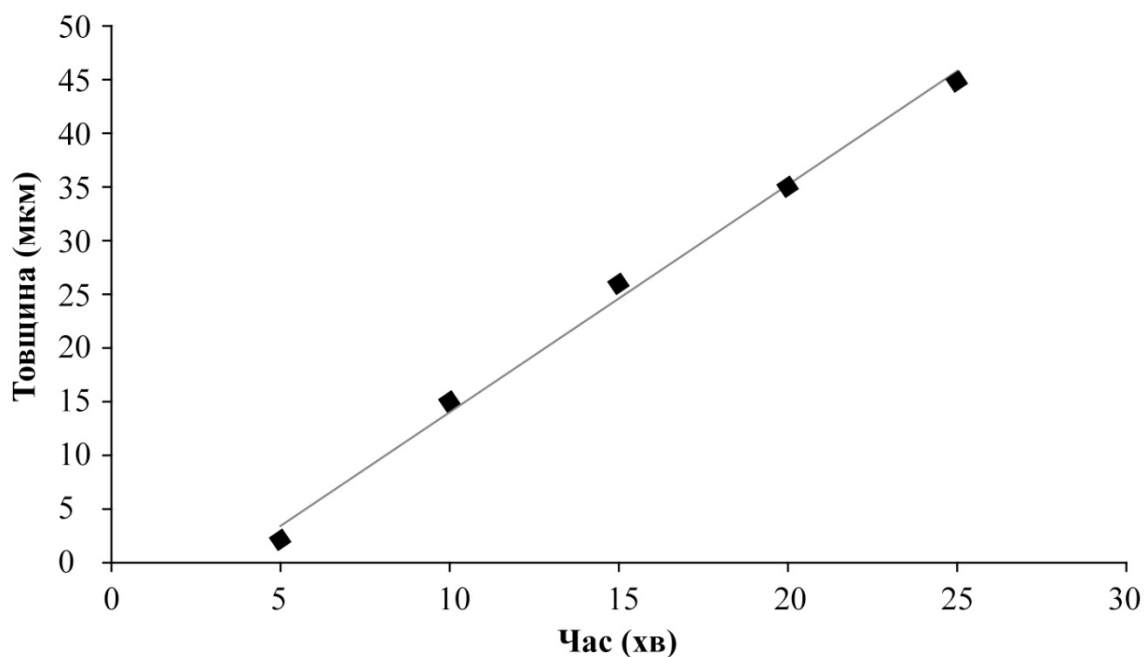


Рис. 5.5. Зростання товщини поруватого шару кремнію (100) при електролітичній обробці в 50 % розчині плавикової кислоти протягом 20 хв при постійній щільності струму $j = 150 \text{ мА/см}^2$

Поруватість демонструє майже лінійну залежність від щільності струму у діапазоні від 30 до 200 мА/см^2 (рис. 5.6) при незмінних інших параметрах.

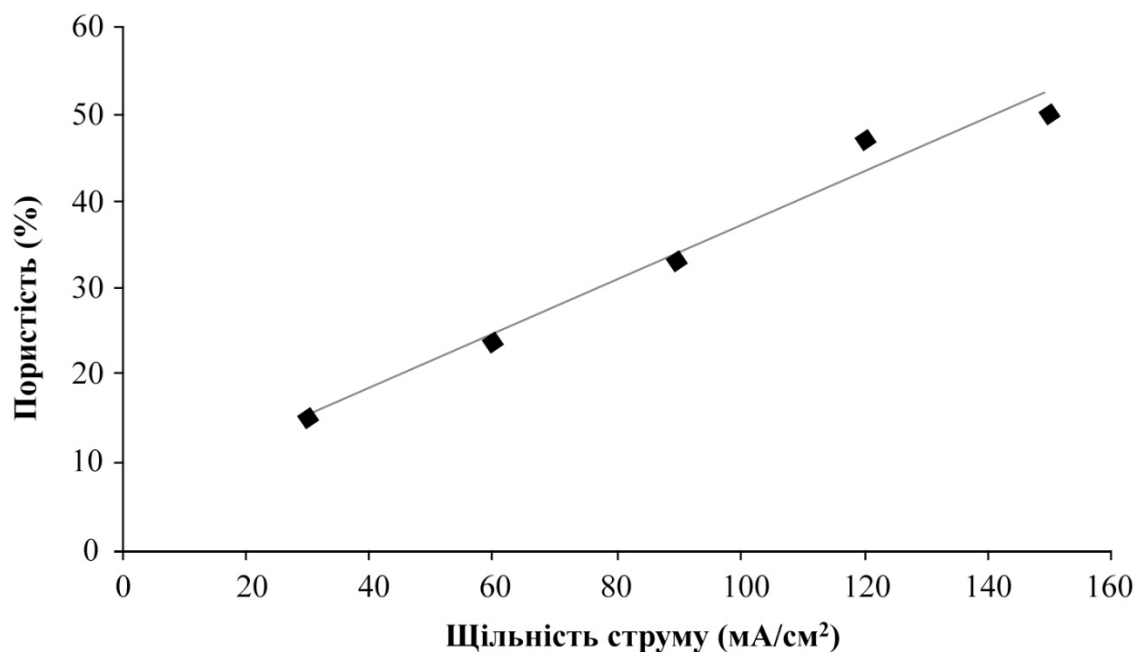


Рис. 5.6. Залежність пористості від щільності струму (для por-Si (100), щільність струму $j = 150 \text{ мА/см}^2$, час травлення $t = 20 \text{ хв}$, електроліт $\text{HF:H}_2\text{O} = 1:1$)

Слід відмітити, що поруватий кремній є особливою формою кристалічного кремнію. Кристалічна структура por-Si являє собою мережу з кремнію в нанорозмірних областях, що оточені порожніми просторами з дуже великим відношенням площі поверхні до об'єму (до $10^3 \text{ м}^2/\text{см}^3$) – так звана ефективна площа кристалу. При таких показниках квантові ефекти відіграють фундаментальну роль. Зокрема, фотолюмінесценція поруватого кремнію демонструє зсув у короткохвильову частину спектру по відношенню до монокристалу.

5.1.5. Підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів за рахунок наноструктурування кремнію

До матеріалів, що використовуються у якості сировини для виготовлення сонячних елементів висувається ряд вимог, серед яких:

- прямозонна структура;
- ширина забороненої зони від 1,1 до 1,7 еВ;
- повинні мати у складі легкодоступні й нетоксичні матеріали;
- добра фотоелектрична ефективність перетворення;

➤ довготривала стабільність.

Кремній є другим найбільш поширеним елементом у земній корі (35 %) після кисню. Це основний матеріал для фотоелектричного перетворення сонячного випромінювання спектру в діапазоні від ультрафіолетової до ближньої інфрачервоної області спектра, проте він може поглинати невелику частину сонячної радіації, тобто може перетворювати фотони з енергією забороненої зони кремнію. Теоретична крива для ефективності перетворення матеріалів сонячних елементів в порівнянні з шириною забороненої зони показує, що кремній (1,1 eV) не знаходиться на максимумі кривої (близько 1,4–1,5 eV), але відносно близько до нього. Ефективність для ідеальних кремнієвих сонячних батарей може досягати близько 30 % (при 300 K) [8].

Фотоелектронні властивості, пов'язані з непрямою структурою і високою відбивною здатністю кристалічного кремнію (близько 30–35 %) як і раніше залишають його претендентом для створення сонячних батарей з високою ефективністю перетворення. Високий показник заломлення кристалічного кремнію (близько 3,5) в сонячному спектрі (300–1100 нм) створює великі оптичні втрати, які можуть бути зменшені за допомогою просвітлюючого покриття (ARC). Незважаючи на те, вискоефективні подвійні і потрійні антивідбиваючі покриття доступні, більшість промислових кристалічних кремнієвих сонячних елементів використовують простий і недорогий одношаровий ARC з відносно поганими антивідбиваючими властивостями.

Можливості мінімізації відбивної здатності (за рахунок вилову світла в порах), збільшення ширини забороненої зони пористого шару кремнію (через квантове утримання зарядів в мікрочастинках *por-Si*) шляхом зміни пористості дозволяють використовувати шари поруватого кремнію і як антивідбиваюче покриття, і як широкодіапазонний світлочутливий шар.

Високий ступінь шорсткості поверхні поруватого кремнію передбачає можливість його застосування в якості просвітлюючого покриття, так як текстурована поверхня зменшує відбиття світла. Крім того, розсіювання в *por-Si* можливо за рахунок шорсткості по відношенню до товщини пористого шару.

Мінімальне значення ефективного коефіцієнта відбиття (менше 3%) подвійного шару поруватого кремнію на (n⁺-p) Si були отримані при 1мА/см² протягом 1с (нижній шар 47 нм товщина і 37% пористості), а також при 50мА/см² протягом 100с (верхній шар товщиною 77нм і 71% пористості). Експериментально визначено, що кілька шарів por-Si можуть бути сформовані в одній процедурі шляхом зміни щільності струму в процесі його електрохімічної підготовки.

Суттєве зменшення ефективного коефіцієнта відбиття (до 3%) спостерігається для монокристалічного кремнію з поруватим шаром кремнію, сформованим на раніше текстурованій поверхні зразка. Поруватий шар кремнію був виготовлений методом електрохімічного або хімічного травлення HF: HNO₃: H₂O для 3–60с на р-типі монокристалічного кремнію.

Крім того, мінімальний ефективний коефіцієнт відбиття (близько 3%) досягається для поруватого кремнієвого шару, утвореного на попередньо текстурованій поверхні кремнію. Ефективність PS/(n⁺-p)Si сонячних елементів з PS досягає значення 12,1%, це значно більше, в порівнянні з монокристалічним кремнію сонячного елемента без шару PS (9,4%).

Існують дві технології формування поруватого шару кремнію на кремнієвих сонячних елементах: (1) тонкий поруватий кремній утворюється на кінцевій стадії на поверхні готових сонячних Si-елементів з металевими контактами і (2) товстий шар поруватого кремнію формується перед процедурою осадження металевого контакту. У першому випадку товщина поруватого шару (70–150 нм), має бути менше, ніж глибина n⁺-p (або p⁺-n)–переходу (300–800 нм). Тривалість електрохімічного травлення при цьому не більш ніж 5–15хв. У другому випадку товщина поруватого шару (5–15μm) має бути значно більшою, ніж глибина розташування n⁺-p (або p⁺-n)–переходу. Тривалість формування поруватого шару значно більша (близько 10–30хв). Можна очікувати, що профіль (n⁺-p)–переходу повинен бути плоским у першому випадку і не плоским (він схожий на профіль поверхні поруватого шару) у другому випадку.

Для того щоб зменшити вартість сонячних панелей, існує необхідність в підвищенні ефективності перетворення сонячних

елементів у такий спосіб, щоб фотони, які падають на сонячні панелі могли генерувати електронні та діркові пари, які можуть бути зібрані в двох точках. Проте, напівпровідникові матеріали, використовувані для сонячних елементів, чутливі до частини спектра сонячного випромінювання. З цієї точки зору, поруватий кремній є перспективним, так як він має можливість розширення смуги поглинання від 700 до 1000 нм.

Для сонячних елементів, поруватий шар кремнію виступає в якості просвітлюючого покриття, в той час як градієнтний шар зі зміною розширеною шириною забороненої зони забезпечує збільшення поглинання у видимій області спектра. Поруватий кремній є дуже перспективним матеріалом завдяки своїм чудовим властивостям і сумісності з елементами мікроелектроніки. Найбільш важливі переваги використання поруватого кремнію в сонячних елементах є його текстурована природа поверхні, яка поглинає світло і зменшує втрати відбивної здатності, настройка ширини забороненої зони для оптимального поглинання сонячного світла. Це підтверджено чисельними дослідженнями учених [49–149]. Поруваті кремнієві структури мають хорошу механічну міцність, хімічну стабільність і сумісність з існуючою кремнієвою технологією.

5.2. Фотоелектричні перетворювачі на основі наноструктурованих напівпровідників групи A3B5

При сучасному рівні виробництва на виготовлення кремнієвих сонячних елементів, загальною потужністю 100 ГВт необхідно не менше 1 млн. тон кремнію високого ступеня чистоти. Щоб досягти очікуваної потужності сонячної фотоенергетики 2030 року, необхідно вже зараз мати щорічне виробництво чистого кремнію не менш як 200000 тон, що представляє не тільки складну технологічну і фінансову, а й екологічну проблему, тому що отримання чистого кремнію здійснюється екологічно шкідливим виробництвом.

Іншим недоліком традиційних кремнієвих сонячних батарей є відносно мала енергетична ефективність – в середньому їх ККД становить близько 11%. Використання гетеропереходів дозволило в значній мірі поліпшити характеристики фотоелектричних

перетворювачів. При дослідженні фотоелектричних властивостей гетеропереходів GaP-GaAs [49], Ge-GaAs [50] було встановлено, що використання гетероструктур може істотно збільшити ефективність фотоперетворювача. Однак тільки при використанні гетеропереходів в системі AlAs-GaAs вдалося створити фотоелементи, що перевершують аналогічні прилади на основі гомопереходів в Si і GaAs [51].

Перехід з кремнію на з'єднання III-V дозволить збільшити ККД в 2 рази. Однак застосування таких сонячних елементів для перетворення прямого сонячного випромінювання економічно не вигідно.

Сьогодні ефективність каскадних сонячних елементів на основі гетероструктур становить 35–40%. Головна причина збільшення ефективності каскадних сонячних елементів полягає в тому, що велика частина енергії сонячного випромінювання, що потрапляє на сонячний елемент, ефективно використовується для отримання електрики.

Наногетероструктуровані каскадні сонячні елементи широко використовуються в космічних сонячних батареях в якості альтернативи кремнієвим елементам і їх ефективність значно вище. Кількість електроенергії, що виробляється установками з концентраторами і системами стеження значно вище, ніж в кремнієвих сонячних батареях. Відповідно до звіту, підготовленого робочою групою Єврокомісії (EU PV Technology Platform), системи з концентраторами випромінювання можуть забезпечити мінімальну вартість «сонячної» електроенергії вже в найближчі роки.

Вчені ФТІ ім. А.Ф. Іоффе РАН запропонували сонячні енергоустановки (СФЕУ) на основі вискоефективних концентраторних фотоелектричних модулів з лінзами Френеля і каскадних сонячних елементах з ККД 36-40% на основі наногетероструктур [51]. Важливою перевагою багатоперехідних сонячних елементів III–V є те, що вони ефективно перетворюють в електрику концентроване сонячне випромінювання зі ступенем концентрації $K=500\text{--}1000$ сонць, що не можуть робити сонячні елементи на основі кремнію.

При ступені концентрації сонячного випромінювання $K=500$, внесок вартості сонячних елементів у вартість модуля незначний, і

витрата напівпровідникового матеріалу зменшується приблизно в 400 разів. Крім того, як вказує Ж. Алфьоров [51], «багатоперехідні фотоелементи дійсно дуже складні за структурою. Більш того, вони є найскладнішими напівпровідниковими приладами». Це не дозволяє експериментально досягти результатів, що передбачаються теорією. Так сонячний елемент з 6-ти каскадами повинен мати ефективність понад 50%, а отримані в даний час рекордні значення ефективності такого елемента становлять лише 40,8%.

До сонячних елементів III покоління відносять сонячні елементи з квантовими точками. В роботі [52] теоретично було показано, що введення квантових точок (КТ) вузькозонних напівпровідникових матеріалів (наприклад, InAs) в сонячний елемент, виготовлений з широкозонного напівпровідникового матеріалу (наприклад, GaAs), дозволяє досягти ефективність понад 70% за рахунок підсумовування енергії 2-х довгохвильових квантів світла, що не поглинаються в матеріалі широкозонного напівпровідника, а поглинаються матеріалом КТ.

Технологія виготовлення наногетероструктур включає вирощування масиву КТ з вузькозонних матеріалів з поверхневою щільністю до 10^{12} см^{-2} на монокристалічній підкладці широкозонного матричного матеріалу. Потім масив КТ зарощується нанорозмірним шаром матричного матеріалу (спейсерним шаром). Багаторазове послідовне повторення стадій вирощування масиву КТ, зарощеного спейсерним шаром, дозволяє сформувати активну частину наногетероструктур.

Спроби отримання високоефективних сонячних елементів на основі GaAs з КТ InAs методами газозварної епітаксії показали [53], що в таких сонячних елементах відбувається поглинання випромінювання на КТ в інфрачервоній області спектра. Теоретичний аналіз показує, що утилізація довгохвильової і короткохвильової частини спектра сонячного випромінювання за допомогою КТ дозволяє досягти ефективності сонячного елемента близькою до термодинамічної межі 93%.

Фосфід індію – один з найбільш перспективних матеріалів для виготовлення фотоелектричних структур, так як його заборонена зона відповідає енергії фотонів максимуму спектрального випромінювання

сонячної радіації. Отже, використовуючи його, можна отримати найбільшу ефективність перетворення сонячної енергії в електричну. Дійсно, на основі InP вже виготовлені сонячні елементи з ККД, що перевищує 20% [54]. Однак через високу вартість базового матеріалу ці елементи не є конкурентоспроможними для наземного використання. Відомо також [55], що фосфід індію – радіаційно стійкий матеріал і прилади на його основі, зокрема, сонячні елементи, можуть працювати в умовах іонізуючого випромінювання.

Зниження вартості сонячних елементів може бути досягнуто за рахунок спрощення технології їх виготовлення, наприклад виготовлення структур напівпровідник-діелектрик-напівпровідник (ПДП) методом піролітичної пульверизації суміші оксидів олова і індію (ІТО) на поверхню кристалів p-InP [56–60]. Перевага цього методу полягає в тому, що він виключає з технологічного ланцюжка високотемпературні процеси дифузії або епітаксії, необхідні для формування поверхневих гетеро- або p-n переходів в традиційних сонячних елементах. У разі ПДП структур потенційний бар'єр, що розділяє фотогенеровані носії заряду, формується на межі поділу ІТО-InP, на якій в процесі нанесення шару ІТО утворюється тунельно-прозорий тонкий окисний шар P_2O_5 [61, 62].

Такого ж результату можна досягти збільшенням активної робочої поверхні фотовольтаїчного елемента. Збільшення активної поверхні зазвичай відбувається за рахунок її текстуровання селективним хімічним травленням. Як електроліт використовувалися розчини плавикової, бромідної та соляної кислот. Щільність струму вибиралася в діапазоні від 30 до 180 мА/см², час травлення від 5–30 хвилин. Перед процедурою зразки очищалися в ацетоні, метанолі й дистильованій воді, після чого просушувалися в струмені азоту. Після сушки проводилося текстуровання пластин монокристалічного фосфіду індію в анізотропних травниках з різною швидкістю травлення на різних гранях монокристалу. Під час травлення пластин використовувався режим освітлення зразків вольфрамовою лампою потужністю від 20 до 250 Вт.

Суть методу полягає у наступному. При зануренні напівпровідникової пластини InP в розчин травника, його молекули адсорбуються на поверхні пластини. При пропусканні через

електроліт постійного струму адсорбовані молекули вибиваються з поверхні пластини. При цьому атоми фосфору легше адсорбують з іонами водню, що забезпечує більш швидке витравлювання підґратки фосфору. Стехіометрія зразка порушується у бік збільшення концентрації атомів індію. В результаті на поверхні пластини утворюється система пірамідальних кластерів, нахил ребер яких забезпечує отримання досить низького коефіцієнта відбиття та збільшення робочої площі пластини в десятки разів у порівнянні з монокристалічним аналогом.

Експериментальним шляхом встановлено оптимальну концентрацію електроліту, щільності струму та часу травлення для отримання найбільш однорідної по висоті та формі текстури.

Таким чином, оптимальні умови для отримання якісної текстурованої поверхні р-InP наведено нижче:

- склад травника $\text{HBr}:\text{H}_2\text{O}=1:1$;
- щільність струму 150 мА/см^2 ;
- час травлення 8 хвилин;
- потужність вольфрамової лампи 200 Вт.

В результаті на поверхні базового напівпровідникового матеріалу утворюються інверсні піраміди або усічені конуси, основи яких мають розміри порядку $0,5 \times 0,5 \text{ мкм}$ або діаметр 1 мкм відповідно (рис. 5.7). З рисунку видно, що на поверхні монокристалу утворюється щільна картина пірамідальних наростів, які мають нахил, що пов'язаний з анізотропією кристалу, а також напрямом струму. Висота пірамід варіюється від $0,7$ до $1,1 \text{ мкм}$.

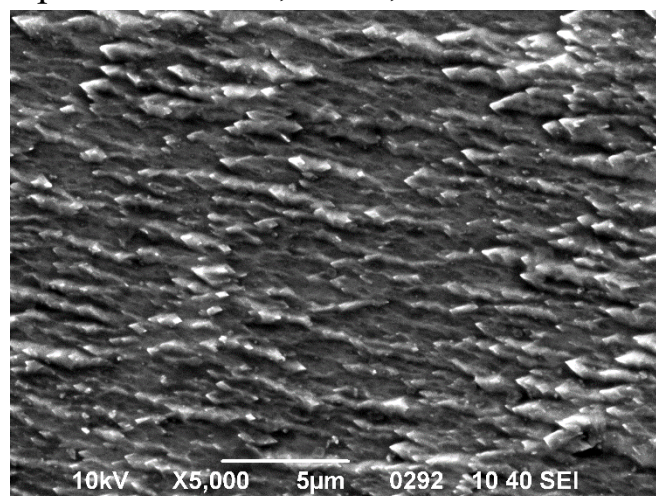


Рис. 5.7. Текстурована поверхня фосфіду індію р-типу

Наноструктурована поверхня являє собою граничний випадок текстуровання. Така поверхня має максимальну величину поверхні, тому вивчення можливості використання напівпровідникових матеріалів з наноструктурованою активною поверхнею фотоелектричних приладах є досить актуальним.

У таблиці представлені параметри фотоелементів, виготовлених на основі структур ІТО/p-InP з гладкою поверхнею.

Таблиця 5.1.

Параметри фотоелементів ІТО/p-InP [62]

Орієнтація поверхні InP	Площа, см ²	U _{хх} , В	J _{кз} , мА/см ²	FF	КПД, %
(111)В	1,0	0,674	28,3	0,74	10,4
(100)зр+/р	1,0	0,707	30,8	0,73	11,6
(111)А	1,0	0,626	22,72	0,71	10,1

З таблиці видно, що ефективність структур ІТО/p-InP, виготовлених простим методом пульверизації при температурі 450⁰С розчину хлоридів індію та олова в етанолі на пластини фосфіду індію, порівнянна з ефективністю інших структур на основі цього напівпровідникового матеріалу, CdS/p-InP, р-n-InP, виготовлених за більш складною технологією [55].

Анодне електрохімічне травлення є одним з простих методів формування нанопоруватих поверхонь, проте до теперішнього часу серед фахівців немає єдиного погляду на механізми пороутворення. Тому якщо в 2005р група німецьких фахівців [64] стверджувала стосовно пороутворення в InP, що нанопори можна отримати як на поверхні n-InP, так і на поверхні р-InP, то, ґрунтуючись на своїх уявленнях про формування нанопор, автори [65] стверджують, що на поверхні р-InP електрохімічне пороутворення неможливо.

Проте, з урахуванням викладених в [62, 64] рекомендацій, нам вдалося фотоелектрохімічним травленням кристалів р-InP з отримати нанопористі шари товщиною фосфіду індію.

Для отримання поруватих шарів InP був вибраний метод фотоелектрохімічного травлення в електроліті на основі HCl (5%). Також було обрано режим фіксованої густини струму яка склала 150

мА/см². Час травлення складав 15 хвилин. Катодом служила пластина платини. Робоча поверхня зразків 0,12 см².

Рис. 5.8 демонструє принципову схему пристрою для травлення. Світло від вольфрамової лампи падає на збираючу лінзу. Після проходження збираючої лінзи паралельний пучок світла падає на поверхню кристалу під кутом 45°. Омічні контакти створювалися шляхом напилювання Аq/Zn на зворотній бік напівпровідникової пластини. Так як енергія кванту світла (видиме випромінювання) більша за ширину забороненої зони напівпровідника InP (1.344 eV), то у приповерхневій зоні відбувається генерація неосновних носіїв, це призводить до зміни потенціалу напівпровідника. При поглинанні світла напівпровідником InP р-типа у приповерхній зоні утворюються електрони та дірки. В результаті скривлення зонної діаграми на межі розділу «напівпровідник – електроліт» дірки уходять вглиб напівпровідника, а електрони накопичуються на поверхні. Ці електрони взаємодіють з монокристалом фосфіду індію. У результаті на поверхні утворюються вільні атоми фосфору. Вільні атоми фосфору та індію уходять в розчин, при цьому відбувається процес утворення пор.

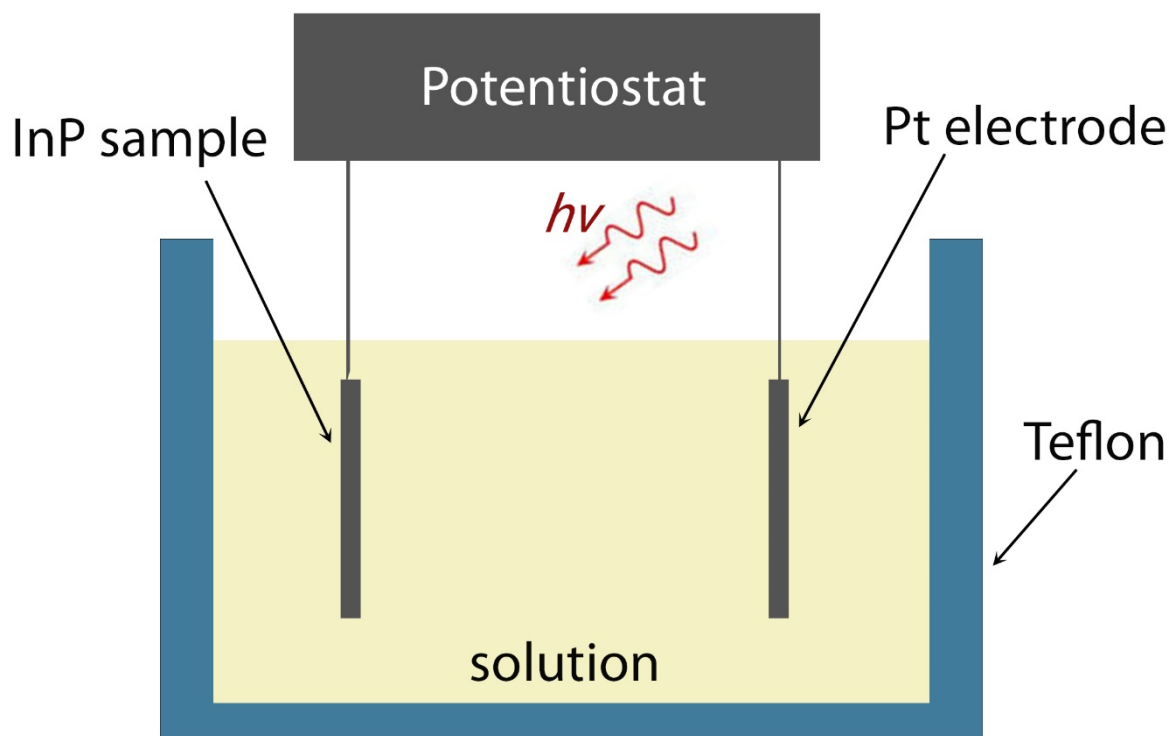


Рис.5.8. Установка для фотоелектрохімічного травлення *p*-InP

Рис. 5.9. демонструє морфологію поруватого зразка $p\text{-InP}$ отриманого в 5% розчині соляної кислоти при густині струму $150\text{mA}/\text{cm}^2$, час травлення 10 хв, при освітленні вольфрамовою лампою 200Вт. Розмір пор складає 30–60нм, степінь поруватості 30%. Пори проросли по всій поверхні злитку без виділених місць скупчення. У деяких місцях можливо спостерігати масивні ямки травлення розміром до 200 нм. Подібні пори зобов'язані своєю появою виходом на поверхню кристалу дислокацій та мікродефектів, місця локалізації яких є сприятливими для утворення пор.

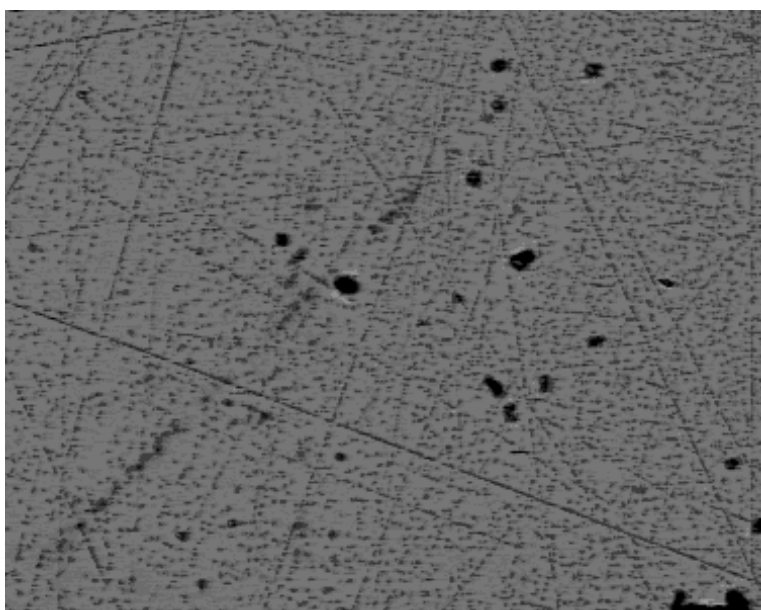


Рис.5.9. Морфологія поруватого $p\text{-InP}$ отриманого в 5% розчині соляної кислоти при густині струму $150\text{mA}/\text{cm}^2$, час травлення 10 хв, при освітленні вольфрамовою лампою 200Вт.

Методом EDAX було встановлено хімічний склад поверхні отриманих зразків (рис.5.10). з результатами цих даних можливо зробити висновок, що на поверхні поруватого $p\text{-InP}$ не утворилося оксидної плівки, також не спостерігається наявність елементів, що входять до складу травника. Проте, під час травлення була порушена стехіометрія кристалу: індій присутній в більшій концентрації, ніж фосфор.

вістрях стінок нанопор вона, очевидно, вище) і через низьку температуру плавлення індій при піролізі збирається в краплі, чітко видимі на рисунку. У роботі [62] отримано аналогічні результати.

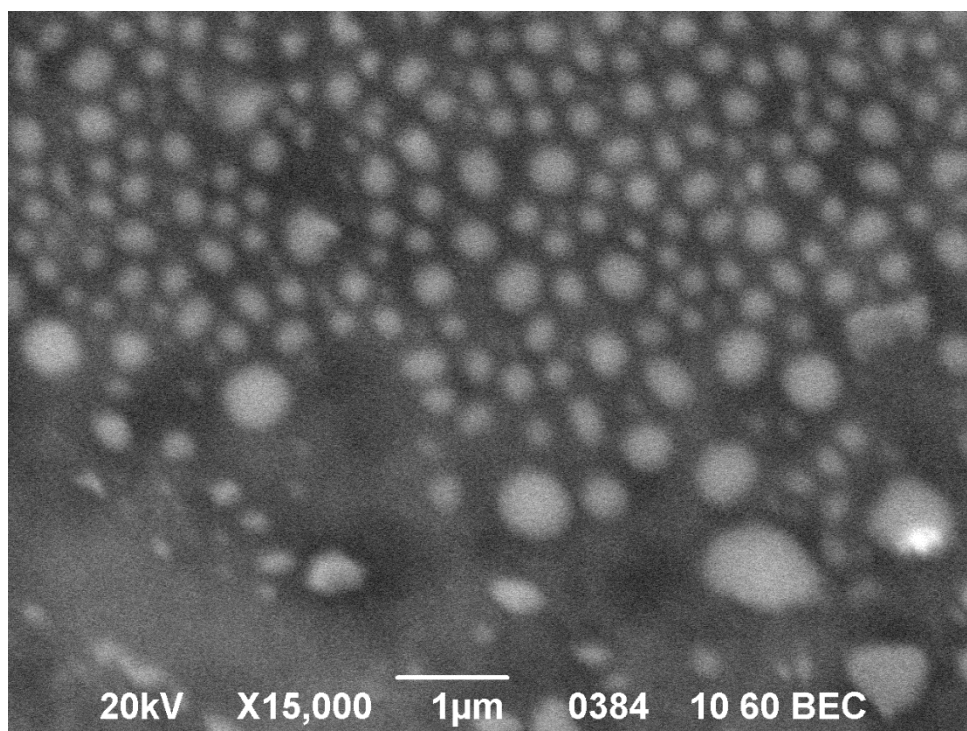


Рис. 5.11. Нанопорувата поверхня p-InP з нанесеним шаром ІТО

Для формування потенційного бар'єру на поруватій поверхні p-InP був використаний інший матеріал з класу матеріалів, що добре проводять електричний струм, і прозорих для сонячного випромінювання оксидів (TCO), а саме SnO₂. Тонкі шари SnO₂, леговані сурмою (SnO₂:Sb), наносилися на нанопорувату поверхню p-InP тим же методом, що і шари ІТО. Для цього суміш 1М розчину хлоридів олова і сурми в етиловому спирті в співвідношенні 11: 2 пульверизованим при температурі 400–450⁰С на згадану поверхню протягом не більше 60с. Осаджені шари SnO₂:Sb були суцільними, їх електропровідність, забезпечена концентрацією електронів 1020 см⁻³ і їх рухливістю до 20см²/(В·с), досягала значень 102 Ом⁻¹см⁻¹. Вид в SEM нанопоруватої поверхні p-InP з нанесеним шаром SnO₂:Sb і результати EDAX-аналізу поверхні в точках показані на рис. 5.11 та табл. 5.2. Результати EDAX-аналізу досліджуваної поверхні свідчать, що в просторі, що піддається EDAX-аналізу, присутні атоми

елементів, що утворюють сполуки InP , SnO_2 , P_2O_5 . Кілька підвищений вміст атомів кисню, що не відповідає стехіометричному складу перерахованих з'єднань. Можливо, це пов'язано з адсорбцією кисню нанопоруватою поверхнею p-InP .

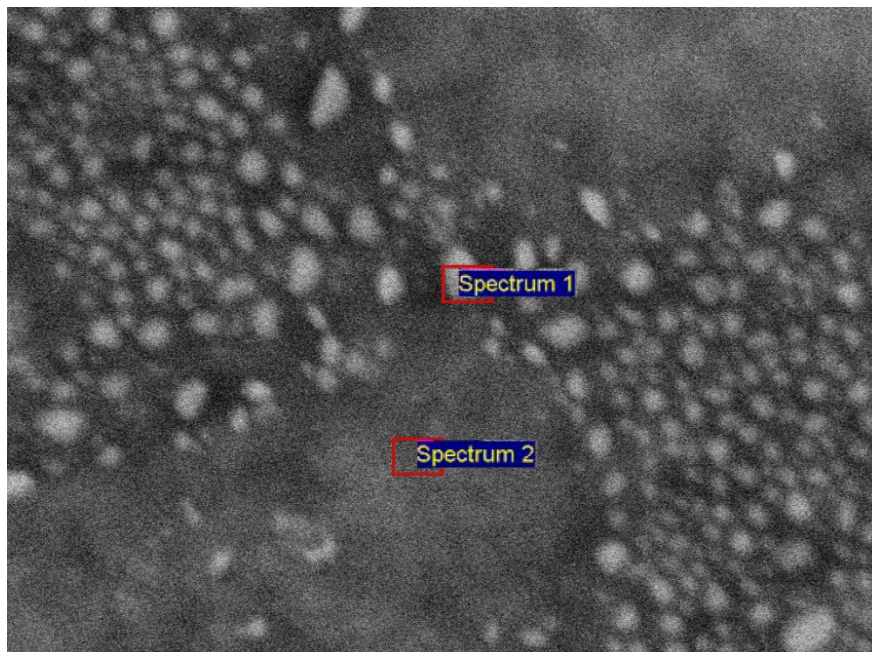


Рис. 5.12. Нанопорувата поверхня p-InP з нанесеним шаром $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Таблиця 5.2.

Склад компонентів на поверхні p-InP з нанесеним шаром $\text{SnO}_2\text{:Sb}$

Компонент Спектр	O	P	In	Sn
Спектр 1	28,11	8,71	20,38	42,80
Спектр 2	19,64	10,35	51,01	19,00

Тонкий шар $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ формується не тільки на поверхні поруватого шару InP , але і в його порах на глибині до 4 мкм (товщина поруватого шару).

Для вивчення електричних і фотоелектричних властивостей структури $\text{SnO}_2\text{:Sb/por-InP}$ був виготовлений зразок, схематичне зображення якого представлено на рис.5.13 [62].

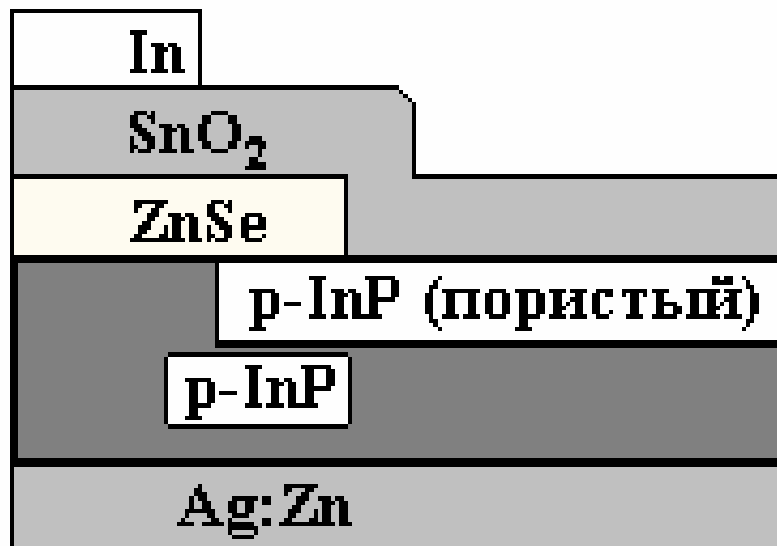


Рис. 5.13. Фотоелектричний перетворювач енергії на основі поруватого фосфіду індію [62]

У запропонованому експерименті базова пластина p-InP піддавалася електрохімічному травленню для утворення поруватого шару таким чином, щоб на краю пластини залишалася смужка шириною приблизно 2 мм електрохімічно нетравленої поверхні. Ця смужка і прилегла до неї мала частина поверхні поруватого шару p-InP покривалися тонким шаром діелектричного селеніду цинку, отриманого термічним випаровуванням у вакуумі. Далі методом пульверизації спиртових розчинів хлоридів олова і сурми наносився тонкий шар $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Омічними контактами до виготовленої структури служили сплав $\text{Ag}+5\% \text{Zn}$ і In та сплав $\text{Ag}+5\% \text{Zn}$, який наносився термічним випаровуванням у вакуумі суцільним тонким шаром на вільну поверхню p-InP, а In тим же методом наносився у вигляді гребінки на поверхню шару $\text{SnO}_2\text{:Sb}$. Гребінка на поверхні шару $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ формувалася таким чином, щоб її зубці розташовувалися на поверхні поруватого шару, а металева смужка з індію, що з'єднує їх, розташовувалася нетравленою ділянкою кристалічного InP. Після нанесення омічних контактів досліджувана структура протягом 9хв піддавалася термічній обробці в вакуумі при температурі 350°C . Нанопорувата частина об'єкта дослідження залишалася неушкодженою, діелектричний шар з селеніду цинку надійно захищав від реєстрації вимірювань контакту $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ з кристалічним p-InP.

5.3. Сульфідна пасивація поверхні поруватого фосфіду індію

Поруваті напівпровідники привертають увагу завдяки властивості випромінювати у видимій частині спектру. Ця властивість дозволяє розглядати їх у якості дешевого та якісного матеріалу для створення різних приборів сучасної опто- та мікроелектроніки. Виникнення видимої люмінесценції у поруватих напівпровідниках пояснюється на основі різноманітних моделей. Найбільш широке застосування отримала модель, що базується на розмірному квантуванні, яка пояснює появу люмінесценції переходами в нуль- та одновимірних нанокристалітах, а її деградацію – процесами, що виникають на поверхні напівпровідника. Як відомо, робочі характеристики оптоелектронних напівпровідникових приладів залежать від кристалічної досконалості поверхневих шарів.

На відміну від кремнію та германію напівпровідникові з'єднання типу АЗВ5 мають меншу твердість та являються більш хімічно активними. З іншого боку, найчастіше використовуються саме поверхневі властивості напівпровідникових пластин. Особливого значення це набуває при створенні на поверхні напівпровідника нанорельєфу. Різноманітні види обробок, в особливості фінішне травлення та обмивка, а також довготривалий контакт напівпровідника з повітрям сприяють утворенню гідроксидного шару товщиною від 0,5 до декількох десятків нанометрів. Це призводить до хімічної неоднорідності поверхні і зумовлює подальші процеси взаємодії напівпровідника з оточуючим середовищем. Склад залишкового оксиду на поверхні пластин неоднорідний по глибині. Він залежить від природи та відношення компонентів травника. Окислення поверхні напівпровідника – наслідок дії повітря після травлення. Межа розділу кристал-оксид має значну дефектність. На межі розділу фосфіду індію з оксидами завжди присутні дефекти стехіометричного складу, що приймають участь у формуванні поверхневих електронних станів. Крім станів, що розташовані на поверхні напівпровідника, з'являються поверхневі стани і всередині і на зовнішній поверхні оксидів.

Проблема пригнічення поверхневої рекомбінації носіїв заряду була і залишається однією з основних при поліпшенні властивостей

транзисторів, сонячних елементів, світлодіодів, для зменшення гранично малих розмірів елементів, для спостереження крайової фотолюмінесценції напівпровідників.

В роботі [150] запропоновано модель, що описує вплив розчину на електронні властивості сульфідованої поверхні напівпровідника As_2S_3 , яка розглядає процес адсорбції сірки. Відповідно до моделі, щільність станів на сульфідованій поверхні зменшується при збільшенні глобальної жорсткості електронної оболонки сульфід-іонів. Показано, що жорсткість іона сірки тим більше, чим нижче його заряд і менше діелектрична проникність розчинника.

Авторами роботи [151] досліджено вплив рН середовища на характер процесу сульфидування поверхні монокристалів CdTe в розчинах системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ за допомогою побудови діаграми Пурбе для даної системи. Показано, що хімічна взаємодія, яка б реально призводила до сульфидування поверхні напівпровідника, можлива тільки в лужному середовищі.

Існують і інші способи пасивації поверхні напівпровідників [152–154], однак стабілізація властивостей поруватого фосфіду індію ще недостатньо досліджена.

В основу дослідження поставлено задачу визначення впливу хімічної обробки поверхні фосфіду індію в розчинах сульфідів на спектр фотолюмінесценції та отримання поруватого фосфіду індію зі стабільними властивостями, тобто пасивованого сіркою до стану інертності по відношенню до кисню.

Шари поруватого фосфіду індію виготовлювали електрохімічним травленням пластин сильнолегованих $n\text{-InP}$ (100) в 5% розчині соляної кислоти при середній густині струму 50 mA/cm^2 протягом 15 хв. Виготовлені структури промивалися дистильованою водою. Потім розколнувалися так, щоб провести на одній структурі хімічну обробку. Це дозволило запобігти неоднаковості спектрів ФЛ, пов'язану з технікою виготовлення поруватих шарів та дослідити вплив на неї тільки обробок.

Перед проведенням хімічної обробки зразки витримували в робочому вакуумі при температурі 300° протягом 10 – 20 хв для видалення з поверхні нанокристалітів адсорбованих в процесі вирощування поруватого шару елементів та сполук.

Для характеристики електронних властивостей поверхні поруватого фосфіду індію використовувався метод фотолюмінесценції. Цей самий метод використовувався для визначення оптимальної тривалості обробки поверхні кристалів сульфідним розчином. Очевидно, що час обробки повинен бути достатнім для формування на поверхні сульфідного моношару. З іншого боку, час не повинен бути надто тривалим, оскільки на поверхні може сформуватися товстий шар, що складається з елементарної сірки, яка з'являється в розчинах сульфідів при контакті з повітрям.

В ідеальному випадку поверхня або границя розділу являє собою бар'єр, що чітко розмежовує внутрішні області пристрою або встановлює його зовнішні границі. Поверхня більшості напівпровідників АЗВ5 характеризується високою густиною поверхневих станів у забороненій зоні, що призводить до закріплення рівня Фермі, положення якого на поверхні практично не залежить від природи адсорбованих атомів. Ця обставина негативно впливає на роботу багатьох мікро- та оптоелектронних приладів, заважаючи у повній мірі розкрити високі потенціальні можливості цих напівпровідників. Для усунення небажаної дії поверхні на властивості пристроїв у технології активно розвивається напрям, що названо «пасивацією», у рамках якого розробляються різноманітні методи обробки поверхні, що пов'язані з нанесенням на неї покриттів. Технологія пасивації поверхні напівпровідника повинна вирішити 3 задачі. По-перше, запобігти реакцію напівпровідника з атмосферою на протязі всього часу життя напівпровідникового приладу (хімічна пасивація). По-друге, усунути інтерфейсні стани із забороненої зони, а також попередити їх подальше утворення (електрична пасивація). По-третє, забезпечити достатній бар'єр, щоб електрони напівпровідника не «загубилися» в пасивуючому шарі.

Поверхня поруватих шарів фосфіду індію при звичайних умовах зберігання вкривається шаром окислу. Хімічний аналіз поверхні поруватого InP (спектри зняті в 4х точках – див. рис. 5.14) показав порушення стехіометрії вихідного кристалу. На поверхні зразка з'явилися атоми кисню і незначна частка атомів фтору (табл. 5.3). Це свідчить про створення так званих власних оксидів InP.

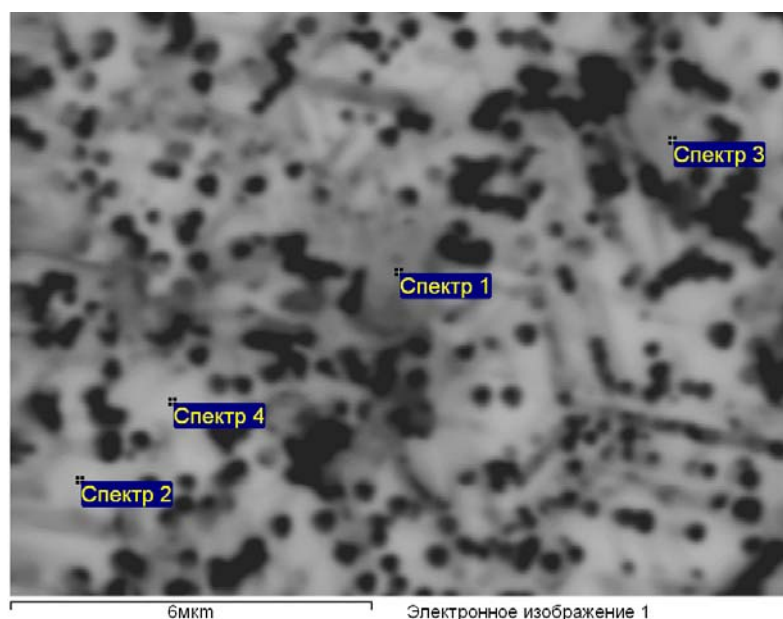


Рис. 5.14. Поверхня поруватого InP

Таблиця 5.3

Процентний склад елементів на поверхні поруватого n-InP, отриманий за допомогою методу EDAX

Компонент Спектр	O	P	In
Спектр 1	17.46	22.12	60.42
Спектр 2	2.76	22.36	74.88
Спектр 3	3.80	22.10	74.10
Спектр 4	3.80	22.10	74.10

При хімічній пасивації з поверхні напівпровідника видаляється шар окислу, замість якого формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу (рис. 5.15). Така плівка може виконувати властивості надтонкого буферного шару та захищати поверхню напівпровідника від контакту з агресивними компонентами навколишнього середовища.

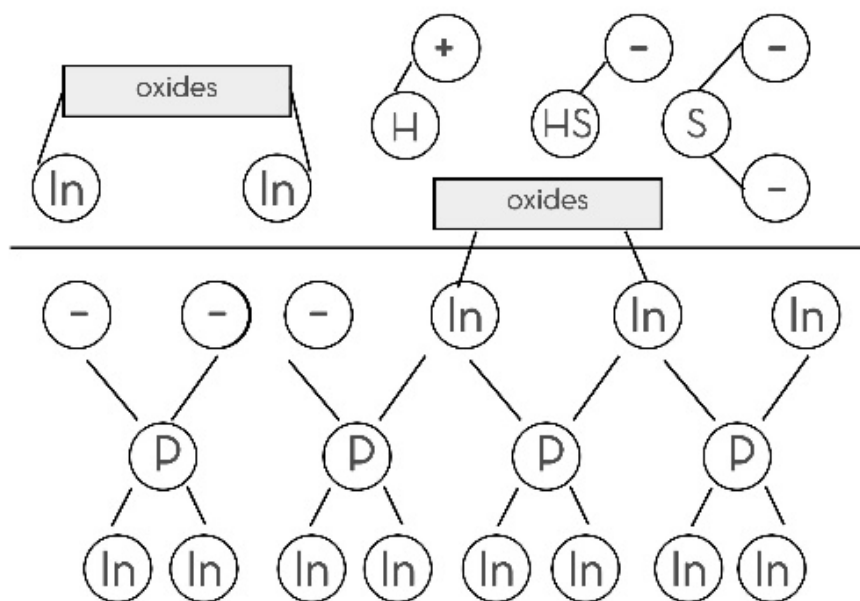


Рис. 1.15. Схематичне зображення формування сульфідного пасивуючого шару на поверхні поруватого фосфіду індію: розрив зав'язків між атомами індію і фосфору, видалення окисного шару і дисоціація іонів HS^-

На рис. 5.16 зображено спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію (1, 2 не оброблених сіркою та 3,4 – тих, що пройшли хакькогенідну пасивацію).

Отримані результати дають уявлення про час формування на поверхні por-InP тонкого пасивуючого покриття. Так, час обробки менший, ніж 5 хв не являється достатнім для утворення такого покриття, а зростання інтенсивності ФЛ на цьому відрізку часу частково пов'язане з видаленням окислу в лужному середовищі. З іншого боку, при тривалості обробки в розчині більш ніж 15 хв, спостерігається зменшення інтенсивності ФЛ. Це зумовлено, скоріш за все, появою нових каналів поверхневої рекомбінації, пов'язаних зі станами в сформованому товстому шарі елементарної сірки.

Логічно припустити, що максимальне збільшення інтенсивності ФЛ досягається за час, протягом якого на поверхні формується суцільний пасивуючий моношар. Тому можна вважати час 10–15хв оптимальним часом обробки поверхні поруватого n-InP (100) в розчині Na_2S .

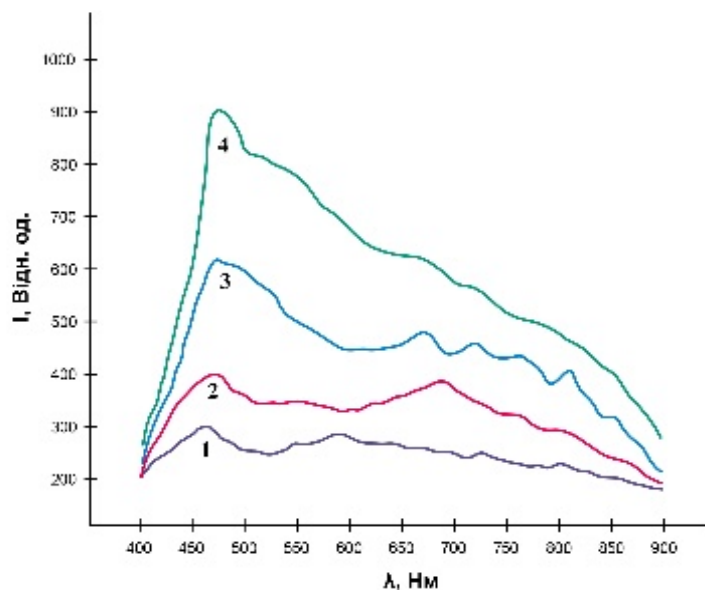


Рис. 5.16. Спектри ФЛ зразків поруватого фосфіду індію: 1, 2 – не оброблені сіркою; 3,4 – тих, що пройшли пасивацію в розчині Na_2S

Обробка зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах призводила до росту інтенсивності ФЛ та зменшенню її деградації. Збільшення інтенсивності ФЛ після обробок поверхні поруватого напівпровідника, очевидно, зумовлено зменшенням поверхневої безвипромінюючої рекомбінації. Відомо, що поверхня por-InP , виготовленого електрохімічним методом, вкрита гідратованою оксидною плівкою. Координаційно зв'язані молекули води на повністю гідратованій поверхні оксидної плівки блокують координаційно-ненасичені центри та зменшують швидкість рекомбінації через швидкі стани. Суттєвим недоліком такої поверхні є її деградація, що пов'язана з неоднорідністю гідратного покриття оксиду та механічними напругами, обумовленими сталими ґраток фосфіду індію та окислів. Обробка поверхні в сульфідах зменшує неоднорідності та напруги в оксидній плівці шляхом заміщення координаційно зв'язаних молекул води комплексами, що містять сірку. Це призводить до зменшення густини поверхневих станів та посиленню деградаційної стійкості фотолюмінесценції поруватого

фосфіду індію. Таким чином, халькогенідна пасивація (у даному випадку - модифікація атомами сірки) дозволяє здійснювати як хімічну, так і електричну пасивацію поверхні, тому являється багатообіцяючим методом в технології поруватих напівпровідників АЗВ5. Використання пасивації сіркою, з одного боку, дозволяє суттєво зменшити щільності поверхневих станів в забороненій зоні, знизити швидкість поверхневої рекомбінації і за рахунок цього вдосконалити характеристики приладів, з іншого – дозволяє суттєво загальмувати процеси окислення напівпровідникової поверхні в атмосфері.

Проведений аналіз експериментальних результатів стосовно впливу обробки поруватих шарів фосфіду індію в розчині Na_2S свідчить про наступне:

- під час халькогенідної пасивації por-InP відбувається видалення шару окислу, замість нього формується тонка кристалічна плівка хімічно інертного матеріалу;
- оптимальний час для пасивації поруватого фосфіду індію у сульфідному розчині складає 10–15 хв;
- обробка зразків поруватого фосфіду індію в сульфідах призводить до росту інтенсивності ФЛ та зменшенню її деградації.

5.4. Радіаційні ефекти в сонячних батареях на основі нанопоруватих напівпровідників

Сонячні батареї відносяться до категорії приладів дуже чутливих до опромінення. Тому проблема створення радіаційно-стійких сонячних батарей стоїть досить гостро. На космічних об'єктах використовуються тільки СБ $\text{p}^+\text{-r}$ -типу, тому що радіаційні ефекти для p -кремнію істотно менші, ніж для n -кремнію (тонкий сильнолегований шар p^+ -типу з сітчастим або смугастим омічним контактом і протяжна високоомна ділянка бази p -типу із суцільним омічним контактом на тильній стороні). Для реального спектру випромінювання в космічному просторі [155–157], в якому присутні як високоенергетичні, так і низькоенергетичні частки, деградація коефіцієнта струмознімання (спектральний відгук) відбуватиметься у

всьому діапазоні довжин хвиль, що призводить до зменшення потужності, що виділяється при навантаженні.

Вважається, що сонячна батарея зберігає працездатність, якщо потужність в навантаженні зменшується не більше ніж на 25%. При заміні дифузійних процесів на дрейфові можна послабити вплив дифузійної довжини на величину струмознімання при опроміненні фотоперетворювача. Ступінь деградації СБ під впливом опромінення істотно залежить від параметрів орбіти космічного апарату. Енергетичний спектр частинок (електрони, протони) займає область від декількох десятків MeV до енергії нижче 50 кеВ. Для низькоорбітальних космічних апаратів (770 км) деградація СБ на основі кремнію і гетероструктур GaAs-GaAlAs становить відповідно 15% і 5% протягом 5 років перебування КА на орбіті. Для КА на геостаціонарних орбітах деградація становить 31% (Si) і 16% (GaAs) протягом 15 років перебування на орбіті [157]. Для радіаційно-небезпечних орбіт (7400 км при куті нахилу 50 °) деградація становить відповідно 49% (Si) і 22% (GaAs) протягом 5 років перебування на орбіті. Гетероструктурні ФЕП поряд з підвищенням ефективності забезпечують також поліпшення радіаційної стійкості, що приблизно в 2 рази збільшує ресурс роботи космічних СБ [156]. Тому застосування для енергопостачання КА СБ на основі GaAs-гетероструктур дає значний економічний ефект за порівняно з кремнієвими, незважаючи на більш високу їх вартість. Ще більш перспективним у цьому сенсі виявляється фосфід індію, завдяки високій радіаційній стійкості. Наноструктурування поверхні напівпровідників дає змогу знизити витрату матеріалів пропорційно ступеня концентрування і, отже, істотно знизити вартість сонячної електроенергії.

Крім того, максимальна робоча температура на ФЕП на основі напівпровідників групи АЗВ5 значно вище ніж кремнієвих сонячних елементів – 150°C і 70°C відповідно. Це збільшує можливості концентрування світла на фотоелектричних перетворювачах. ФЕП на основі поруватих напівпровідників групи АЗВ5 в значно меншому ступені, ніж кремнієві ФЕП, схильні до руйнування потоками протонів і електронів високих енергій внаслідок високого рівня

поглинання світла в por-GaAs та por-InP , а також малих необхідних значень часу життя і дифузійної довжини неосновних носіїв.

Більш того, експерименти показали [156], що значна частина радіаційних дефектів в ФЕП на основі GaAs зникає після їх термообробки (відпалу) при температурі якраз близько $150\text{--}180^\circ\text{C}$. Якщо ФЕП з GaAs будуть постійно працювати при температурі $\sim 150^\circ\text{C}$, то ступінь радіаційної деградації їх буде відносно невеликою протягом усього терміну активного функціонування станцій (особливо це стосується космічних сонячних енергоустановок, для яких важливим є мала вага, розмір ФЕП і високий ККД).

В цілому можна зробити висновок, що енергетичні, масові та експлуатаційні характеристики фотоелектричних перетворювачів на основі поруватих напівпровідників групи АЗВ5 більшою мірою відповідають вимогам для космічних умов, ніж характеристики кремнієвих ФЕП.

Список використаних джерел

1. Остафійчук Б. К. Сонячні елементи на основі сенсibilізованих барвниками напівпровідників (огляд) / Б. К. Остафійчук, І. Ф. Миронюк, В. О. Коцюбинський та ін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – № 9. – С. 11–18.
2. Алексеенко С. В. Нетрадиционная энергетика и энергоресурсосбережение // Инновации. Технология. Решения. – 2006. – № 3 (март). – С. 38–41.
3. Goetzberger A. Photovoltaic Materials, Past, Present, Future / A. Goetzberger, C. Hebling // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – № 62. – С 1–19.
4. Арутюнян В. М. Применение пористого кремния для двух- и трехслойных антиотражающих покрытий для кремниевых фотовольтаических преобразователей / В. М. Арутюнян, Х. С. Мартиросян, А. С. Оганнисян, П. Г. Сукиасян // Известия НАН Армении, Физика. – 2008. – № 43. – С. 111–119.
5. Листратенко А. М. Исследование и разработка малозатратной технологии изготовления высокоэффективных кремниевых фотопреобразователей космического применения / А. М. Листратенко // Радиотехника. – 2001. – Вып. 121. – С. 121–125.
6. Zhao J. 24.5% efficiency silicon PERT cells on MCZ substrates and 24.7% efficiency PERL cells on FZ substrates / J. Zhao, A. Wang, M.A. Green // Progress in Photovoltaics 1999. – P 471–474.
7. Suchikova Y.A. Influence of dislocations on the process of pore formation in n-InP (111) single crystals / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, Is. 1. – pp. 121–124.
8. Suchikova Y.A. Influence of the carrier concentration of indium phosphide on the porous layer formation / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2010. – Vol. 2, Is.4. – pp. 75–81.
9. Suchikova Y.A. Preparation of nanoporous n-InP(100) layers by electrochemical etching in HCl solution / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, Is.1. – pp. 131–134.
10. Dzhaфаров Т. Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer [Електронний ресурс] / Т. Dzhaфаров // Additional information is available at the end of the chapter – Режим доступу до ресурсу: <http://dx.doi.org/10.5772/51593>.

11. Shin, B.-K. Bottom-up grown ZnO nanorods for anantireflective moth-eye structure on CuInGaSe₂ solar cells [Text] /. B.-K. Shin, T.-I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V.95. –P. 2650–2654.
12. Boden S.A. Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells / S.A. Boden, D.M. Bagnall // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2010. – V.18. – P. 195–203.
13. Canham L. Properties of Porous Silicon / L. Canham, – London: IEE-Inspec. – 1997.
14. BisO. Porous Silicon: A Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronic / O. Bisi, S. Ossicini, L. Pavesi // Surface Science Reports. – 2000. – № 38. – C. 1–126.
15. Thompson S.E. Moore's law: the future of Si microelectronics / S.E. Thompson, S. Parthasarathy // Materials Today. – 2006. – V. 9, N 6. – P.20-25.
16. International Technology Roadmap for Semiconductors [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.itrs.net>, свободный. – Загл. с экрана.
17. Optical Interconnects. The Silicon Approach / L. Pavesi G. Guillot (Eds.) – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. – 389 p.
18. Silicon nanostructures for photonics / P. Bettotti, M. Cazzanelli, L. Dal Negro, B. Danese, Z. Gaburro, C.J. Oton, G. Vijaya Prakash, L. Pavesi // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – P. 8253-8281.
19. Fauchet P.M. Light emission from Si quantum dot / Philippe M. Fauchet // Materials Today. – 2005. – V. 8, N 1. – P. 26-33.
20. Cullis A.G. The structural and luminescence properties of porous silicon / A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 82, N 3. – P. 909-965.
21. Size, shape, and composition of luminescent species in oxidized Si nanocrystals and Hpassivated porous Si / S. Schuppler, S. L. Friedman, M. A. Marcus, D. L. Adler, Y.-H. Xie, F. M. Ross, Y. J. Chabal, T. D. Harris, L. E. Brus, W. L. Brown, E. E. Chaban, P. F. Szajowski, S. B. Christman, and P. H. Citrin // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52, N 7. – P. 4910-4925.
22. Optical and electrical properties of Si-nanocrystals ion beam synthesized in SiO₂ / B. Garrido, M. Lopez, A. Perez-Rodriguez, C. Garcia, P. Pellegrino, R. Ferre, J.A. Moreno, J.R. Morante, C. Bonafos, M. Carrada, A. Claverie, J. de la Torre, A. Souifi // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2004. – V. 216. – P. 213-221.

23. Свойства нанокристаллов кремния, сформированных и легированных методом ионной имплантации в различных оксидных матрицах / Д.И. Тетельбаум, А.Н. Михайлов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, В.А. Бурдов, А.В. Ершов, А.И. Белов, Д.А. Камбаров, В.К. Васильев, А.И. Ковалев, Д.Л. Вайнштейн, Д.М. Гапонова, R. Turan, S. Yerci, L. Pavesi, L. Ferraoli, T.G. Finstad, S. Foss // Нанотехника. – 2006. – N 3. – С.36-52.
24. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime / S. Takeoka, M. Fujii, S. Hayashi // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 62, N 24. – P. 16820-16825.
25. Photoluminescence in amorphous Si/SiO₂ superlattices fabricated by magnetron sputtering / B.T. Sullivan, D.J. Lockwood, H.J. Labbe, Z.-H. Lu // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69, N 21. – P. 3149-3151.
26. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon / G.F. Grom, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey, H.J. Labbe, P.M. Fauchet, B. White Jr, J. Diener, D. Kovalev, F. Koch, L. Tsybeskov // Nature (London). – 2000. – V. 407. – P. 358-361.
27. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach / M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, J. Blasing // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80, N 4. – P. 661-663.
28. Optical gain in silicon nanocrystals / L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, F. Priolo // Nature. – 2000. – V. 408. – P. 440-444.
29. Pavesi L. Routes toward silicon-based lasers / Lorenzo Pavesi // Materials Today. – 2005. – V. 8, N 1. – P. 18-25.
30. Stimulated emission in nanocrystalline silicon superlattices / J. Ruan, P.M. Fauchet, L. Dal Negro, M. Cazzanelli, L. Pavesi // Appl. Phys. Lett. – 2003. – V. 83, N 26. – P. 5479-5481.
31. De Blauwe J. Nanocrystal nonvolatile memory devices / Jan De Blauwe // IEEE Trans. Nanotechnology. – 2002. – V. 1, N 1. – P. 72-77.
32. Green M.A. Third generation photovoltaics / M.A. Green. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2006. – 160 p.
33. Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells / G. Conibeer, M. Green, R. Corkish, Y. Cho, E.-Ch. Cho, Ch.-W. Jiang, T. Fangsuwannarak, E. Pink, Y. Huang, T. Puzzer, T. Trupke, B. Richards, A. Shalav, K.-l. Lin // Thin Solid Films. – 2006. – V. 511- 512. – P. 654-662.

34. Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cells' efficiency / J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemitte, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet // *Thin Solid Films*. – 2006. – V. 511-512. – P. 163-166.
35. Svrcek V. Silicon nanocrystals as light converter for solar cells / V. Svrcek, A. Slaoui, J.-C. Muller // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 451-452. – P. 384-388.
36. Resonant tunneling through defects in an insulator: Modeling and solar cell applications / Ch.-W. Jiang, M.A. Green, E.-Ch. Cho, G. Conibeer // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 96, N 9. – P. 5006-5012.
37. Физика гидрогенизированного аморфного кремния: Вып. I. Структура, приготовление и приборы: Пер. с англ./ Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. – М.: Мир, 1987. – 368 с.
38. Меден А. Физика и применение аморфных полупроводников: Пер. с англ. / А. Меден, М. Шо. – М.: Мир, 1991. – 670 с.
39. Abeles B. Amorphous Semiconductor Superlattice / B. Abeles, N. Tiedje // *Phys. Rev. B*. – 1983. – V. 51, N 21. – P. 2003-2006.
40. Ibaraki N. Properties of amorphous semiconducting a-Si:H/a-SiN_x:H multilayer films and a-SiN_x:H alloys / N. Ibaraki, H. Fritzsche // *Phys. Rev. B*. – 1984. – V. 30, N 10. – P. 5791-5799.
41. Roxlo C.B. Electroabsorption spectroscopy of well and barrier materials in amorphous semiconductor superlattices / C.B. Roxlo, B. Abeles, P.D. Persans // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – V. 45, N 10. – P. 1132-1134.
42. Deckman H.W. Transmission electron microscopy of hydrogenated amorphous semiconductor superlattices / H.W. Deckman, J.H. Dunsmuir, B. Abeles // *Appl. Phys. Lett.* – 1985. – V. 46, N 2. – P. 171-173.
43. Growth and structure of layered amorphous semiconductors / B. Abeles, T. Tiedje, K.S. Liang, H.W. Deckman, H.C. Stasiewski, J.C. Scanlon, P.M. Eisenberger // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1984. – V. 66. – P. 351-356.
44. Munekata H. Optical properties of a-Si:H/a-Si_{0.2}C_{0.8}:H quantum well structures / H. Munekata, M. Mizuta, H. Kukimoto // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1983. – V. 59 & 60. – P. 1167-1170.
45. Roxlo C.B. Evidence for lattice-mismatch-induced defects in amorphous semiconductor heterojunctions / C.B. Roxlo, B. Abeles, T. Tiedje // *Phys. Rev. Lett.* – 1984. – V. 52, N 22. – P. 1994-1997.
46. Nithianandam J. Valence x-ray-emission bands of a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices / J. Nithianandam, S.E. Schnatterly // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42, N 14. – P. 9063-9066.

47. Photothermal modulation spectroscopy of multilayered structures of amorphous silicon and amorphous silicon carbide / K. Hattori, T. Mori, H. Okamoto, Y. Hamakawa // *Phys. Rev. Lett.* – 1988. – V. 60, N 9. – P. 825-827.
48. Дифференциальная спектроскопия поглощения в структурах с квантовыми ямами на основе аморфного кремния / К. Хаттори, Т. Мори, Х. Окамото, Й. Хамакава // В кн.: *Аморфный кремний и родственные материалы* / Под ред. Х. Фрицше. – М.: Мир, 1991. – С. 443-458.
49. Андреев В.М. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов / В.М. Андреев, Л.М. Долгинов, Д.Н. Третьяков. – М.: Советское радио. – 1975. – 327 с.
50. Алферов Ж.И. Некоторые фотоэлектрические свойства р-п-гетеропереходов фосфид-галлия–арсенид-галлия / Ж.И. Алферов // *ФТП.* – 1965. – Т.7, № 4. – С. 1235.
51. Алферов Ж.И. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // *ФТП.* – 2004. – Т.38, №8. – С.937–948
52. King R.R. Pathways to 40% Efficient Concentrator Photovoltaics / R.R. King, D.C.Law, C.M.Fetzez, R.A.Sherif, K.M. Edmondson, S. Kurtz // *Proceedings 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference 6-10 June.* – 2005.
53. Norman A.G. InGaAs/GaAs QD Superlattices: MOVPE Growth, Structural and Optical Characterization, and Application in Intermediate-Band Solar Cells // A.G. Norman. M.C. Hanna, P. Dippo, D.H. Levi, R.C. Reedy, J.S. Ward, M.M. Al-Jassim / Prepared for the 31 IEEE // *Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida January, 3–7.* – 2005.
54. Gessert T.A. Progres in the ITO/InP Solar Cell / T.A. Gessert, X. Li, M.W. Wanlass, T.J. Coutts // *Second Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Denver, USA.* – 1990. – P.260–264.
55. Botnaryuk V.M. Radiation Degradation of Solar Cells Based on InP-CdS Heterojunction / V.M. Botnaryuk, L.V. Gorceak, L.N. Grigorieva, A.V. Simashkevich // *Solar Energy Materials.* – 1990. – V.20. – P.359–365.
56. Adeeb N. Spray Deposited ITO-CdTe Solar Cells / N. Adeeb, I. Kretsu, D. Sherban, V. Sushkevich, A. Simashkevich // *Sol. Energy Mater.* – 1987. – V. 15, №1. – P.9–19.
57. Do Quoc Hung. Solar Cells Based on SIS Structures / Do Quoc Hung, E. Bobeico, L. Gorceac, D. Sherban, A. Simashkevich // *Proc. Of the*

- Third Int. Workshop on Material Sciences, Hanoi. – 1999. – Part 1. – P.56–59.
58. Gagara L. Photovoltaic Converters of Solar Energy on the Base of SIS Structures / L. Gagara, L. Gorcheac, C. Radu, D. Sherban, A. Simashkevich // Proc. of the Int. Conf. "Euro-Sun 96", Munchen. – 1996. – V.2. – P. 665–669.
 59. Andronic I. InP Based Radiation Stable Solar Cells / I. Andronic, L. Gorcheac, A. Simashkevich, L. Gagara, T. Potlog, D. Sherban // Proc. of the 2nd World Conf. on PV Solar Energy Conversion, Vienna. – 1998. – V.1. – P. 249–252.
 60. Singh R. A Possible Explanation for the Photovoltaic Effect in Indium Tin Oxide on InP Solar Cells / R. Singh, J. Shewchun // J.Appl.Phys. – 1978. – V.49. – P. 4588–4591.
 61. Ming Iong Tsai. Sputtering Oxide/ Indium Phosphate Junctions and Indium Phosphate Surfaces / Ming Iong Tsai, A. Fahrenbruch, R. Bube // J.Appl.Phys. – 1980. – V.50. – P. 2696–2705.
 62. Дикусар А. И. Фотоэлектрические структуры на основе нанопористого p-InP / А. И. Дикусар, Л. И. Брук, Э. В. Монайко, Д. А. Шербан, А. В. Симашкевич, И. М. Тигиняну // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 1. – С. 4–9.
 63. Schlier U. Pore Formation on p-type InP(100) / U. Schlier, D.J. Lockwood, M.J. Graham, P. Schmuki // Phys. Stat. Sol. (a). – 2005. – V. 202, №.8. – P.1446–1450.
 64. Улин В.П. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах АПВВ (Часть I) / В.П. Улин, С.Г. Конников // ФТП. – 2007. – Т.41, №. 7. – С.854–866.
 65. Simashkevich A. Spray Deposited ITO-nSi Solar Cells With Enlarged Area / A. Simashkevich, D. Sherban, L. Bruk, E. Bobeico, A. Coval, V. Fedorov, Iu. Usatyi // Proc. of the 20 European PV Solar Energy Conf. Barcelona. – 2005. – P.980–982.
 66. Родерик Э.Х. Контакты металл–полупроводник (перевод с англ. под ред. Г.В. Степанова) / Э.Х. Родерик. – М.: Радио и связь. – 1982. – 208 с.
 67. Аверкиев, Н.С. Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом кремнии / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 5. – С. 609–611.
 68. Аверкиев Н.С. Переходный фототок и фотолуминесценция в пористом кремнии / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Ю.П. Пирятинский, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 10. – С. 1244–1247.

69. Аверкиев Н.С. Перенос носителей заряда в пористом кремнии / Н.С. Аверкиев, Л.П. Казакова, Н.Н. Смирнова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 355–359.
70. Астрова Е.В. Глубокое диффузионное легирование макропористого кремния / Е.В. Астрова, Воронков В.Б., Грехов И.В. [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 23. – С. 72–79.
71. Астрова Е.В. Фоточувствительность гетерограницы пористый кремний–кремний / Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А.Д. Ременюк [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 2. – С. 159–161.
72. Астрова Е.В. Структура и свойства пористого кремния, полученного фотоанодированием / Е.В. Астрова, В.В. Ратников, Р.Ф. Витман [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 10. – С. 1261–1268.
73. Ашмонтас С. Детекторы сверхвысокочастотного электромагнитного излучения из пористого кремния / С. Ашмонтас, И. Градаускас, В. За-гадский, [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, вып. 14. – С. 8–14.
74. Батенков В.А. Электрохимия полупроводников. – Барнаул: Изд-во Алтайского ун-та, 1998. – 128 с.
75. Белогорохов А.И. Оптические свойства слоев пористого кремния, полученных с использованием электролита $\text{HCl}:\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 2. – С. 198–204.
76. Беляков Л.В. Фотоответ и электролюминесценция структур кремний (пористый кремний) – (химически осажденный металл) / Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 11. – С. 1386–1390.
77. Беляков Л.В. Исследование ИК фотодиодов на основе PbTe , полученных на буферном подслое пористого кремния / Л.В. Беляков, И.Б. Захарова, Т.Н. Зубкова, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 1. – С. 93–95.
78. Беляков Л.В. Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система / Л.В. Беляков, Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 9. – С. 1122–1124.
79. Берашевич Ю.А. Электролюминесценция в пористом кремнии при обратном смещении барьера Шоттки / Ю.А. Берашевич,

- С.К. Лазарук, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 2. – С. 240–245.
80. Биленко Д.И. Влияние адсорбции на электрофизические свойства структур на основе окисленного пористого кремния / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 4. – С. 490–495.
81. Биленко Д.И. Влияние давления атмосферного воздуха на токоперенос в структурах с окисленным пористым кремнием / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 945–949.
82. Биленко Д.И. Свойства структур на основе окисленного пористого кремния при воздействии освещения и газовых сред / Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Э.А. Жаркова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 7. – С. 834–838.
83. Болотов В.В. Влияние адсорбции NO₂ на оптические и электрофизические свойства слоев пористого кремния / В.В. Болотов, И.В. Пономарева, Ю.А. Стенькин, В.Е. Канн // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 981–983.
84. Болотов В.В. Влияние галогенов на образование и свойства слоев пористого кремния / В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, Н.А. Давлеткильдеев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 100–103.
85. Болотов В.В. Влияние этанола на оптические и электрофизические параметры пористого кремния / В.В. Болотов, Ю.А. Стенькин, В.Е. Росликов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 957–960.
86. Бондаренко В.П. Легированный эрбием окисленный пористый кремний для интегральных оптических волноводов / В.П. Бондаренко, В.А. Яковцева, Л.Н. Долгий [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, вып. 17. – С. 69–73.
87. Буллах Б.М. О влиянии процесса окисления на эффективность и спектр люминесценции пористого кремния / Б.М. Буллах, Н.Е. Корсунская, Л.Ю. Хоменкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 5. – С. 614–620.
88. Бучин Э.Ю. ЭлектрOLUMИнесценция и вольт-амперные характеристики структур на основе пористого кремния n-типа / Э.Ю. Бучин, Н.А. Лаптев, А.В. Проказников [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23, вып. 11. – С. 70–76.
89. Венгер Е.Ф. Влияние водородной плазмы на спектр электроотражения и спектр электронных состояний пористого

- кремния / Е.Ф. Венгер, Р.Ю. Голиней, Л.А. Матвеева, А.В. Васин // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 1. – С. 104–109.
90. Венгер Е.Ф. Изменение свойств системы (пористый Si)/Si при постепенном травлении слоя пористого Si / Е.Ф. Венгер, Т.Я. Горбач, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 349–354.
 91. Венгер Е.Ф. Исследование структур пористый кремний/кремний методом температурных зависимостей фотоэдс / Е.Ф. Венгер, Э.Б. Каганович, С.И. Кириллова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 11. – С. 1330–1333.
 92. Венгер Е.Ф. Влияние примеси золота на фотолюминесценцию и фотоэдс пористого кремния / Е.Ф. Венгер, С.И. Кириллова, И.М. Кизяк [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 1. – С. 117–123.
 93. Гаврилов С.А. Механизм кислородной пассивации пористого кремния в растворах $\text{HF}:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ / С.А. Гаврилов, А.И. Белогорохов, Л.И. Белогорохова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 1. – С. 104–108.
 94. Горячев Д.Н. О механизме образования пористого кремния / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Срессели // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 9. – С. 1130–1134.
 95. Горячев Д.Н. Свободные люминесцирующие слои пористого кремния / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Срессели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 12. – С. 1636–1639.
 96. Горячев Д.Н. Формирование толстых слоев пористого кремния при недостаточной концентрации неосновных носителей / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Срессели // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 739–744.
 97. Горячев Д.Н. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока / Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Срессели // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 494–498.
 98. Демидов Е.С. Свойства силиката магния с примесью хрома в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова [и др.] // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, вып. 1. – С. 136–138.
 99. Демидов Е.С. Свойства силиката эрбия с примесью хрома в пористом кремнии / Е.С. Демидов, В.В. Карзанов, Н.Е. Демидова

- [и др.] // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49, вып. 3. – С. 508–511.
100. Демидович В.М. Адсорбционно-управляемая «канальная» проводимость в окисленном пористом кремнии / В.М. Демидович, Г.Б. Демидович, С.Н. Козлов, А.А. Петров // Письма в ЖТФ. – 1998. – Т. 24, вып. 2. – С. 27–31.
 101. Евтух А.А. Механизм токопрохождения в электролюминесцентных структурах пористый кремний/ монокристаллический кремний / А.А. Евтух, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, Н.А. Семененко // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 2. – С. 180–184.
 102. Жаркий С.М. Исследование слоев пористого кремния лазерным ультразвуковым методом / С.М. Жаркий, А.А. Карабутов, И.М. Пеливанов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 485–489.
 103. Зимин С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т. 34, вып. 3. – С. 359–363.
 104. Зимин С.П. Пористый кремний – материал с новыми свойствами // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, №1. – С. 101–107.
 105. Зимин С.П. Прыжковая проводимость в мезопористом кремнии с малой пористостью, сформированном на p-Si(B) // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 11. – С. 1385–1387.
 106. Зимин С.П. Релаксация проводимости в закрытом пористом кремнии после термообработки / С.П. Зимин, А.Н. Брагин // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 4. – С. 476–480.
 107. Зимин С.П. Формирование двухсторонней пористой структуры при электрохимическом травлении кремния методом Унно–Имаи / С.П. Зимин, М.Н. Преображенский, Д.С. Зимин // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т.26, вып. 1. – С. 24–29.
 108. Каганович Э.Б. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии / Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33, вып. 3. – С. 327–331.
 109. Казакова Л.П. Переходный фототок в структурах аморфный, пористый полупроводник–кристаллический полупроводник / Л.П. Казакова, Э.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 2. – С. 187–191.

110. Казакова Л.П. Переходный ток, ограниченный пространственным зарядом в пористом кремнии / Л.П. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 609–610.
111. Кашкаров, П.К. Необычные свойства пористого кремния // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7, №1. – С. 102–107.
112. Киселев В.А. Изменение оптических свойств пористого термического отжига в вакууме / В.А. Киселев, С.В. Полисадин, А.В. Постников // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 7– С. 830–832.
113. Копылов А.А. Инфракрасное поглощение в пористом кремнии, полученном в электролитах, содержащих этанол / А.А. Копылов, А.Н. Холодилов // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 556–558.
114. Корсунская Н.Е. Природа излучения пористого кремния, полученного химическим травлением / Н.Е. Корсунская, Т.Р. Стара, Л.Ю. Хоменкова [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 1. – С. 82–86.
115. Корсунская Н.Е. Два источника возбуждения фотolumинесценции пористого кремния / Н.Е. Корсунская, Т.В. Торчинская, Б.Р. Джумаев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 8. – С. 908–911.
116. Кузнецов С.Н. Возбуждение люминесценции пористого кремния при адсорбции молекул озона / С.Н. Кузнецов, В.Б. Пикулев, А.А. Сарен [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т. 35, вып. 5. – С. 604–608.
117. Лазарук С.К. Использование процессов горения и взрыва наноструктурированного пористого кремния в микросистемных устройствах / С.К. Лазарук, А.В. Долбик, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2007. – Т. 41, вып. 9. – С. 1130–1134.
118. Лазарук С.К. Эффективность лавинных светодиодов на основе пористого кремния / С.К. Лазарук, А.А. Лешок, В.А. Лабунов, В.Е. Борисенко // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 1. – С. 149–152.
119. Лисаченко М.Г. Особенности рекомбинации неравновесных носителей заряда в образцах пористого кремния с различной морфологией нано-структур / М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 3. – С. 344–348.

120. Нечитайлов А.А. Окислительно-гравиметрическая порометрия макропористого кремния / А.А. Нечитайлов, Ю.А. Астрова, С.Ю. Кукушкина // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 10. – С. 1254–1258.
121. Образцов А.Н. Поглощение света и фотолюминесценция пористого кремния / А.Н. Образцов, В.А. Караванский, Х. Окуши, Х. Ватанабе // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 8. – С. 1001–1005.
122. Примаченко В.Е. Электронные и излучательные свойства пористого кремния, легированного золотом / В.Е. Примаченко, Я.Ф. Кононец, Б.М. Буллах [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. 39, вып. 5. – С. 595–601.
123. Рудь В.Ю. Фотоэлектрические свойства гетероконтакта пористого и монокристаллического кремния / В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 2. – С. 245–248.
124. Слободчиков С.В. О токопереносе в пористом p-Si и структурах Pd-(пористый Si) / С.В. Слободчиков, Х.М. Салихов, Е.В. Руссу // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 9. – С. 1073–1075.
125. Сорокин Л.М. Особенности вольт-амперных характеристик и температурные зависимости электропроводности слоев пористого кремния / Л.М. Сорокин, В.И. Соколов, А.Е. Калмыков // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып. 24. – С. 61–68.
126. Сресели О.М. Приготовление и исследование карбидизированного пористого кремния / О.М. Сресели, Д.Н. Горячев, В.Ю. Осипов [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, вып. 5. – С. 604–610.
127. Тимохов Д.Ф. Влияние кристаллографической ориентации кремния на формирование кремниевых нанокластеров в процессе анодного электрохимического травления / Д.Ф. Тимохов, Ф.П. Тимохов // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 1. – С. 95–99.
128. Тимошенко В.Ю. Исследование фотоэдс в структурах (пористый Si)/Si методом импульсного фотонапряжения / В.Ю. Тимошенко, Е.А. Константинова, Т. Дитрих // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 5. – С. 613–619.
129. Тыныштыкбаев К.Б. Морфология пористого кремния при длительном анодном травлении в электролите с внутренним источником тока / К.Б. Тыныштыкбаев, Ю.А. Рябикин,

- С.Ж. Токмолдин [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, вып.11. – С. 104–110.
130. Ушаков В.В. Радиационная стойкость пористого кремния / В.В. Ушаков, В.А. Дравин, Н.Н. Мельник [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 9. – С. 1126–1129.
131. Федоренко Л.Л. Релаксационные спектры фотолюминесценции пористого кремния, полученного химическим травлением лазерно-модифицированного кремния / Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, № 1. – С. 6–10.
132. Филиппов В.В. Спектры фотолюминесценции и фотовозбуждения пористого кремния, подвергнутого анодному окислению и травлению / В.В. Филиппов, В.П. Бондаренко, П.П. Першукевич // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 9. – С. 1135–1141.
133. Форш П.А. Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния / П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40, вып. 4. – С. 476–481.
134. Форш П.А. Особенности электрического транспорта в анизотропно наноструктурированном кремнии / П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 5. – С. 626–629.
135. Шатковский Е. Фотолюминесценция в пористом кремнии при интенсивном лазерном возбуждении / Е. Шатковский, Я. Верцинский // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31, вып. 5. – С. 593–596.
136. Шевченко О.Ю. Оптические свойства нанопористого кремния, пассивированного железом / О.Ю. Шевченко, Д.Н. Горячев, Л.В. Беляков, О.М. Сресели // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44, вып. 5. – С. 669–673.
137. Шелонин Е.А. Влияние термических отжигов и химических воздействий на фотолюминесценцию пористого кремния / Е.А. Шелонин, М.В. Найденова, А.М. Хорт [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32, вып. 4. – С. 494–496.
138. Algun G. An Investigation of Electrical Properties of Porous Silicon / G. Algun, M.C. Arikan // Tr. J. of Physics. – 1999. – № 23. – P. 789–797.
139. Badawy W.A. Porous Silicon Modified Photovoltaic Junctions an Approach to High-Efficiency Solar Cells and Environmentally Safe

- Energy Conversion // ISESCO Science and Technology Vision. – 2007. – Vol. 3, № 3. – P. 43–48.
140. Baratto C. Multiparametric Porous Silicon Sensors [Text] / C. Baratto, G. Faglia, G. Sberveglieri, Z. Gaburro // Sensors. – 2002. – № 2. – P. 121–126.
 141. Burstein, L. Surface photovoltage spectroscopy of porous silicon / L. Burstein, Y. Shapira, J. Partee // Physical Review B. – 1997. – Vol. 55, № 4. – P. 1930–1933.
 142. Chaoui R. Screen-printed solar cells with simultaneous formation of porous silicon selective emitter and antireflection coating / R. Chaoui, A. Messaoud // Desalination. – 2007. – № 209. – P. 118–121.
 143. Chourou M.L. Metal-assisted etching of p-type silicon under anodic polarization in HF solution with and without H₂O₂ / M.L. Chourou, K. Fukami, T. Sakka // Electrochimica Acta. – 2010. – № 55. – P. 903–912.
 144. Degans H. Plasma texturing and porous Si mirrors boost thin-film Si solar efficiency / H. Degans, I. Kuzma, G. Beaucarne, J. Poortmans // Photo-voltaics International journal. – 2008. – August. – P. 83–85.
 145. Dubey R.S. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porous Silicon Layer for Solar Cells Applications / R.S. Dubey, D.K. Gautam // Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials. – 2009. – Vol. 1. – P. 8–14.
 146. Feldrapp K. Thin-film (25,5 µm) solar cells from layer transfer using porous silicon with 32.7 mA/cm² short circuit current density / K. Feldrapp, R. Horbelt, R. Auer, R. Brendel // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2002. – № 9. – P. 217–221.
 147. Kim H.J. Progress in thin film free-standing monocrystalline silicon solar cells / H.J. Kim, V. Depauw, G. Agostinelli // Thin Solid Films. – 2006. – № 511. – P. 411–414.
 148. Lipinski M. Influence of porous silicon on parameters of silicon solar cells / M. Lipinski, P. Panek, E. Bielanska, J. Weglowska, H. Czternastek // Optoelectronics review. – 2000. – № 8(4). – P. 418–420.
 149. Panes P. Porous silicon layer as antireflection coating in solar cells / P. Panes, M. Lipinski, H. Czternastek // Optoelectronics review. – 2000. – № 8(1). – P. 57–59.
 150. Remache L. Design of porous silicon PECVD SiO_x antireflection coatings for silicon solar cells / L. Remache, A. Mahdjoub, E. Fourmond // International Conference on Renewable Energies and Power Quality. – Granada (Spain), 2010. – P. 312–317.

151. Zhao Y. The effect of Al and B on the luminescent property of porous silicon / Y. Zhao, L. Zhiyong, L. Wang, J. Min, W. Shia, X. Lu // *Applied Physics*. – 2010. – № 10. – P. 930–933.
152. Бессолов В.Н. Сульфидная пассивация поверхности полупроводников АЗВ5: роль заряда иона серы и реакционного потенциала раствора / В.Н. Бессолов, Ю.В. Жилев, Е.В. Коненкова, М.В. Лебедев, *Журнал технической физики*. – 1998 – 68 (8). – С.116–119.
153. Волощук А.Г. Термодинамічний аналіз взаємодії кадмій телуриду з розчинами системи $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ / А.Г. Волощук, Е.М. Лукіянчук // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2004. – 5, № 4. – С. 799–803.
154. Бонтарюк В.М. Сульфидная пассивация силовых GaAs-диодов / В.М. Бонтарюк, Ю.В. Жилев, Е.В. Коненкова // *Физика и техника полупроводников*. – 1999. – Т. 33, № 2. – С. 716–718.
155. Безносук С.А. Моделирование строения и электрофизических характеристик наноскопических границ разделов выпрямляющих контактов Ni/Ir–GaAs n-типа / С.А. Безносук, Л.В. Фомина // *Вестник ТГУ. Бюл-летень оперативной научной информации*. – 2003. – № 11. – С. 5–22.
156. Фомина Л.В. Термодинамика процесса халькогенной пассивации поверхности полупроводников типа АПВВ / Л.В. Фомина, С.А. Безносук, С.Е. Лебеденко, А.В. Привалов // *Ползуновский Вестник*. – 2005. – № 4. – С. 139–142.
157. Mahlis F.A. Radiation Physics and Chemistry of Polimers / F.A. Mahlis. – М.: Atomizdat. – 1972. – 326 p.
158. Николаенко Ю.Е. Состояние и тенденции развития твердотельных фотопреобразователей солнечной энергии / Ю.Е. Николаенко, Н.М. Вакиев, С.И. Круковский, В.Ю. Ерохов, И.И. Мельник, И.Р. Завербный // *Энергетическая микроэлектроника НПП “Карат”, НУ “Львовская политехника”*. Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2001. – № 3. – С. 21-30.
159. Ефимов В.П. Фотопреобразователи энергии солнечного излучения нового поколения / В.П. Ефимов // *ФИП*. – 2010. – т. 8, № 2. – С.100–115.

РОЗДІЛ 6

ЕКОНОМІЧНІ АСПЕКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ ІННОВАЦІЙ В ГАЛУЗЬ АЛЬТЕРНАТИВНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

6.1. Тенденції розвитку енергетики

Сучасні соціально-екологічні та економічні тенденції розвитку соціуму визначають ключове значення енергетики в стратегії переходу суспільства до сталого розвитку. Проблеми енергетики виступають в якості ключової глобальної проблеми сучасності, від характеру вирішення яких прямо залежать не тільки подолання екологічної кризи, а й побудова глобальної економіки і стратегій розвитку. Звідси впливає актуальність пошуку альтернативних способів забезпечення людства енергією.

Чинним законодавством альтернативні джерела енергії визначені як відновлювані джерела енергії, до яких належать енергія сонячна, вітрова, геотермальна, енергія хвиль та припливів, гідроенергія, енергія біомаси, газу з органічних відходів, газу каналізаційно-очисних станцій, біогазів, та вторинні енергетичні ресурси, до яких належать доменний та коксівний газ, газ метан дегазації вугільних родовищ, перетворення скидного енергопотенціалу технологічних процесів. В законі України «Про альтернативні джерела енергії» дається таке визначення: «альтернативна енергетика – сфера енергетики, що забезпечує вироблення електричної, теплової та механічної енергії з альтернативних джерел енергії» [1].

Проблему переходу до альтернативної енергетики в найзагальнішому вигляді можна визначити як пошук, обґрунтування і реалізацію нових перспективних способів забезпечення людства енергією, що забезпечують збереження і розвиток тенденцій, характерних для біосфери.

Зростання індустріальної потужності людства засноване, головним чином, на прогресі у галузі енергетичних технологій. Енергетика відіграє центральну роль, як у виникненні екологічної кризи, так і в його подоланні.

Найважливішим механізмом гармонізації системи «суспільство-енергетика-біосфера» виступає послідовний перехід до широкомасштабного впровадження в енергетику альтернативних джерел енергії.

Для розвитку альтернативної енергетики в нашій державі пріоритетними представляються:

- розробка та якісне вдосконалення її нормативної бази;
- активні спільні дії держави, підприємництва та громадських кіл по поступовому закріпленню в суспільній свідомості і поведінці нової культури енергоспоживання, заснованої в першу чергу на нормах економії та екологічної безпеки.

Суттєву роль у розвитку відновлювальних джерел енергії та альтернативної енергетики в цілому покликані відіграти прийняті нормативні акти, зокрема:

- Закон України «Про електроенергетику» від 16.10.1997 р. № 575/97-ВР;
- Закон України «Про внесення змін до Закону України «Про електроенергетику» щодо стимулювання виробництва електроенергії з альтернативних джерел енергії» від 20.11.2012 р. № 5485-VI;
- Закон України «Про альтернативні джерела енергії» від 20.02.2003 р. № 555-IV;
- Закон України «Про землі енергетики і правовий режим спеціальних зон енергетичних об'єктів» від 09.07.2010 р. № 2480-17;
- Постанова Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сфері енергетики «Про затвердження Порядку встановлення, перегляду та припинення дії «зеленого» тарифу для суб'єктів господарської діяльності» від 02.11.2012 р. № 1421;
- Постанова Національної комісії, що здійснює державне регулювання у сфері енергетики «Про затвердження Порядку визначення розміру місцевої складової для об'єктів електроенергетики, у тому числі введених в експлуатацію черг будівництва електричних станцій

(пускових комплексів), що виробляють електричну енергію з альтернативних джерел енергії (крім доменного та коксівного газів)» від 27.06.2013 р. № 744 та інші [2 – 13].

Традиційна енергетика заснована на використанні насамперед теплових та атомних електростанцій, які мають високі техніко-економічні показники за рахунок «ефекту масштабу». Проте подальший розвиток традиційної енергетики пов'язаний з низкою як екологічних, так і економічних проблем внаслідок вичерпання запасів вуглеводнів і забруднення оточуючого середовища. Важливою є також проблема транспортування енергії на велику відстань, що пов'язано з великими втратами, і загальної надійності системи. Стосовно до урбосистем рішення зазначених проблем може бути знайдено шляхом широкого впровадження альтернативної енергетики спільно з концепцією розподіленої генерації і використання великої кількості накопичувачів енергії на основі суперконденсаторів.

За даними Міжнародного енергетичного агентства, у 2014 році доля відновлювальних джерел енергії у виробництві електроенергії у світі складала лише 6,3%, з яких більша частина припадає на вітрову енергетику. Проте установка вітрогенераторів вимагає великих вільних площ, і тому дуже ускладнена у міському середовищі. На відміну від них, сонячні батареї на основі фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) можна встановлювати практично де завгодно, включаючи дахи будівель, що цілком вписується у концепцію розподіленої генерації електроенергії. Завдяки цьому з'являється можливість значно зменшити втрати в мережах електропостачання всіх класів напруги за рахунок зменшення перетоків потужності. Використання ФЕП разом з накопичувачами енергії у вигляді суперконденсаторів дозволяє зменшити рівень завад у вигляді вищих гармонійних складових, що генеруються споживачами електроенергії в мережу, компенсувати вплив перехідних процесів при зміні навантаження, тим самим зменшити навантаження на елементи розподільної мережі, подовжуючи їх термін служби.

На основі результатів аналізу публікацій визначено тенденції, які будуть притаманні енергетиці сьогодення та в майбутньому [14–71]:

- переваги будуть надаватися високоякісним видам палива та ефективному використанню розгалуженої інфраструктури (нафто- та газопроводи, потужні та локальні енергосистеми);
- інфраструктура залишатиметься основою енергетичної системи, а потреби в її розширенні будуть зростати;
- переваги в технологічному плані будуть надані комплексам, оснащеним механізмами гнучкого розвитку;
- буде здійснюватися відхід від використання нафти та газу за рахунок кам'яного вугілля, зростання частки якого у світовому ринку енергоносіїв очікується до 40 %;
- зросте роль децентралізованих технологій отримання енергії місцевого значення, особливо в урбанізованих регіонах з розвитком сільського господарства;
- виробництво синтетичних палив, газу та в перспективі водню із природного газу, вугілля та біомаси стане найважливішим на ринку нових технологій;
- найменш ризикованою стратегією буде звернення до «родових технологій»: газові турбіни, паливні елементи (паливні та фотобатареї), які з часом стануть не менш важливими, ніж дизельні двигуни та електромотори.

Суттєве підвищення енергоефективності національної економіки України є одним із основних шляхів забезпечення національної безпеки, наповнення бюджету, підвищення конкурентоспроможності вітчизняної продукції як на внутрішньому, так і на зовнішніх ринках, вирішення соціальних питань [15]. Таким чином, впровадження енергозберігаючих технологій може скоротити імпорт енергоресурсів і нівелювати політичний тиск на нашу країну з боку експортерів нафти і газу. Крім того, зменшення енергетичної складової собівартості продукції дає змогу Україні стати конкурентоспроможною на зовнішніх ринках [15, 16]. Якісні оцінки вичерпних (невідновлюваних) та відновлюваних енергетичних ресурсів наведені на рис. 6.1.

ЯКІСНА ОЦІНКА ЕНЕРГЕТИЧНИХ РЕСУРСІВ

ПЕРЕВАГИ	НЕДОЛІКИ
ВИЧЕРПНІ ПАЛИВНІ РЕСУРСИ	
- Висока густина енергії; - Високий ступінь освоєння технологій від розвідки запасів до споживання; - Орієнтація світового господарства на використання ресурсів в якості палива і сировини; - Розвинена інфраструктура на всіх стадіях: видобуток, транспортування, переробка і використання; - Розвинена структура підготовки наукових і експлуатаційних кадрів; - Розвинена структура виробництва обладнання та приладів; - Розвинена інфраструктура наукових установ.	- Вичерпність ресурсів; - Глобальний вплив на зміну клімату внаслідок емісії CO₂ і теплового забруднення; - Забруднення середовища проживання людини відходами виробництва; - Нерівномірність розподілу по земній кулі – джерело нестабільності; - Загроза забруднень середовища проживання людини і пожеж при транспортуванні і зберіганні; - Потенційна загроза аварій на АЕС з викидом радіоактивних речовин; - Зміна структури земної кори внаслідок видобутку газу, нафти та вугілля; - Велика потреба у воді.
ПЕРЕВАГИ	НЕДОЛІКИ
ВІДНОВЛЮВАНІ ЕНЕРГЕТИЧНІ РЕСУРСИ	
- Невичерпність; - Відсутність додаткової емісії вуглекислого газу; - Відсутність шкідливих викидів; - Збереження теплового балансу планети; - Доступність використання (сонце, вітер); - Можливість одночасного використання землі для господарських та енергетичних цілей (електростанції, теплові насоси, безплотинні ГЕС); - Можливість використання земель, не пристосованих для господарських цілей (сонячні, вітрові установки та станції); - Відсутність потреби у воді (сонячні, вітрові електростанції).	- Низька щільність енергії; - Необхідність використання концентраторів; - Непостійний, імовірнісний характер надходження енергії (сонце, вітер, меншою мірою ГЕС) - Необхідність акумулювання; - Необхідність резервування (сонячна, вітрова); - Нерозвиненість промисловості та відсутність інфраструктури; - Заповнення родючих земель (великі ГЕС); - Локальна зміна клімату (великі ГЕС).

Рис. 6.1. Якісна оцінка невідновлюваних та відновлюваних енергетичних ресурсів

Потенційні можливості джерел відновлюваної енергії можна наближено оцінити припускаючи, що при раціональному її використанні для створення комфортних умов життя потрібно в середньому 2 кВт на людину. З кожного квадратного метра земної поверхні можна одержувати, використовуючи різні ВДЕ, в середньому 500 Вт потужності. Якщо вважати, що ефективність перетворення цієї енергії в зручну для споживання форму усього 4%, то для потужності 2 кВт потрібна площа 100 м². Середня щільність населення в містах з урахуванням приміської зони приблизно 500 чоловік на 1 км. Для забезпечення їх енергією з розрахунку 2 кВт на людину необхідно з 1 км знімати 1000 кВт, тобто достатньо зайняти всього 5% площі. Таким чином, ВДЕ можуть цілком забезпечити задовільний рівень життя, якщо будуть знайдені прийнятні за вартістю методи її перетворювання, з урахуванням ресурсного потенціалу [13 – 16].

Енергія Сонця не тільки невичерпна і безкоштовна, але й беззастережно найбільш екологічна будь-якого з доступних людині видів енергії. Кожні 8 хвилин від Сонця надходить стільки енергії, скільки людство витрачає за рік. Вся потреба людства в енергії на 180 років вперед може бути забезпечена сонячною енергією, яка досягає Землі тільки за один день. У чисельному вираженні Сонце посиляє нашої планеті щодня 960 000 000 000 кіловат енергії. Це означає, що в майбутньому ні один із способів отримання енергії не пройде повз використання енергії Сонця.

Кількість сонячної енергії, що припадає на одиницю площі земної поверхні впродовж року, становить 1000-1350 кВт·год/м². За рівнем інтенсивності сонячного випромінювання країну можна поділити на чотири регіони – Західний, Центральний, Південно–Східний і Південний.

Середня інтенсивність сонячного випромінювання тут становить близько 1200 кВт·год/м².

У зв'язку з актуальними екологічними проблемами і усвідомленою необхідністю енергозбереження, у всьому світі все більше уваги приділяється використанню відновлюваної енергії, наприклад сонячної енергії, для отримання тепла. Значні можливості енергозабезпечення будівель відкриваються завдяки впровадженню

сонячних колекторів для систем гарячого водопостачання та опалення. За допомогою сонячних колекторів можна отримувати енергію без шкідливого навантаження на навколишнє середовище. Правильно розрахована геліосистема може покрити до 50 - 60% енергетичних витрат, що витрачаються зазвичай на гаряче водопостачання [15 – 21].

В цілому територія України належить до зони середньої інтенсивності сонячної радіації. У реальних умовах величина густини прямої та дифузної сонячної радіації залежить від широти місцевості, прозорості атмосфери, характеристик земної поверхні, а також від часу доби і пори року [15].

6.2. Синтез сонячних модулів великої площі з оптимальними характеристиками

Модуль – це сукупність кількох сонячних елементів, зібраних на одній підкладці і виготовлених в єдиному технологічному циклі. Необхідність створення сонячних модулів обумовлена цілою низкою причин [72–77]:

- сонячний елемент володіє неприйнятними для безпосереднього використання характеристиками;
- виготовлення модуля ненабагато складніше виготовлення сонячного елемента тієї ж площі;
- технологія виготовлення дозволяє отримати модулі практично будь-якої площі, при цьому витрати на виробництво задаються в більшій мірі числом технологічних операцій, ніж площею синтезованого модуля.

Переважає більшість сонячних елементів мають напругою холостого ходу в межах 0.4–0.7 В при щільності струму короткого замикання 20–40 мА см² і площі менш 1.0 см². Очевидно, що такий елемент повністю непридатний для живлення більшості електричних схем (занадто мала потужність і низька вихідна напруга). Величину вихідного струму можна збільшити за рахунок збільшення площі, проте робоча напруга елемента в цьому випадку виявиться тією самою [75–77]. Для отримання сонячної батареї (сонячного модуля, сонячної панелі)

елементи з'єднуються послідовно або послідовно-паралельно для отримання необхідних електричних параметрів по струму і напрузі.

Синтез дешевих модулів великої площі з прийнятними характеристиками є ключовою проблемою фотогальваніки, так як витрати на виробництво модуля при відпрацьованій технології не залежать від його розмірів, що істотно знижує ціну електроенергії від модулів великої площі. У цьому випадку паралельно зі збільшенням розмірів збільшується тільки витрата матеріалів [72, 74].

Наприклад, якщо синтезуються 10 модулів розміром 10 см^2 , то витрати на їх загальне виробництво Q складуть:

$$Q=10Q_{\text{мат}}+Q_{\text{техн}},$$

де $Q_{\text{мат}}$ – собівартість матеріалу, що витрачається;

$Q_{\text{техн}}$ – вартість технологічних операцій отримання модуля.

Для модуля же площі 100 см^2 , синтезованого в тому ж процесі витрати на виробництво складуть

$$Q=10Q_{\text{мат}}+Q_{\text{техн}}$$

при приблизній рівності параметрів.

Технологія виготовлення модулів майже така ж, як і сонячних елементів, за винятком додаткових операцій з розділення сонячних елементів на підкладці модуля. Ця технологія ускладнюється трьома додатковими процесами для ізоляції кожного з шарів сонячного елемента. Це можна виконати на одній установці, що не набагато складніше виробництва сонячних елементів, включає ті ж процеси очищення підкладки, нанесення тильного контакту, нанесення поглинаючого шару (найчастіше це двохстадійний процес), нанесення буферного шару, нанесення лицьового контакту (іноді роль буфера виконує лицьовий контакт) і нанесення захисного антивідбиваючого покриття (іноді останнє не наноситься). Замість цього ускладнення технології виходить виграш в якості перетворення: можна отримати прийнятні робочі напругу і струм і підвищити ККД перетворення. Однак реальність така, що чим більшу площу має модуль, тим гірше його характеристики, що можна пояснити похибками при нанесенні плівок великої площі (особливо при термічному випаровуванні). На крайових ділянках модуля виходить неоптимальний стехіометричний склад, і ККД крайових елементів модуля істотно знижується в порівнянні з центральними, погіршуючи загальні характеристики

модуля [75]. Важливою залишається також проблема відтворюваності, тобто можливості повторення технологічного циклу з досягненням приблизно однакових параметрів модулів, синтезованих в кожному з процесів. Поки відтворюваність залишає бажати кращого, що, мабуть, пов'язано зі слабкою розробкою технологічних аспектів і відсутністю вичерпних даних про кожен процес синтезу. Тому основна мета фотовольтаїки сонячних елементів на даний момент – синтез модулів великої площі з оптимальними характеристиками і поновлюваними технологічними режимами. У зв'язку з цим необхідно всебічне вивчення процесів синтезу модулів, в першу чергу – сонячних елементів, як їх основних складових, і вибір оптимальних технологічних прийомів і режимів для цього синтезу.

При досягненні певних параметрів модулів, ціна, енергії, що виробляється ними, може зрівнятися з вартістю електроенергії від теплових станцій і навіть досягти менших значень [77]. Це зробить фотогальванічні перетворювачі економічно рентабельними для масового виробництва електроенергії (в межах до 500 МВт). Необхідна для цього кінцева собівартість електроенергії від сонячних модулів повинна скласти менше 0.28 ЄвроВт. Таким чином, широке впровадження сонячної енергетики можливе лише при істотному зниженні вартості електроенергії, отриманої за рахунок перетворення енергії сонячного випромінювання напівпровідниковими приладами. Для економічної ефективності фотоперетворення за допомогою сонячних модулів в наземних умовах необхідні дешеві пристрої, що забезпечують збирання світла, і перетворювачі енергії, що володіють високим ККД.

6.3. Інвестпривабливість ринку енергоефективності та відновлюваних джерел енергії

6.3.1. Інноваційний проект як предмет аналізу

Практична реалізація результатів інноваційної діяльності здійснюється на ринковому етапі, що включає впровадження продукту на ринок, зростання, зрілість продукту і спад. Інакше кажучи, вже на початковій стадії виробництва нового продукту

необхідно враховувати криву життєвого циклу товару, проаналізувати зміни обсягу продажів і прибутку.

Ефект від реалізації інновацій розуміється як зміна показників, що характеризують стан окремого підприємства або народного господарства в цілому.

Ефективність реалізації інноваційного проекту в народному господарстві, або так звана народногосподарська ефективність, визначається досягнутим ефектом з погляду всього національного господарства (соціальним, екологічним, економічним, технологічним та ін.) щодо витрат.

Під економічною ефективністю інновацій з позицій підприємства, розуміється відношення отриманого ефекту від використання НДДКР (зниження собівартості продукції, збільшення прибутку та ін.) до витрат на отримання науково-технічної продукції. Зазвичай в якості ефекту виступає потік реальних грошей.

Економічна ефективність інновацій проявляється в зміні таких показників, як зростання продуктивності праці, зниження матеріаломісткості, енергоємності, збільшення виробництва продукції. Тобто ефективність інновацій визначається їх здатністю зберігати певну кількість трудових, матеріальних, фінансових ресурсів і часу на одиницю продукції.

До витрат на здійснення інноваційного проекту відноситься сукупність витрат на отримання нової продукції та освоєння її дослідного виробництва в грошовій формі. До складу витрат за проектом включаються необхідні для його реалізації поточні й одноразові витрати.

Оцінка майбутніх витрат і результатів здійснюється в межах терміну повернення інвестицій, який залежить від життєвого циклу проекту, очікує мого обсягу продажів, вимог інвестора.

Потік різночасових грошових надходжень і витрат приводиться до одного періоду, зазвичай початку інвестування, шляхом використання методу дисконтування. При цьому використовується коефіцієнт дисконтування, рівний прийнятною для інвестора нормі прибутку на капітал.

6.3.2. Проблеми ефективності здійснення інноваційних проектів

Методи оцінки інноваційних проектів можна розділити на мікроекономічні і макроекономічні. Суб'єкти, що діють на різних рівнях, переслідують різні цілі. Державні органи керуються глобальними народногосподарськими цілями. Господарюючі суб'єкти на мікроекономічному рівні переслідують мету отримання найбільшої вигоди (прибутку) для себе. Відмінність цілей проявляється в різних критеріях, що лежать в основі інвестиційних рішень, в методах оцінки економічної ефективності інновацій.

Ретельна оцінка планованого до здійснення інноваційного проекту є одним з етапів його реалізації (рис.6.2).

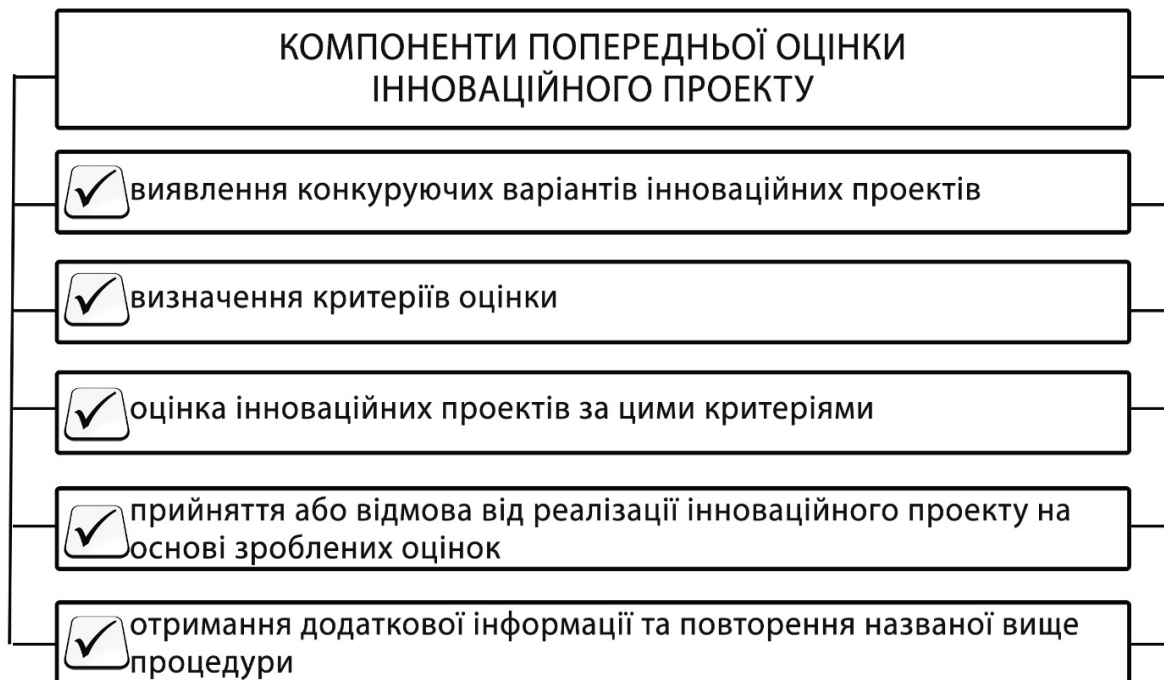


Рис. 6.2. Компоненти, що включає в себе попередня оцінка інноваційного проекту, планованого до запуску

Існує безліч факторів, що впливають на ефективність інноваційних проектів, але так як на кожному підприємстві є свої специфічні чинники, то універсальної системи оцінки інноваційних проектів немає. Однак ряд факторів має відношення до більшості

інноваційних проектів і на його основі можна визначити загальні критерії оцінки рис.6.3).

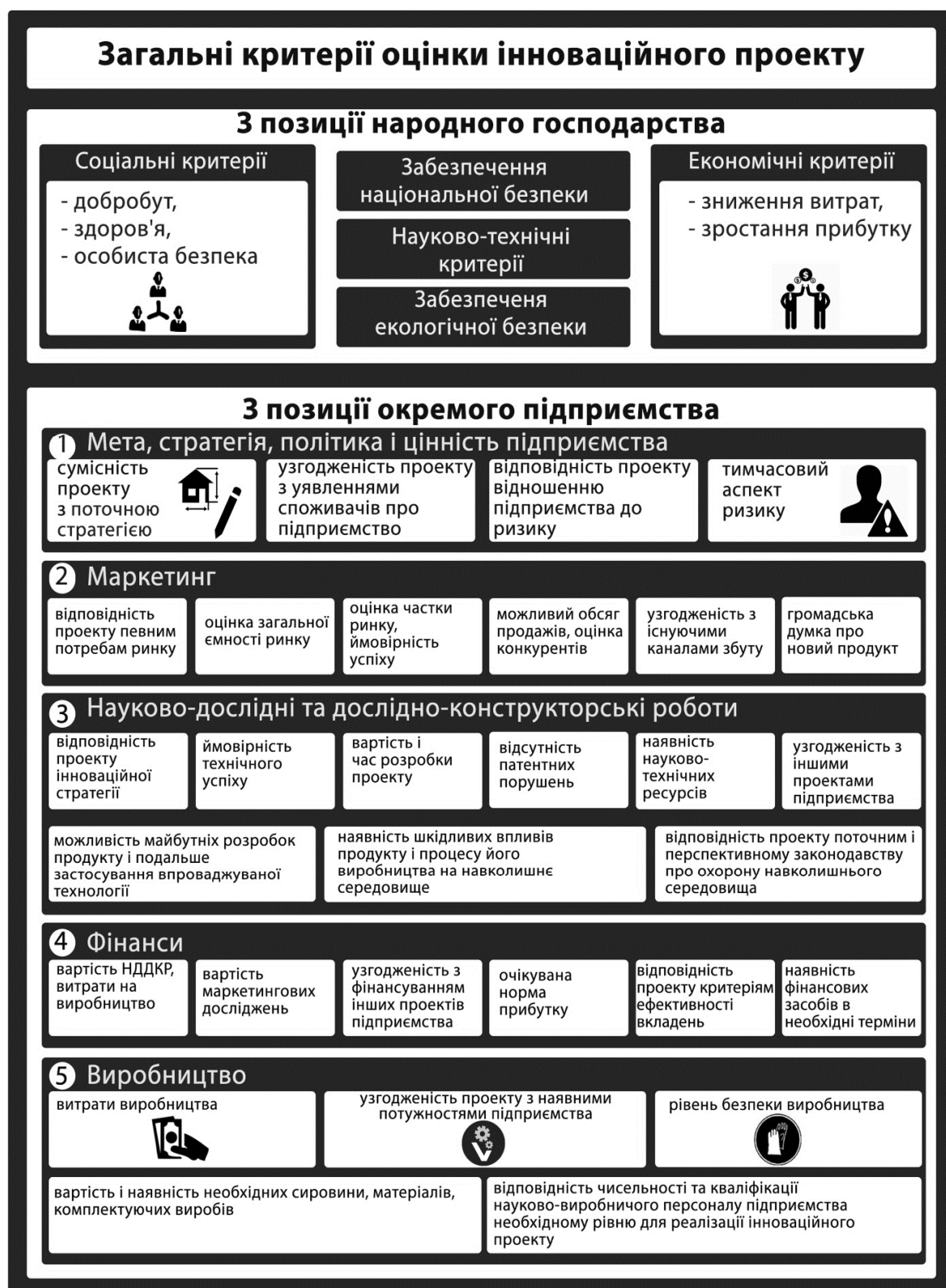


Рис. 6.3. Узагальнена схема оцінки інноваційного проекту

При аналізі ефективності здійснення НДДКР доцільно проаналізувати техніко-економічну ефективність нового продукту. Новостворювані вироби за своїми техніко-економічними параметрами повинні відповідати новітнім досягненням науки і техніки та за характеристиками перевершувати існуючі аналоги. Це завдання вирішується за допомогою аналізу таких показників, що характеризують якість нових продуктів, як собівартість, надійність, довговічність, продуктивність та ін.

Підготовка виробництва нового виробу включає кілька стадій (рис 6.4).



Рис. 6.4. Стадії підготовки виробництва нового виробу

Для аналізу ефективності нового продукту зазвичай використовують інтегральний економічний показник, який представляє собою ціну споживання нового продукту. Цей показник розраховується як сума одноразових витрат при купівлі нового товару і витрат на обслуговування за весь час роботи [78]:

$$I_c = K + Be,$$

де I_c - інтегральний економічний показник нового виробу;

K - одноразові капітальні витрати;

Be - витрати на експлуатацію за весь час роботи виробу.

Далі розраховується техніко-економічна ефективність як відношення інтегрального технічного показника до інтегрального економічного показника для нового виробу і для аналога.

Звернемося до методики розрахунку інтегрального технічного показника якості нового продукту. В основі оцінки рівня якості розроблюваного виробу лежать кілька груп техніко-експлуатаційних параметрів (рис. 6.5).



Рис. 6.5. Схема оцінки рівня якості виробу за групами техніко-експлуатаційних параметрів

Вибір показників для оцінки якості нового виробу проводиться розробником відповідно до наявних стандартів або рекомендацій. Для кожного з обраних показників оцінки якості продукту експертним шляхом визначається коефіцієнт вагомості.

6.3.3. Фінансові критерії оцінки ефективності інновацій

Фінансова оцінка інвестиційних проектів передбачає зіставлення грошових потоків, що генеруються цим проектом, і витрат на реалізацію проекту. Зазвичай реалізація інноваційного проекту здійснюється протягом тривалого періоду. Тому найчастіше виникає необхідність приведення грошових потоків, що відносяться до різних періодів, до одного моменту часу, тобто необхідність дисконтування.

При оцінці ефективності інновацій можуть використовуватися методи оцінки інвестицій, що не включають дисконтування, і методи оцінки, засновані на дисконтуванні, під яким розуміється вираз майбутніх грошових потоків, пов'язаних з реалізацією проекту, через їх вартість у поточний момент часу (рис. 6.6).

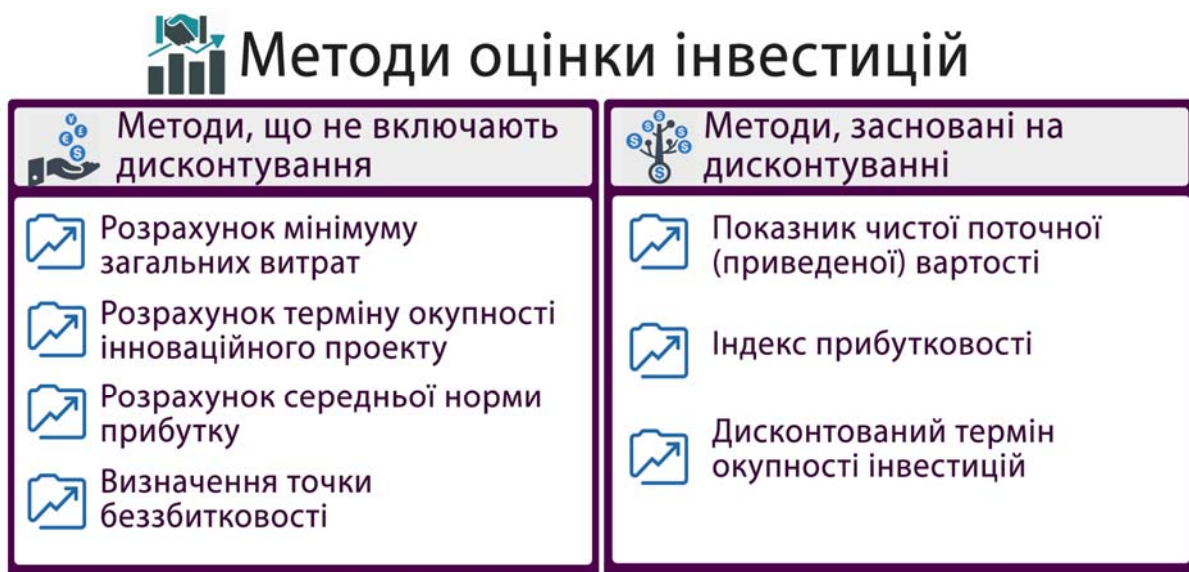


Рис. 6.6. Методи оцінки ефективності інновацій

Серед першої групи методів можна виділити наступні.

1. Розрахунок мінімуму загальних витрат.
2. Розрахунок терміну окупності інноваційного проекту, який визначається підрахунком числа років, протягом яких інвестиції будуть погашені за рахунок чистих грошових надходжень. Формула для рівномірного розподілених грошових надходжень по роках:

$$\text{Термін окупності} = \text{Інвестиції} / (\text{Річна амортизація} + \text{Річний чистий прибуток})$$

3. Розрахунок середньої норми прибутку шляхом ділення середньорічної чистого прибутку на середню величину інвестицій:

Середня норма прибутку = Середньорічний чистий прибуток / Сума інвестицій

4. Визначення точки беззбитковості являє собою розрахунок алгебраїчним або графічним шляхом точки, в якій доходи від реалізації продукції рівні недоліків на її виробництво:

Обсяг виробництва в точці беззбитковості = Постійні витрати / (Ціна одиниці товару-Змінні питомої витрати)

Серед першої груп показників дуже важливий показник терміну окупності проекту – періоду часу, який потрібен для повернення вкладеної грошової суми.

Серед другої групи методів оцінки економічної ефективності інвестицій часто використовують наступні показники.

1. Показник чистої поточної (приведеної) вартості, або ж показник економічного ефекту, заснований на дисконтуванні потоків доходів і витрат на реалізацію проекту. Він розраховується як різниця вартісної оцінки результатів використання розробки за розрахунковий період і вартісної оцінки витрат на створення та використання розробки за розрахунковий період.

2. Індекс прибутковості – відносний показник, рівний відношенню дисконтованих доходів до наведених на цю ж дату інвестиційним витратам.

3. Дисконтований термін окупності інвестицій.

У названих загальноприйнятих методах необхідно звернути увагу на фактор часу, що враховує зростання ризику в міру збільшення періоду очікування віддачі від проекту.

6.3.4. Основні фактори, що впливають на ефективність інновацій

Якщо розглядати підприємство як відкриту систему, що складається з безлічі взаємозалежних елементів, то можна виділити кілька груп факторів, що впливають на ефективність НДДКР (рис. 6.7).

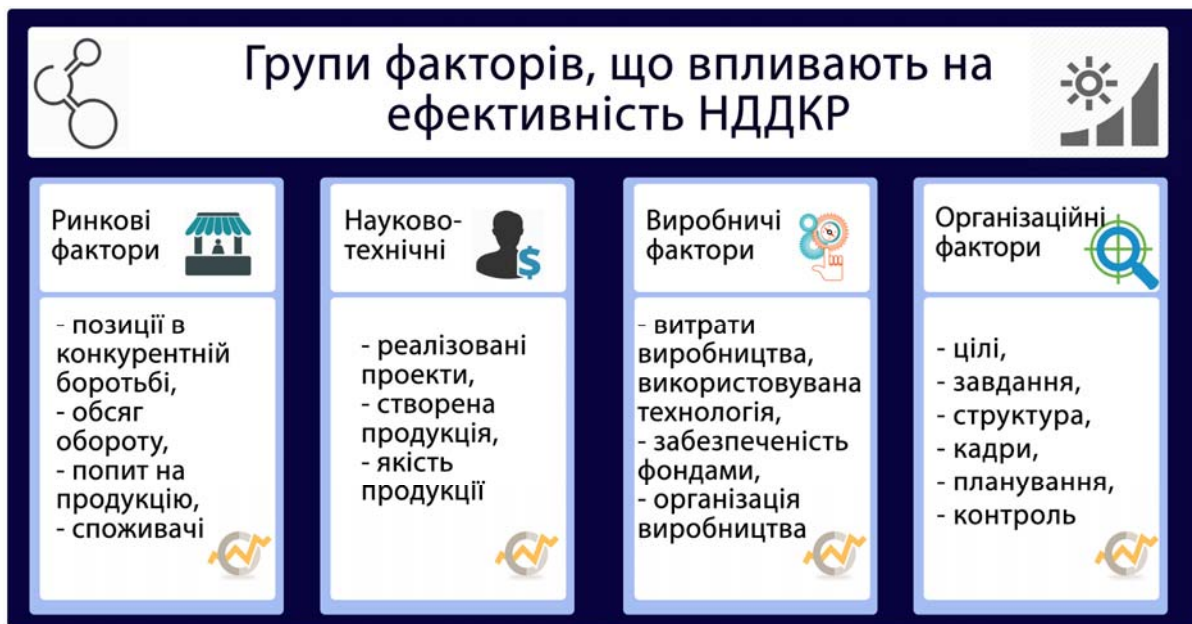


Рис. 6.7. Групи факторів, що впливають на ефективність інноваційного проекту

Одним з найважливіших факторів ефективності результатів НДДКР є період часу для розробки та реалізації ідеї (рис. 6.8).



Рис. 6.8. Основні результати скорочення часу розробки

Економічний ефект в результаті скорочення часу на реалізацію інноваційного проекту і прискорення оборотності капіталу виражається у відносному вивільненні коштів з обороту і в збільшенні суми прибутку.

Сума вивільнених коштів з обороту в зв'язку з прискоренням оборотності капіталу визначається наступним чином:

$$E = B/D * \Delta \text{Поб},$$

де E – сума вивільнених коштів;

B – виручка за період реалізації проекту;

Д – тривалість періоду реалізації проекту в днях;

$\Delta P_{об}$ – зміна тривалості обороту капіталу.

Збільшення суми прибутку за рахунок скорочення часу на розробку проекту, прискорення оборотності капіталу можна представити так:

$$\Delta П = \Delta K_{об} * П/В * К,$$

де $\Delta П$ – приріст прибутку;

$\Delta K_{об}$ – коефіцієнт оборотності капіталу, рівний відношенню виручки до середньорічної вартості капіталу;

П – прибуток від реалізації проекту;

В – виручка від реалізації за аналізований період;

П/В – рентабельність продажів;

К – середньорічна сума капіталу.

Для скорочення часу на дослідження і розробки для підприємства доцільно проаналізувати свою діяльність і провести наступні заходи: планування продукту, швидке виведення його на ринок, безперервне вдосконалення продукції, тісний зв'язок стратегії маркетингу та НДДКР, паралельне здійснення декількох напрямків НДДКР, розвиток дослідного виробництва, підвищення кваліфікації співробітників і т.д. Тільки комплексна взаємодія всіх сфер діяльності підприємства, у тому числі й інноваційної здатне принести результат.

6.3.5. Стратегічне управління інноваціями

Стратегічне управління інноваціями є частиною інноваційного менеджменту, яка пов'язана з управлінням, плануванням, реалізацією інноваційних проектів і яка забезпечує передбачення змін в економічній ситуації, пошук і реалізацію рішень, що дають можливість підприємству вижити і розвиватися за рахунок виявлення майбутніх чинників успіху [77-81]. Лише мала частка початих інноваційних проектів закінчується розробкою і виведенням на ринок нового продукту. Ризик у даній сфері неймовірно високий. Саме стратегічне управління інноваціями покликане впорядкувати, внести визначеність у процес реалізації інноваційних проектів.

Стратегічне управління інноваціями – дуже широке поняття, що включає вивчення всіх зовнішніх і внутрішніх факторів, що

впливають на підприємство, сферу досліджень і розробок, систему управління підприємством.

Вибір стратегії є запорукою успіху інноваційної діяльності і важливою складовою інноваційного менеджменту. Стратегію часто визначають як «детальний всебічний комплексний план, призначений для того, щоб забезпечити здійснення місії організації і досягнення її цілей» [79]. Інші вчені у сфері менеджменту, під стратегією розуміють набір правил для прийняття рішень.

Для розробки стратегій використовується певний набір дій і рішень, званий стратегічним плануванням. Все більше число підприємств визнає необхідність стратегічного планування та активно використовує його, що обумовлено зростаючою конкуренцією [82–86].

З позицій теорії системного підходу до інновацій, саме досягнутий рівень інновацій лежить в основі довгострокового успіху в конкурентній боротьбі [87, 88]. Продуктова спеціалізація національних ринків характеризує пропорції факторів виробництва, до яких відносяться праця, капітал і технологія, остання в даному контексті трактується як здатність до навчання. Специфічні національні особливості навчання особливо помітні в умовах радикальних технологічних змін. Звідси випливає висновок про існування специфічних національних систем інновацій. Навіть в умовах тенденції до глобалізації інноваційної активності слід враховувати відмінності в національних системах інновацій, що враховують різні комбінації галузей господарства, особливості фіскальної, монетарної, соціальної політики.

Країни, де основна увага приділяється розміщенню існуючих ресурсів найкращим чином при виробництві існуючих продуктів по незмінним технологіям, будуть неминуче наближатися до занепаду. Отже, інформація і знання, якими економічні суб'єкти володіють в даний момент часу менш важливі, ніж їх здатність до навчання. Важливими є національні потенціали у сфері навчання та інновацій. Як результат, єдиним стабільним джерелом конкурентної переваги є здатність фірм до навчання.

Стратегія розвитку підприємства в цілому дуже близько стикається з інноваційною стратегією, тому що практично будь-які

стратегічні рішення носять інноваційний характер. Виділяти окремо інноваційну стратегію підприємства доцільно з метою розгляду організації, планування інноваційних проектів.

Єдиної моделі інноваційної стратегії немає, але є загальні принципи вироблення інноваційних стратегій. Згідно з класичним підходом для менеджменту, розробка стратегії відбувається в кілька етапів (рис. 6.9).



Рис. 6.9. Основні етапи розробки інноваційної стратегії підприємства

Існує безліч варіантів класифікації інноваційних стратегій. В залежності від цілей підприємства виділяють 6 груп стратегій (рис. 6.10).

ГРУПИ ІННОВАЦІЙНИХ СТРАТЕГІЙ	
① Наступальна	МЕТА: ЗАНЯТТЯ ЛІДИРУЮЧИХ ПОЗИЦІЙ НА РИНКУ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: ВИСОКІ
② Оборонна	МЕТА: УТРИМАТИ КОНКУРЕНТНІ ПЕРЕВАГИ НА РИНКАХ, СЛІДУВАТИ ВПРИТУЛ ЗА ЛІДЕРОМ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: МЕНШЕ, НІЖ У ЛІДЕРА
③ Імітаційна	МЕТА: СЛІДУВАННЯ ЗА ГРУПАМИ ЛІДЕРІВ, ПОВТОРЮЮЧИ ЇХ ДОСЯГНЕННЯ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: НИЗЬКІ
④ Залежна	МЕТА: САМОЗБЕРЕЖЕННЯ ШЛЯХОМ ВИКОНАННЯ СУБКОНТРАКТНИХ РОБІТ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: НЕЗНАЧНІ
⑤ Традиційна	МЕТА: САМОЗБЕРЕЖЕННЯ З ВИКОРИСТАННЯМ ТРАДИЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: МІНІМАЛЬНІ
⑥ Опортуністична	МЕТА: ЗАНЯТТЯ ВІЛЬНИХ НІШ НА РИНКУ ВИТРАТИ НА ІННОВАЦІЇ: ЗАЛЕЖАТЬ ВІД ПЛАНІВ ПІДПРИЄМСТВА

Рис. 6.10. Класифікація інноваційних стратегій в залежності від цілей підприємства

Відповідно до інших підходів класифікації інноваційних стратегій можна виділити такі групи як:

✓ стратегії проведення НДДКР, що визначають характер запозичення ідей, інвестування, взаємозв'язок НДДКР з іншими сферами діяльності підприємства (рис. 6.11);

✓ стратегії впровадження та адаптації інновацій, пов'язані з оновленням виробництва, виведенням продукту на ринок, використанням технологічних переваг (рис. 6.12).

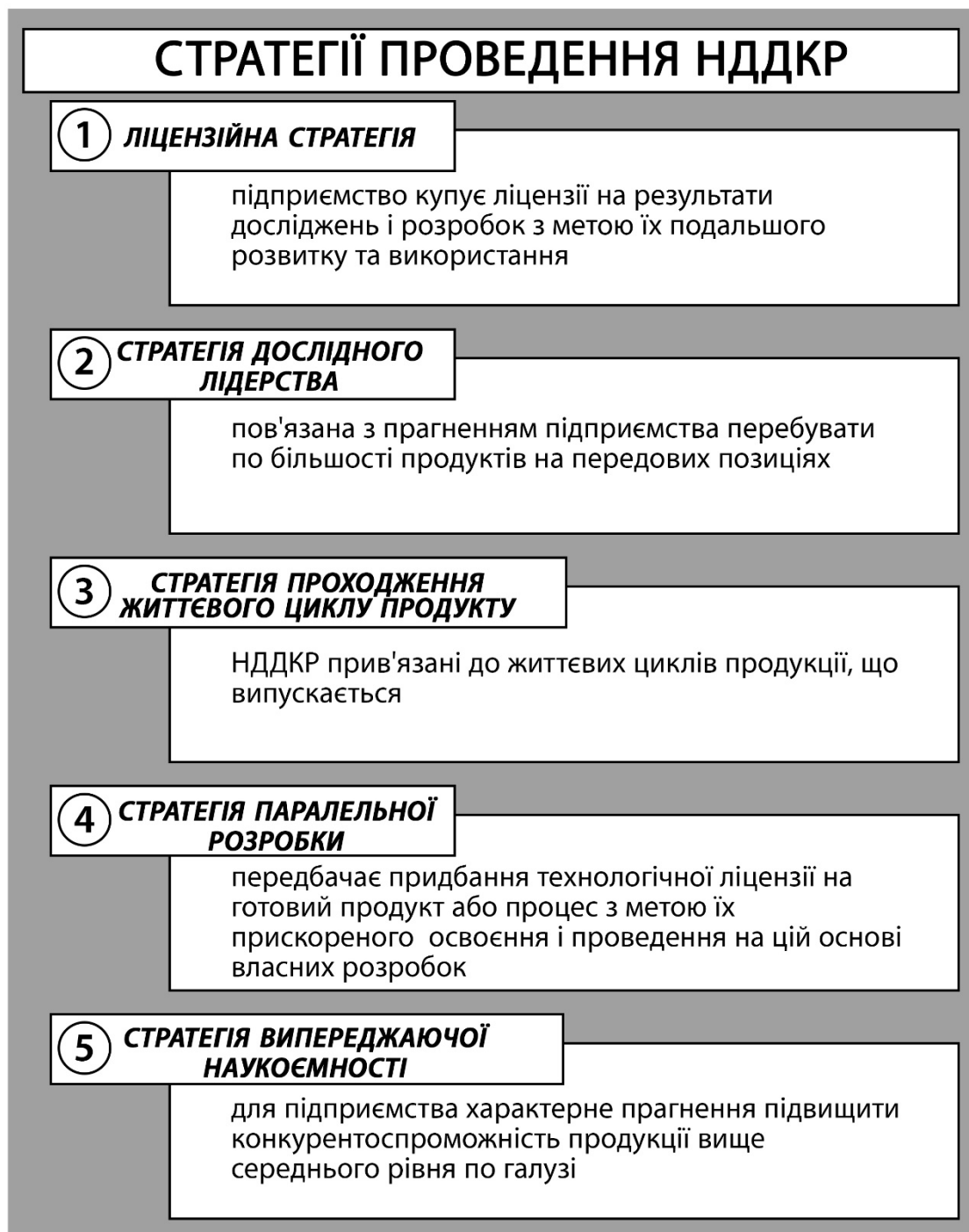


Рис. 6.11. Стратегії проведення НДДКР

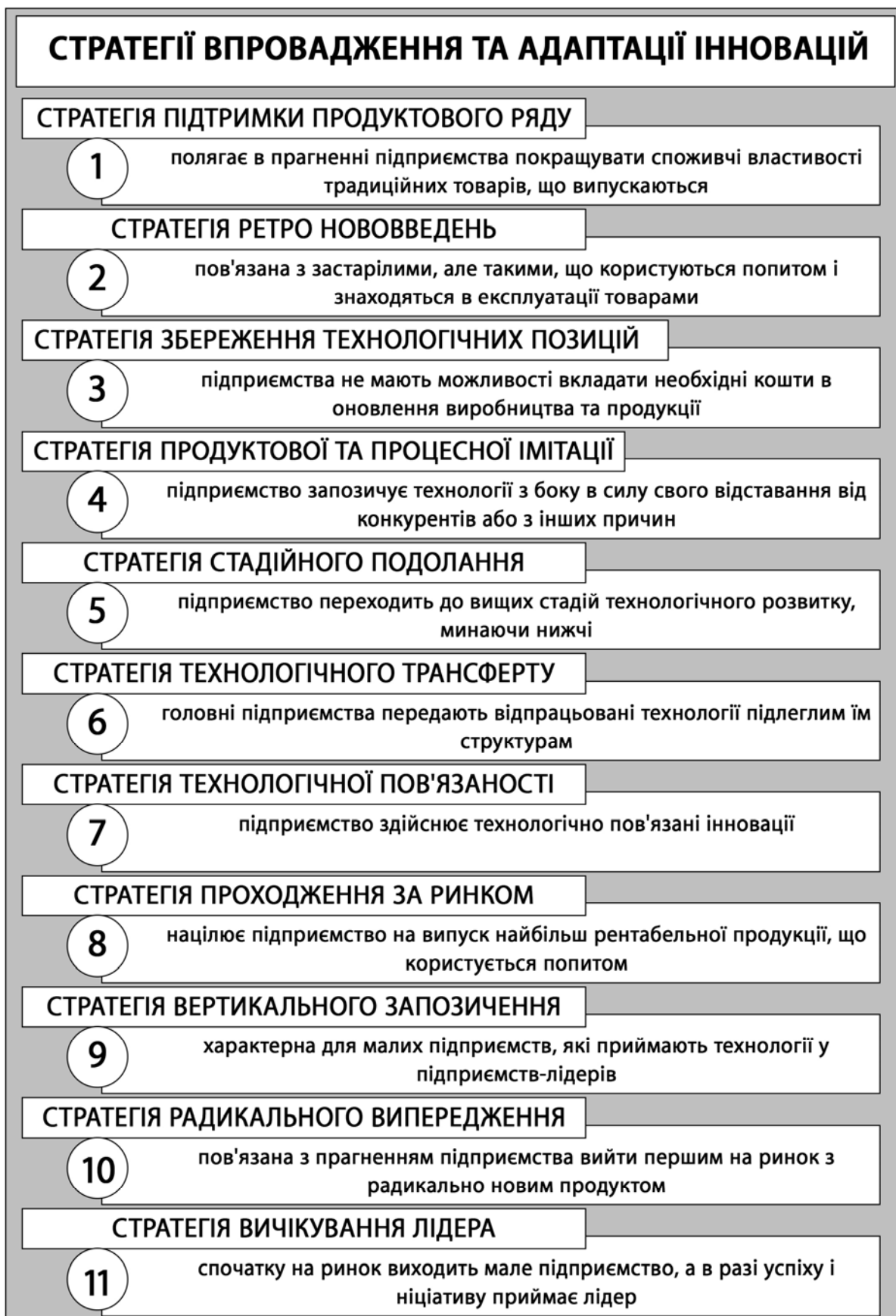


Рис. 6.12. Стратегії впровадження та адаптації інновацій

Кожна з цих стратегій може бути ефективною в певних умовах. Часто використовується поєднання різних стратегій. Довгострокові переваги може дати стратегія дослідного лідерства в поєднанні зі стратегією радикального випередження.

Інноваційна стратегія, вироблена на основі теорії життєвого циклу продукту, враховує фази, в яких знаходиться продукт. Період життя інновації або ж нового покоління техніки можна співвіднести з життєвим циклом товару (рис. 6.13).



Рис. 6.13. Періоди життя інновації

У кожен конкретний момент часу підприємство змушене працювати над товарами, що відносяться до різних поколінь техніки: минаючому, пануючому і виникаючому. Стабільна величина сукупного доходу підприємства забезпечується правильним розподілом ресурсів між продуктами (поколіннями техніки), що замінюють один одного. Метою інноваційної стратегії підприємства є досягнення такого розподілу.

Стратегічне планування вимагає достовірного виявлення і прогнозування тенденцій розвитку кожного покоління техніки на всіх стадіях його життєвого циклу.

Отже, стратегічне управління інноваціями можна визначити як таке управління, яке, спираючись на науковий потенціал, орієнтує діяльність підприємства на задоволення запитів споживачів, що забезпечує сучасні дослідження, які відповідають вимогам конкуренції і дозволяють домогтися переваг, що дає можливість підприємству вижити в довгостроковій перспективі і досягти при цьому свої цілі.

Під економічною ефективністю інновацій прийнято розуміти показник, рівний відношенню отриманого ефекту від використання НДДКР до витрат на отримання науково-технічної продукції.

6.3.6. Сучасні методичні підходи до визначення економічної ефективності інноваційно-інвестиційних проектів у галузі енергетики

Необхідним етапом при впровадженні інновацій у галузь енергетики є оцінка очікуваної ефективності їх використання, що дає відповідь на питання про правильність прийняття рішення інвесторами та керівництвом підприємства. Роль економічної оцінки зростає у зв'язку зі значним зростанням витрат на впровадження інноваційних проектів, а методи подолання показників ефективності зазнають значне ускладнення слідом за ускладненням об'єкта техніко-економічного аналізу. Розрахунок показників ефективності по суті справи являє собою побудову економіко-математичної моделі об'єкта, в якій у вартісній формі знаходять вираження всі його організаційно-технічні та соціальні характеристики.

Соціально-економічна ефективність впровадження нової техніки, виробів або технологій визначається, по-перше, збільшенням термінів їх використання, по-друге, підвищенням рівня технічної безпеки, по-третє, зменшенням витрат, пов'язаних з відновленням виробничих процесів після аварій або катастроф, через використання застарілих технічних засобів і технологій, і, по-четверте, можливим вивільненням персоналу підприємства, і як наслідок скороченням

фонду оплати праці. А це все в свою чергу веде до підвищення ефективності виробничого процесу підприємств.

Під підвищенням ефективності виробничого процесу розуміється вибір оптимальних конструкцій виробів та їх елементів, прийнятних технологій, підвищення рівня нормалізації та уніфікації технічних засобів, типізація технологічних процесів. Таким чином, правильне і своєчасне використання нової техніки і технологій підвищує якість надаваних послуг, сприяє зменшенню витрат підприємства, підвищує його техніко-економічні характеристики, знижує собівартість, скорочує терміни доставки і підвищує продуктивність праці.

Таким чином, оцінка ефективності інвестиційних проектів – один з головних елементів інвестиційного аналізу; є основним інструментом при виборі з декількох інвестиційних проектів найбільш ефективного [79].

Так як інвестиційні проекти досить значно різняться за масштабами витрат, термінами їх впровадження і використання, за отриманими результатами, методи їх оцінки не у всіх випадках можуть бути єдиними [82].

До дрібних інвестиційних проектів, які не вимагають великих капітальних вкладень, не роблять істотного впливу на зміну випуску продукції, а також мають відносно невеликий термін корисного використання, можна застосовувати найпростіші способи розрахунку.

У той же час реалізація більш масштабних інвестиційних проектів (нове будівництво, реконструкція, освоєння принципово нових видів продукції, впровадження нової техніки і т. п.), що вимагають значних інвестиційних витрат, викликає необхідність врахування великої кількості факторів і, як наслідок, проведення більш складних розрахунків, а також уточнення методів оцінки ефективності. Чим масштабніший інвестиційний проект і чим більше значних змін він викликає в результатах господарської діяльності підприємства, тим точніше повинні бути розрахунки грошових потоків і методи оцінки ефективності інвестиційного проекту.

Реалізація інвестиційних проектів, пов'язаних з впровадженням нової техніки, відбувається протягом тривалого періоду часу і робить вплив на економічний потенціал і результати господарської

діяльності підприємства, тому помилка в оцінці їх ефективності чревата значними фінансовими ризиками та втратами.

Тому при перспективній оцінці ефективності впровадження нової техніки виникає безліч проблем, уникнути або звести які до мінімуму значною мірою допоможе вибір найбільш об'єктивних методів оцінки ефективності інвестицій, спрямованих на модернізацію матеріально-технічної бази [87].

Ефект поліпшення техніко-економічних показників підприємства, при впровадженні нової техніки або технологій реалізується не тільки на етапі впровадження, але і на наступних стадіях життєвого циклу інновацій, тобто у сфері їх виробництва та використання, як в рамках конкретного підприємства, так і за його межами [88].

Складна структура, різноманіття чинників формування і складових соціально-економічного ефекту від впровадження інновацій суттєво ускладнюють метод розрахунку економічного ефекту. Загальноприйнята формула визначення річного економічного ефекту заснована на порівнянні наведених витрат за варіантами. Проте показник приведених витрат не враховує ряд факторів економії суспільних витрат праці, що виникають при впровадженні нової техніки, в першу чергу це скорочення некваліфікованої праці.

Виходячи із загальних принципів оцінки ефективності впровадження нової техніки, річний економічний ефект створення і впровадження інновацій являє собою економію наведених (або повних) витрат у порівнянні з базовим варіантом. При цьому ефект прискорення випуску нової продукції ніяк не може бути врахований, в той час як витрати, що забезпечують його отримання, враховуються в загальному складі витрат на впровадження інноваційних розробок. Цей ефект формується тільки як результат прискорення задоволення потреби економіки в нових продуктах і послугах поліпшеної якості порівнянні з застосовувалися раніше для виконання тих самих функцій, але морально застарілими [82–88].

6.4. Особливості оцінки економічної ефективності впровадження інновацій у енергетику

Найважливішим завданням розвитку електроенергетики є розробка оптимальної методичної бази оцінки інвестиційних проектів, впроваджуваних в галузь інновацій. На основі показників оцінки ефективності приймається рішення про вибір альтернативних варіантів будівництва або переобладнання електростанцій. При оцінці ефективності інноваційних проектів розрізняють комерційну, бюджетну та економічну ефективність. Комерційна ефективність дозволяє враховувати наслідки реалізації проекту для його безпосередніх учасників. Розрахунок показників комерційної ефективності ґрунтується на наступних принципах:

- використання передбачених проектом поточних ринкових або прогнозних цін на паливно-енергетичні ресурси та електроенергію;
- грошові потоки розраховуються в тій же валюті, в якій проектом передбачено придбання ресурсів і оплата виробленої електроенергії;
- заробітна плата включається в собівартість у розмірах, встановлених інноваційним проектом;
- при розрахунку враховуються податки і збори, передбачені законодавством.

Бюджетна ефективність відображає фінансові наслідки здійснення проекту для федерального, регіонального чи місцевого бюджету.

До притоків коштів для розрахунку бюджетної ефективності відносять:

- надходження від податкових платежів і зборів, встановлених чинним законодавством;
- платежі по погашенню кредитів, виданих з відповідного бюджету учасникам проекту;
- доходи від ліцензування, конкурсів і тендерів на будівництво та експлуатацію енергетичних об'єктів;
- платежі по погашенню податкових кредитів;
- дивіденди по приналежних регіону або державі акціях і інших цінних паперах, випущених у зв'язку з реалізацією інвестиційного

проекту будівництва або технічного переозброєння електростанцій [85].

При оцінці бюджетної ефективності інноваційних проектів, впроваджуваних в енергетичну галузь, необхідно також враховувати зміни доходів і витрат бюджетних коштів, обумовлені його впливом на сторонні підприємства і населення, у тому числі пряме фінансування організацій, що беруть участь в реалізації проекту; зміна податкових надходжень від господарюючих суб'єктів, діяльність яких поліпшується або погіршується в результаті реалізації проекту; виплати допомоги особам, які залишилися без роботи у зв'язку з реалізацією проекту.

Економічна ефективність враховує витрати, пов'язані з реалізацією інноваційного проекту, що виходять за межі прямих фінансових інтересів учасників інвестиційного проекту.

При застосуванні традиційних методів оцінки економічної ефективності інвестування в інновації розглянуті варіанти повинні відповідати таким умовам [79]:

1. Однаковий енергетичний ефект у споживача. При будь-якому варіанті проектного рішення споживач повинен отримати одну і ту ж кількість електроенергії.

2. Оптимальність порівнюваних варіантів. Порівнювані проектні альтернативи повинні мати приблизно однаковий сучасний технічний рівень.

3. Облік сполучених витрат. В альтернативних варіантах інвестування необхідно врахувати не тільки їх безпосередні капітальні (одноразові) і поточні (річні експлуатаційні) витрати, але й інші витрати, пов'язані із здійсненням цих проектів.

4. Вартісна порівнянність порівнюваних варіантів. Техніко-економічна оцінка і порівняння різних варіантів інвестування в розвиток інноваційного потенціалу енергетики повинні проводитися в порівнянних цінах.

5. Покриття одних і тих же добових, тижневих, місячних, сезонних і річних графіків навантаження.

6. Однакове число годин використання встановленої потужності.

7. Забезпечення рівної надійності енергопостачання та надійності роботи енергетичного обладнання.

8. Однаковий екологічний ефект. Ні один з порівнюваних варіантів інвестування не повинен перевершувати інший за обсягами шкідливих викидів та інших негативних впливів на навколишнє середовище. Ця умова порівнянності вимагає для оцінюваних варіантів неперевищення гранично допустимих концентрацій шкідливих викидів з урахуванням суми штрафів за всі види викидів і витрат на природоохоронні заходи.

При застосуванні сучасних методів економічних оцінок необхідно враховувати такі особливості [84]:

1. У складі експлуатаційних витрат (витрат виробництва) розрізняються дві складові: виробничу та капітальну.

Виробнича складова складається з витрат на паливо, енергію, заробітну плату, ремонт, допоміжні матеріали і загальновиробничих витрат. Капітальна складова включає амортизацію та оплату відсотків за кредитами і позиками, в рахунок яких була отримана сума первісних капітальних вкладень, що забезпечує створення як основних, так і оборотних фондів.

2. Як нормативний коефіцієнт ефективності капіталовкладень, використовуюваного у вітчизняній практиці, використовується величина відсотка за кредитами і позиками.

В основі всіх методів лежить процес зіставлення розподілених у часі чистих доходів від інвестицій і самих інвестицій.

В якості чистих доходів можна розглядати сумарну економію, що включає [86]:

- економію за рахунок підвищення надійності енергопостачання споживачів;
- економію від зниження частки витрат енергоресурсів при виробництві й передачі електроенергії. Економія утворюється у вигляді зниження витрат за статтями: сировина (паливно-енергетичні ресурси), паливо, електроенергія, вода та інші;
- економію за рахунок зменшення обсягу закупівель електроенергії;
- економію за рахунок зменшення питомих витрат на утримання та обслуговування енергетичного обладнання;

- економію від зниження екологічного збитку навколишньому середовищу під час експлуатації електростанції.

Всі витрати, пов'язані з реалізацією інвестиційного проекту, можна розділити за такими групами [86]:

1) витрати на технічне переозброєння, включають витрати на впровадження передової техніки і технологій, механізацію та автоматизацію виробництва і передачі електроенергії і модернізацію устаткування;

2) витрати, пов'язані з підвищенням надійності електростанції та енергетичного обладнання. Ці витрати передбачають створення аварійного резерву потужності;

3) витрати на енергозбереження;

4) витрати на природоохоронні заходи та інші.

Таким чином, розробка методики оцінки ефективності інноваційних проектів, що враховує особливості енергетичної галузі, дозволяє найбільш оптимально планувати інвестиції в галузь і забезпечити розвиток енергетичної системи країни.

6.5. Розрахунок економічної ефективності впровадження організації виробництва сонячних елементів на основі наноструктурованих напівпровідників

6.5.1. Динаміка та структура виробництва електроенергії (огляд ринку енергетики України у 2016 році)

За даними Міністерства енергетики та вугільної промисловості України у травні 2016 року обсяг виробництва електричної енергії електростанціями, які входять до Об'єднаної енергетичної системи (далі – ОЕС) України, становив 11 206,0 млн. кВт·год та зменшився на 473,1 млн. кВт·год, або на 4,1% порівняно з показником 2015 року [89].

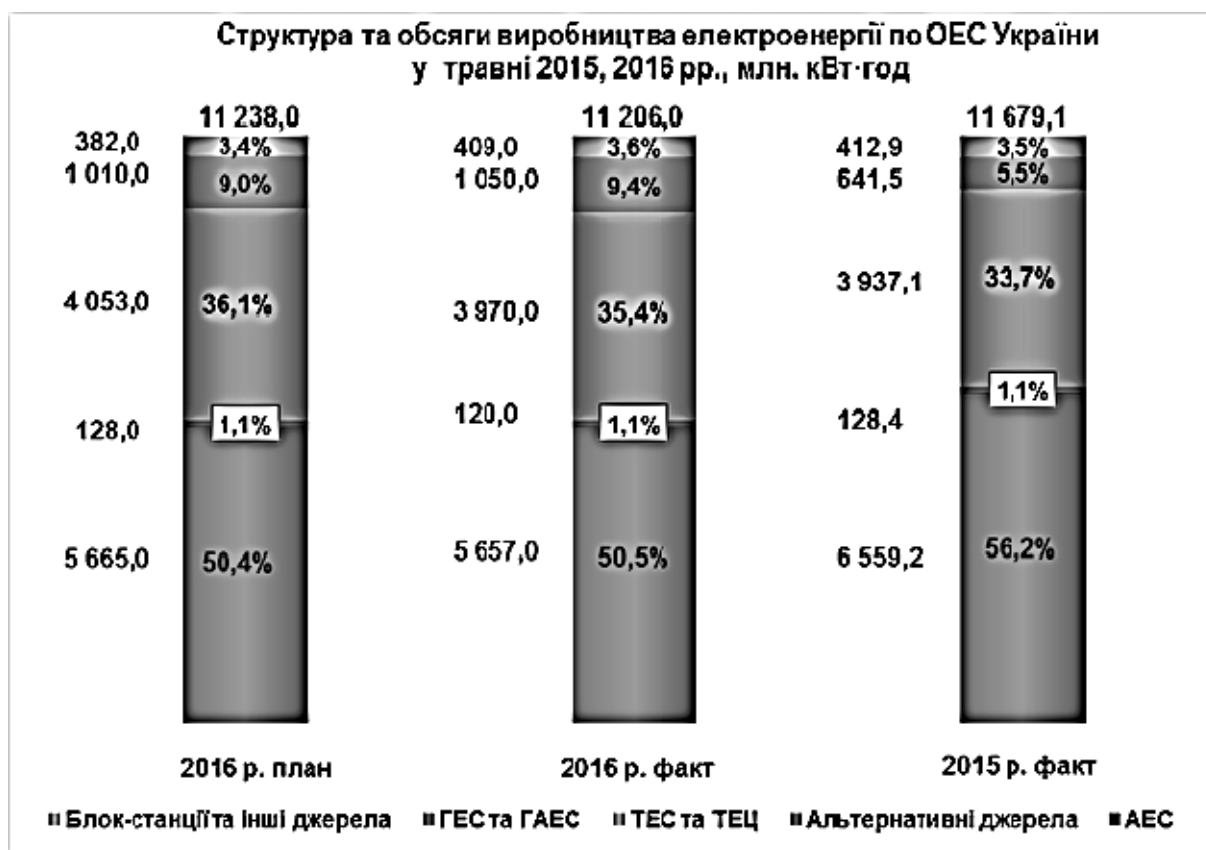
При цьому, тепловими електростанціями та теплоелектроцентралями (далі ТЕС та ТЕЦ) вироблено 3 970,0 млн. кВт·год електроенергії, що на 32,9 млн. кВт·год, або на 0,8% більше, ніж за травень 2015 року.

Обсяги виробництва електричної енергії атомними електростанціями становлять 5 657,0 млн. кВт·год, що на 902,2 млн. кВт·год, або на 13,8% менше показника травня минулого року. Коефіцієнт використання встановленої потужності у травні 2016 року склав 64,9 %, що на 12,0% менше показника минулого року.

Протягом травня 2016 року виробництво електроенергії гідроелектростанціями та гідроакумуючими станціями (далі ГЕС та ГАЕС) збільшилось на 408,5 млн. кВт·год, або на 63,7% порівняно з показником квітня 2015 року та становить 1 050,0 млн. кВт·год.

У травні 2016 року виробництво електроенергії альтернативними джерелами – електростанціями, що використовують вітрову, сонячну енергію та енергію з біомаси (далі – ВЕС, СЕС, біомаса) порівняно з показником 2015 року зменшилось на 8,4 млн. кВт·год або на 6,5% та становить 120,0 млн. кВт·год (рис. 6.14).

Виробництво електроенергії за травень 2016 року електростанціями інших видів (блок-станціями та іншими джерелами) порівняно з травнем 2015 року зменшилось на 3,9 млн. кВт·год, або на 0,9% та становить 409,0 млн. кВт·год.



a)



б)

Рис. 6.14. Структура та обсяги виробництва електроенергії України:
а) червень 2015, 2016 рр; б) 5 місяців 2015, 2016 рр. [89]

За січень-травень 2016 року обсяг виробництва електричної енергії електростанціями, які входять до ОЕС України, досяг 65 330,1 млн. кВт·год, що на 4 270,7 млн. кВт·год або на 6,1% менше порівняно з відповідним періодом 2015 року.

При цьому ТЕС та ТЕЦ вироблено електроенергії на 2 677,6 млн. кВт·год, або на 10,7% менше, ніж за відповідний період 2015 року та становить 22 404,0 млн. кВт·год.

Атомними електростанціями вироблено електроенергії на 2 824,0 млн. кВт·год, або на 7,5% менше порівняно з аналогічним показником 2015 року та становить 34 751,5 млн. кВт·год. Коефіцієнт використання встановленої потужності становить 78,3%, що на 3,1% менше показника 2015 року.

Виробництво електроенергії ГЕС та ГАЕС становить 4 320,8 млн. кВт·год та збільшилось на 906,5 млн. кВт·год, або на 26,6% від аналогічного показника 2015 року.

За 5 місяців 2016 року виробництво електроенергії альтернативними джерелами (ВЕС, СЕС, біомаса) порівняно з відповідним періодом 2015 року зменшилось на 65,2 млн. кВт·год або на 9,1% та становить 655,1 млн. кВт·год.

Виробництво електроенергії електростанціями інших видів (блок-станціями та іншими джерелами) порівняно з аналогічним показником 2015 року збільшилось на 389,6 млн. кВт·год, або на 13,9% та становить 3 198,7 млн. кВт·год.

За 4 місяці 2016 року величина загальних технологічних витрат електроенергії на її транспортування електричними мережами всіх класів напруги становила 5,9 млрд. кВт·год, або 11,9% загального відпуску електроенергії в мережу [89]. Зменшення втрат лише на 0,1% у мережах 0,4 кВ дозволить зберегти близько 150 млн. кВт·год на рік, що відповідає встановленій потужності ФЕП розподіленої генерації менше 12 МВт. Таким чином, використання поновлюваних джерел для розподіленої генерації створює не тільки додаткові генеруючі потужності в загальній енергосистемі, а й значно зменшує втрати в мережах електропостачання при відносно невеликій загальній потужності розподілених джерел. Даний ефект досягається в значній мірі за рахунок географічного наближення джерела до споживача. Виходячи з фізичних особливостей таких первинних джерел як Сонце і вітер (відносно невелика енергія на одиницю площі земної поверхні), це в першу чергу актуально для споживачів невеликої і середньої потужності у міській і сільській місцевості, тобто побутових споживачів і малих підприємств.

6.5.2. Огляд ринку сонячної енергетики у світі

Згідно Global Market Outlook 2016-2020 у світовому масштабі триває зниження цін на сонячну електрику [90]. За підсумками тендера в Дубаї в на початку 2015 року було зафіксовано ціну \$ 58,4 за МВт*год. В результаті чого організатор тендера, Dubai Energy and Water Authority (DEWA), навіть збільшив в два рази – до 200 МВт – початковий розмір проекту. За минулий з тих пір час, фіксувалися випадки ще більш низьких цін за результатами тендерів, в тому числі без державної фінансової підтримки. Уже в 2016 р в Перу була

зафіксована ціна в \$ 48, в Мексиці – \$ 36 за МВт*год. Рекордної ж на сьогоднішній день є ціна чергового тендеру на 800 МВт (!) в ОАЕ, де вона склала \$ 29,9/МВт*год (приблизно 1,9 рублів за кВт*год), при цьому конкуруючі пропозиції подавалися також з надзвичайно низькими котируваннями – \$ 36,5-45/МВт*год. Доброю демонстрацією швидкого зниження вартості сонячної електрики є випадок з консорціумом інвесторів, котрі виграли вказаний вище тендер з ціною \$ 58,4 за МВт*год. Менш ніж через півтора року вони прийшли на новий тендер в тому ж Дубаї з ціною вже \$ 39,5 за МВт*год, тобто нижче на 30%.

Мінімальна ціна сонячних модулів, що заявляється сьогодні, становить \$0,37 /Вт (Китай), компанія Canadian Solar обіцяє до 4 кв. 2017 ціну в \$ 0,29/Вт. При цьому на Європейському ринку встановлено так званий мінімальний імпорتنний тариф, згідно з яким ціна іноземних модулів, що поставляються в Європу, не може бути нижче 0,56 євро за ват, що дає європейським виробникам відповідні преференції.

У поточному році встановлена потужність сонячних електростанцій в ЄС перевищила 100 ГВт. Прогнозується, що до 2020 р. вона збільшиться до мін. 129,6 ГВт (песимістичний сценарій) або макс. 170,9 ГВт (оптимістичний сценарій). Європа за підсумками 2015 р залишилася самим «сонячним континентом» за обсягом встановленої потужності, але в поточному році її ймовірно випередить Азія.

До 2020 встановлена потужність сонячних електростанцій в світі впевнено досягне 600 ГВт (за підсумками 2015–229 ГВт), а в рамках оптимістичного сценарію можливо і 700 ГВт.

В ЄС лідирують по встановленої потужності (в порядку убутання): Німеччина, Італія, Великобританія, Франція, Іспанія.

Сьогодні сонячна енергетика виробляє 4% електрики в ЄС. В Італії, Греції та Німеччині її частка перевищує 7%.

У песимістичному сценарії розвитку сонячна енергетика забезпечуватиме 10% європейського електрики до 2030 року. Оптимістичний сценарій передбачає частку в 15%.

Очевидно, що для розвитку сонячної енергетики важлива вартість капіталу. У дослідженні навіть говориться, що вартість

фінансування є ключовим критерієм при прийнятті інвестиційних рішень в галузі.

Також очевидно, що надзвичайно важливі правильні механізми державного регулювання/підтримки. Вони дозволяють сформувати ринок, створити відповідні виробничі потужності і забезпечити довгострокове зниження ціни на сонячну електрику.

Починаючи з 2011 року в індустрії сонячної енергетики спостерігається істотне зростання будівництва сонячних електростанцій. Якщо в 2010 році було побудовано приблизно 1000 таких об'єктів, то починаючи з 2011 року, кількість інсталяцій подвоюється з кожним роком. Рис. 6.15 показує, що тенденція фотовольтаїки в 2016 році тільки зростає. Екологічна чистота виробництва, відносно просте технічне обслуговування технологічного процесу, буде ще з більшою інтенсивністю розширювати глобальний попит на сонячні модулі, як мінімум на рівні 25% в рік. Оскільки найбільша кількість виробників розташовані в Китаї і США, слід припустити, що саме ці країни будуть флагманами з розвитку зазначеної технології.

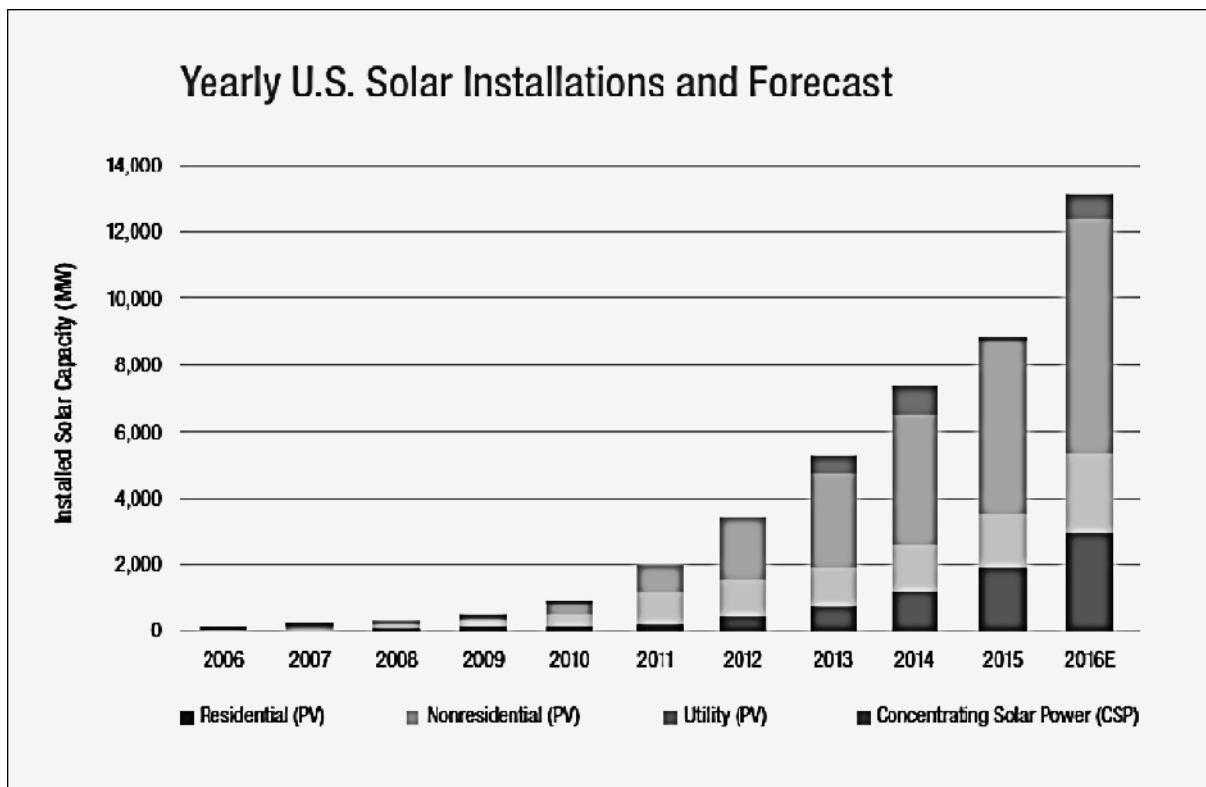


Рис. 6.15. Темпи зростання сонячних інсталяцій [91]

Рис. 6.16 показує, як стрімко знижується вартість сонячних панелей. Як результат, електроенергія, що виробляється сонячними установками, стає все дешевше і доступніше для більшого числа потенційних споживачів і покупців. На даний момент в деяких країнах з гарною інсоляцією вартість сонячної електроенергії стала дешевше вироблюваної за рахунок спалювання викопного палива.

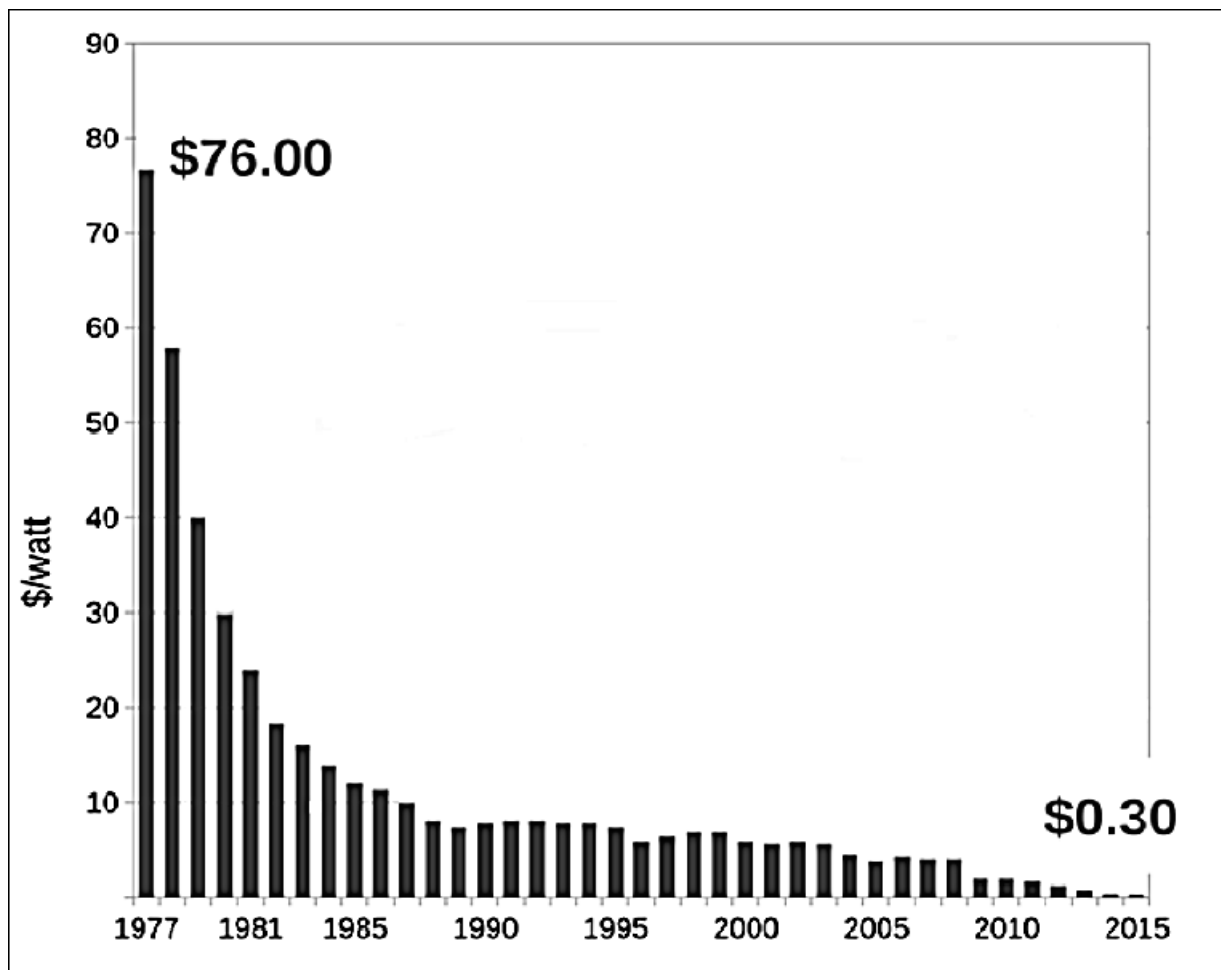


Рис. 6.16. Собівартість сонячних батарей [91]

Гонка за поновлювальними джерелами енергії пододала ключовий момент. З кожним роком світова генерація електроенергії з цих джерел збільшує відрив від традиційних викопних, таких як: нафта, газ і вугілля (рис. 6.17). Виходячи з обвалу ринку нафтогазової промисловості, інвестори сконцентрують свою увагу на ринку екологічно чистої енергії.

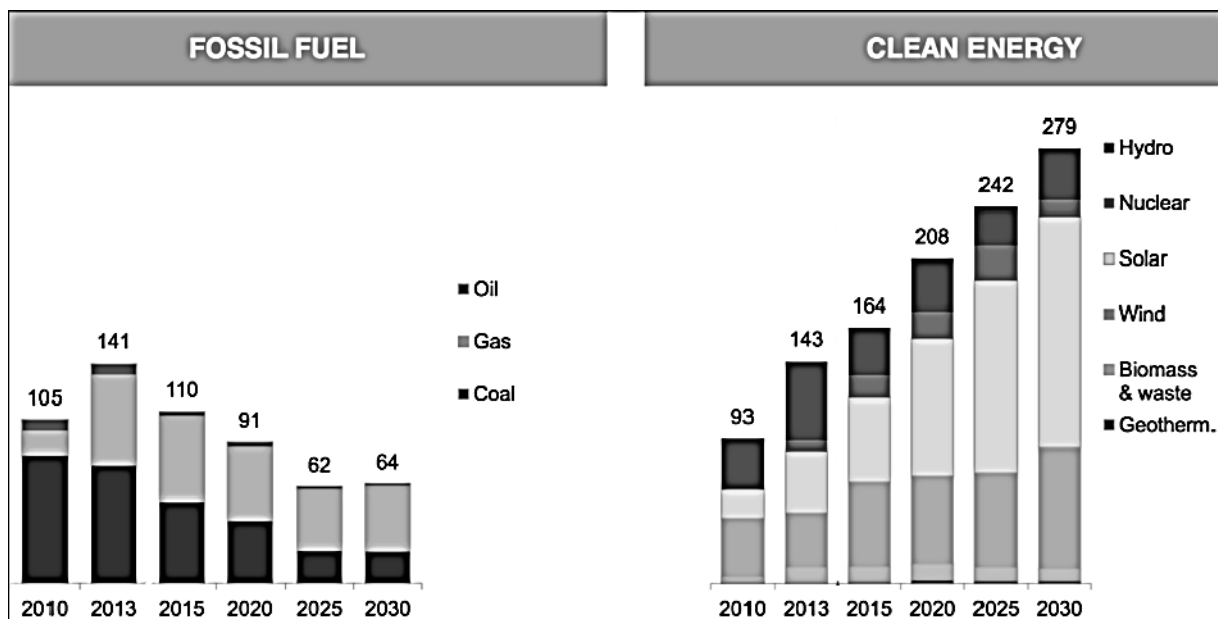


Рис. 6.17. Динаміка енергетичних потужностей [91]

Використання енергії сонця на даний момент стає пріоритетним не в промислових масштабах, а в сфері малої розподіленої енергетики, наприклад на дахах будинків в окремих населених пунктах, без прив'язки до загальної енергомережі.

Таким чином, результати маркетингових досліджень галузі сонячної енергетики в цілому дають підставу говорити про високу конкурентоспроможність наведеного типу проектів.

6.5.3. Розробка інноваційної пропозиції «Організація виробництва сонячних елементів»

У міру просування економіки до наукомісткішої моделі розвитку інноваційні розробки стають своєрідним активом підприємства. Комерціалізація, що пропонує використання у виробництві продаж чи обмін різних об'єктів інтелектуальної власності, зокрема і інноваційних розробок, являє собою сферу економічних відносин. Володіння інноваційними розробками призводить до створення монополій та зон монопольного прибутку. Така ситуація забезпечує доступ господарських суб'єктів до новацій, що, своєю чергою, стимулює розробку та появу у виробничій сфері сучасніших техніко-економічних і організаційно-управлінських рішень, а також сприяє економічному розвитку випуску продукції

нових видів. У той самий час монополізація у результаті володіння інноваційними розробками стримує конкуренцію, впливає на задоволення та вибір споживачів, регулює рівень цін на кінцевий продукт. Необхідність прискореної комерціалізації найперспективніших інноваційних розробок викликана загостренням конкуренції на світовому та вітчизняному ринках в умовах стрімкого розвитку науки та техніки, що супроводжується великою кількістю нових ідей, винаходів та відкриттів. У сучасних умовах розвитку наукові дослідження, інноваційні розробки та інновації стають ключовими елементами системи економічних відносин, соціально-економічної системи – економіки, що ґрунтується на знаннях. Під час впровадження інновацій на ринок відбуваються невдачі, причини яких потрібно шукати не тільки у нових знаннях, а й в потребах, оскільки споживачу потрібен не новий товар, а нові вигоди.

Ми розраховали економічний ефект, який буде досягнуто при умові впровадження запропонованої технології. Анотований зміст та вибрані розрахунки наведено нижче.

Форма реалізації інноваційної пропозиції – створення нового підприємства:

- загальний обсяг інвестицій - 19 000,000 тис. грн;
- термін реалізації проекту - 14 міс;
- термін окупності (дисконтований) - 30 міс;
- індекс прибутковості - 1,67;
- рентабельність інвестицій - 77,17%.

Обсяги випуску розраховані з можливої купівельної спроможності українського ринку, причому за основу брався найменший показник. При гарній реалізації та вдалому завоюванні ринку, можливі більш значні обсяги випуску продукції. В рамках проекту заплановано випуск саме елементів. Сонячний елемент являє собою пластину 125x125 мм. Згодом, ці пластини монтуються в модулі і батареї.

Технологічний маршрут визначає послідовність операцій і склад технологічного обладнання. Від того, як побудований технологічний маршрут, багато в чому залежать якість пристрою і ефективність його виготовлення. Розробка маршруту включає: 1) вибір технологічних баз і послідовності виготовлення елементів; 2) визначення заготівельних модулів і технологічних переходів; 3) розробку

послідовності обробки заготовки; 4) формування операцій. Наведемо лише основні найважливіші етапи (рис. 6.18)

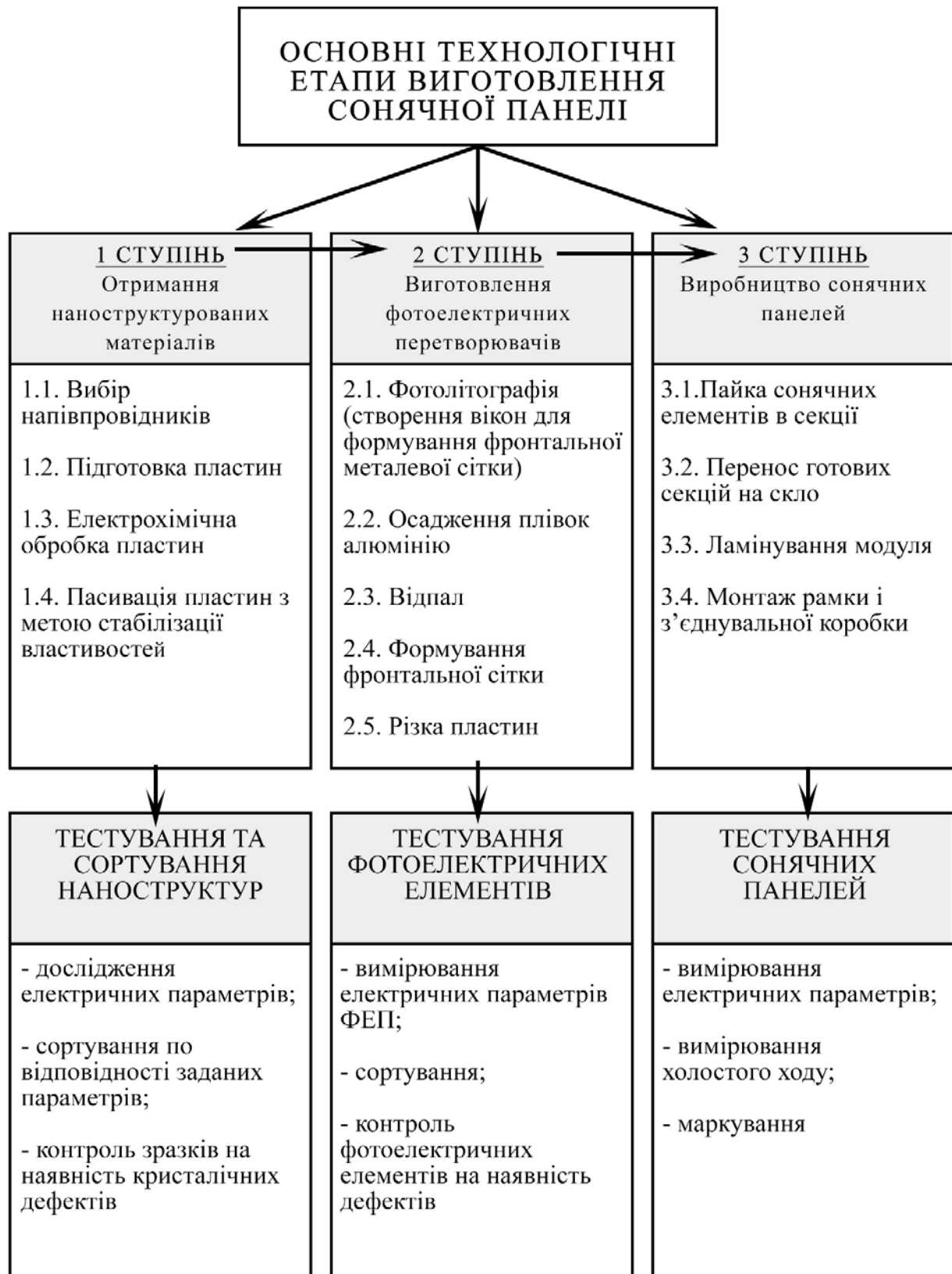


Рис. 6.18. Технологічні етапи виробництва сонячних панелей на основі наноструктурованих напівпровідників.

Слід відмітити, що на практиці можливі різні варіанти послідовності виготовлення однієї і тієї ж конструкції. Ця багатоваріантність є результатом впливу великого числа факторів: розмір серії, наявність технологічного обладнання, різноманітність інструменту, зручність установки, організаційні чинники та ін.

Плановані обсяги випуску продукції представлені в таблиці 6.1., необхідне обладнання – в таблиці 6.2.

Таблиця 6.1

Заплановані обсяги випуску продукції по роках

Назва продукції	Всього	Випуск продукції в натуральному вираженні (тис. шт)					Вартість одиниці (тис. грн)	Випуск продукції в грошовому вираженні (тис. грн)				
		1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік		1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Сонячні елементи	2940000	140	400	600	800	1000	0,030	4200	12000	18000	24000	30000

Таблиця 6.2

Перелік необхідного обладнання

№ п/п	Найменування	Ціна, тис. грн	кількість на проект, шт	Вартість, тыс. грн
1	Пристрій для різки пластин	10,000	1	10,000
2	Потенціостат	10,000	1	10,000
3	Установка хімічної обробки	40,000	1	40,000
4	Дифузійна піч (модель HF203L)	13200,000	1	13200,000
5	Літографія M-Spin-200	400,000	1	400,000
6	Плазмове травлення (модель - AGS Plasma Pod)	1600,000	1	1600,000
7	Ратурна піч (модель - RTP-1200-100)	160,000	1	160,000
8	Установка іонної імплантації GSD/200E	2200,000	1	2200,000
9	Установка електронно-променевого напилення PVD 75	450,000	1	450,000
Всього				18 070,00

Вимоги до приміщення:

- приміщення для забезпечення процесів обробки пластин, клас чистоти не гірше 100 по ISO, площу приблизно 200 м²;
- приміщення для випробувань – приблизно 100 м, клас 100000.
- загальна кількість необхідної площі – 300 м²;

Розрахунок орендної плати по роках представлений в таблиці 6.3.

Оскільки знайти готові приміщення, які відповідали б даними класам чистоти досить проблематично, потрібні додаткові витрати для створення класу чистоти самостійно в розмірі 70 тис. грн.

Таблиця 6.3

Розрахунок орендної платні

Найменування	кількість, м2	ціна 1 м2	Вартість аренди				
			1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Виробничі приміщення	300	0,030	108,000	108,000	108,000	108,000	108,000

Розрахунок витрат на покупку сировини, оплати енергоресурсів представлені в таблицях 2.4, 2.5.

Таблиця 6.4

Розрахунок витрат сировини, матеріалів необхідних для забезпечення виробництва

Сировина	кількість	ціна, тис. грн	вартість на 1 од., тис. грн	1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Кремній сонячної якості, шт	1	0,005	0,005	700	2000	3000	4000	5000
Набір електролітів, л	0,01	0,05	0,0005	70	200	300	400	500
Металеві контакти, кг	0,005	0,5	0,0025	350	1000	1500	2000	2500
Всього, тис. грн			0,008	1120	3200	4800	6400	8000

Таблиця 6.5

Розрахунок енергоресурсів

№ п/ п	Ресурс	Од. виміру	Кількість споживання (рік)					ціна, тис. грн	Вартість, тис. грн.				
			1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік		1 год	2 год	3 год	4 год	5 год
1	Водопостачання	м ³	40 000	40 000	40 000	40 000	40 000	0,00292	116	116	116	116	116
2	Електроенергія	кВт ч	480 000	480 000	480 000	480 000	480 000	0,000627	300	300	300	300	300
Всього									416	416	416	416	416

З урахуванням паралельного виконання робіт термін реалізації проекту становить 14 місяців. У таблиці 2.6 перераховані основні роботи по проекту.

Таблиця 6.6

Перелік робіт за проектом і їх часова оцінка

№ п\п	Робота	Часова оцінка роботи, міс.
1	Розробка проектно-технічної документації	2
2	Отримання тих умов у дозвільних інстанціях (держпожнадгляд, СЕС, екологія, енергонагляд і т.п.)	3
3	Закупівля необхідного обладнання	6
4	Пуско-налагоджувальні роботи	3
5	Закупівля комплектуючих і сировини на виробництво дослідних зразків	2
6	Виготовлення дослідних зразків і технологічний контроль	3
7	Навчання науково-технічного персоналу для налагодження серійного випуску виробів	2
8	Організація серійного виробництва і маркетингової діяльності	3

Економічна модель реалізації інноваційної пропозиції представлена в таблицях і графіках нижче.

Таблиця 6.7

Організаційний план проекту

№ з/п	Початок виконання робіт, міс.	Найменування робіт	Вартість, тис.грн
1	1	Розробка проектно-технічної документації	10,000
2	1	Отримання техумов в дозвільних інстанціях (держпожнадгляд, СЕС, екологія, енергонагляд і т.п.)	10,000
3	2	Закупівля необхідного обладнання	70,000
4	1	Закупка необхідного обладнання	18 070,000
5	6	Передвиробничий роботи: - монтаж обладнання та пусконаладжувальні роботи; - закупівля комплектуючих та сировини на виробництво дослідних зразків; - виготовлення дослідних зразків і технологічний контроль; - навчання науково-технічного персоналу для налагодження серійного випуску виробів.	840,000
Всього			19 000,000

Таблиця 6.8

Розрахунок амортизаційних відрахувань

Найменування об'єкту	Баланс. вартості. на поч. пер., тис. грн	Сума амортизації (по рокам), тис. грн				
		1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Пристрій для різки пластин	10,000	1,900	2,790	1,830	1,200	0,790
Потенціостат	10,000	1,900	2,790	1,830	1,200	0,790
Установка хімічної обробки	40,000	7,600	11,140	7,310	4,800	3,150
Дифузійна піч (модель HF203L)	13200,000	2508,000	3676,980	2412,470	1582,820	1038,490
Літографія M-Spin-200	400,000	76,000	111,420	73,110	47,960	31,470
Плазмове травлення (модель - AGS Plasma Pod)	1600,000	304,000	445,690	292,420	191,860	125,880
Ратурна піч (модель - RTP-1200-100)	160,000	30,400	44,570	29,240	19,190	12,590
Установка іонної імплантації GSD/200E	2200,000	418,000	612,830	402,080	263,800	173,080
Установка електронно-променевого напилення PVD 75	450,000	85,500	125,350	82,240	53,960	35,400
Всього	18070,000	3433,300	5033,560	3302,520	2166,780	1421,630

Таблиця 6.9

Загальні витрати і надходження по роках (тис. грн.)

	Всього	1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Всього надходжень, в т.ч.:	107200,00	23200,00	12000,00	18000,00	24000,00	30000,00
Позиковий капітал	19000,00	19000,00	0,00			
Виручка від реалізації	88200,00	4200,00	12000,00	18000,00	24000,00	30000,00
Власні кошти	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Всього	50611,53	20860,80	4714,65	6541,64	8347,11	10147,33
Розробка проектно-технічної документації	10,00	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отримання технічних дозвілень інстанціях	10,00	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Оренда приміщення і створення класу чистоти	70,00	70,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Закупівля необхідного обладнання	18070,00	18070,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Передвиробничі роботи (монтаж устаткування, пусконаладжувальні роботи, закупівля сировини, виготовлення дослідних зразків, навчання)	800,00	800,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сировина	23520,00	1120,00	3200,00	4800,00	6400,00	8000,00
Водопостачання	531,67	67,67	116,00	116,00	116,00	116,00
Електропостачання	1375,00	175,00	300,00	300,00	300,00	300,00
Загальний ФЗП, тис.грн	3150,00	294,00	588,00	672,00	756,00	840,00
Нарахування (36,3%), тис.грн		106,72	213,44	243,94	274,43	304,92
Зв'язок (телефон, інтернет)	6,00	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Рекламні витрати, маркетинг	418,20	45,70	71,50	97,00	102,00	102,00
Інші (послуги банків, комісія) 5%	1507,22	90,51	224,507	311,507	397,481	483,206

Таблиця 6.10

Кошторис витрат на виробництво (тис. грн.)

№ п/п	Стаття	1 рік		2 рік		3 рік		4 рік		5 рік	
		На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг
1	Сировина	0,008	1 120,000	0,008	3 200,000	0,008	4 800,000	0,008	6 400,000	0,008	8 000,000
2	Водопостачання	0,000	67,667	0,000	116,000	0,000	116,000	0,000	116,000	0,000	116,000
3	Електропостачання	0,001	175,000	0,001	300,000	0,001	300,000	0,000	300,000	0,000	300,000
4	Загальний ФЗП, тис.грн	0,002	294,000	0,001	588,000	0,001	672,000	0,001	756,000	0,001	840,000
5	Нарахування (36,3%), тис.грн	0,001	106,722	0,001	213,444	0,000	243,936	0,000	274,428	0,000	304,920
6	Зв'язок (телефон, інтернет)	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200
7	Рекламні витрати, маркетинг	0,000	45,700	0,000	71,500	0,000	97,000	0,000	102,000	0,000	102,000
8	Інші (послуги банків, комісія) 5%	0,001	90,514	0,001	224,507	0,001	311,507	0,000	397,481	0,000	483,206
9	Амортизація	0,025	3 433,300	0,013	5 033,561	0,006	3 302,519	0,003	2 166,783	0,001	1 421,626
Всього		0,038	5 334,103	0,024	9 748,212	0,016	9 844,162	0,013	10 513,892	0,012	11 568,952

Таблиця 6.11

Змінні витрати (тис. грн.)

№ з/п	Стаття	1 рік		2 рік		3 рік		4 рік		5 рік	
		На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг
1	Сировина	0,008	1 120,000	0,008	3 200,000	0,008	4 800,000	0,008	6 400,000	0,008	8 000,000
2	Водопостачання	0,000	67,667	0,000	116,000	0,000	116,000	0,000	116,000	0,000	116,000
3	Електропостачання	0,001	175,000	0,001	300,000	0,001	300,000	0,000	300,000	0,000	300,000
4	Загальний ФЗП, тис.грн	0,002	294,000	0,001	588,000	0,001	672,000	0,001	756,000	0,001	840,000
5	Нарахування (36,3%), тис.грн	0,001	106,722	0,001	213,444	0,000	243,936	0,000	274,428	0,000	304,920
	Всього	0,013	1 763,389	0,011	4 417,444	0,010	6 131,936	0,010	7 846,428	0,010	9 560,920

Таблиця 6.12

Постійні витрати (тис. грн.)

№ з/п	Стаття	1 рік		2 рік		3 рік		4 рік		5 рік	
		На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг	На од.	На весь обсяг
1	Зв'язок (телефон, інтернет)	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200	0,000	1,200
2	Рекламні витрати, маркетинг	0,000	45,700	0,000	71,500	0,000	97,000	0,000	102,000	0,000	102,000
3	Інші (послуги банків, комісія) 5%	0,001	90,514	0,001	224,507	0,001	311,507	0,000	397,481	0,000	483,206
4	Амортизація	0,025	3 433,300	0,013	5 033,561	0,006	3 302,519	0,003	2 166,783	0,001	1 421,626
	Всього	0,026	3 570,714	0,013	5 330,768	0,006	3 712,226	0,003	2 667,464	0,002	2 008,032

Таблиця 6.13

Фінансові показники

Найменування показників	Період				
	1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
Виручка від реалізації з ПДВ, тис. грн	4 200,00	12 000,00	18 000,00	24 000,00	30 000,00
ПДВ, тис. грн	840,00	2 400,00	3 600,00	4 800,00	6 000,00
Чистий дохід (виручка), тис. грн	3 360,00	9 600,00	14 400,00	19 200,00	24 000,00
Змінні витрати, тис. грн	1 763,39	4 417,44	6 131,94	7 846,43	9 560,92
Валова маржа, тис. грн	1 596,61	5 182,56	8 268,06	11 353,57	14 439,08
Постійні витрати, тис. грн	3 570,71	5 330,77	3 712,23	2 667,46	2 008,03
Загальні витрати, тис. грн	5 334,10	9 748,21	9 844,16	10 513,89	11 568,95
Валовий прибуток, тис. грн	-1 974,10	-148,21	4 555,84	8 686,11	12 431,05
Податок на прибуток (у частках)	0,00	0,00	0,21	0,21	0,21
Сума податку на прибуток, тис. грн	0,00	472,88	1 712,73	2 832,08	3 870,52
Чистий прибуток, тис. грн.	-1 974,10	-621,09	2 843,11	5 854,02	8 560,53
Рентабельність продажів (в частках)	-0,59	-0,06	0,20	0,30	0,36
					0,21
					8 888,20
					14 662,47
					23 550,68
					*
					17 289,21
					47 009,32
					40 839,88
					29 720,12
					70 560,00
					17 640,00
					88 200,00

Графік беззбитковості проекту і співвідношення виручки з загальними витратами відображені на рис. 6.19 і 6.20.

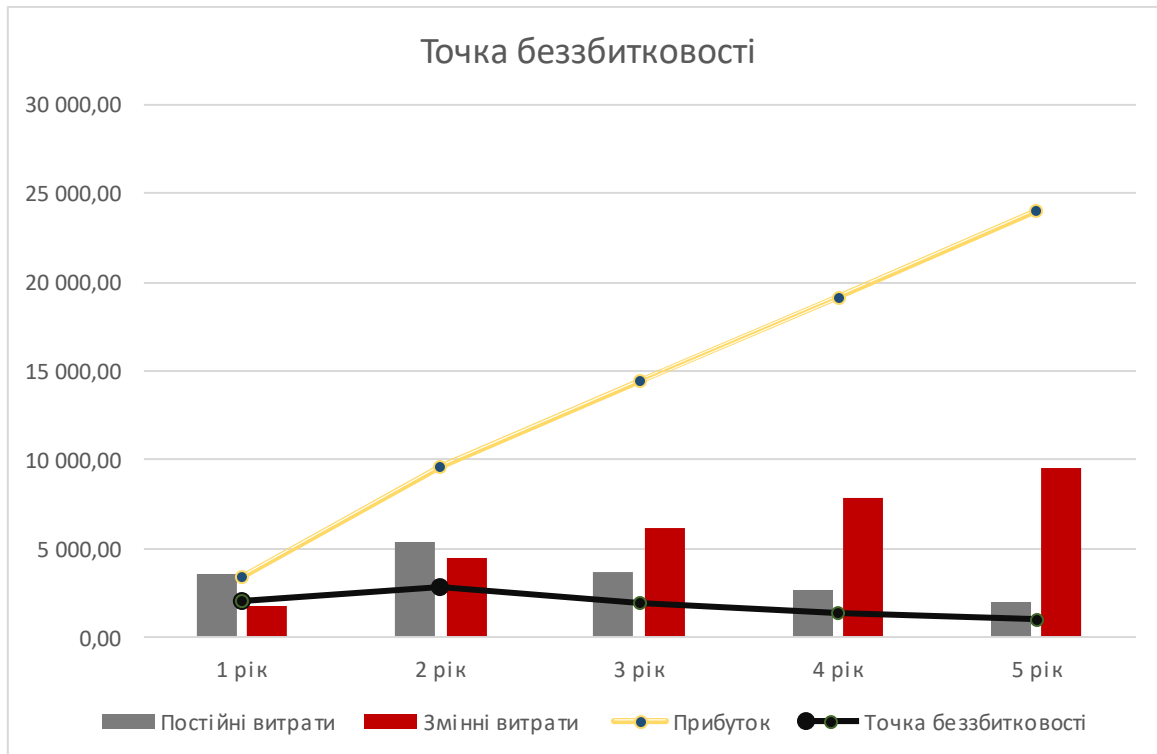


Рис. 6.19. Графік беззбитковості виробництва сонячних елементів

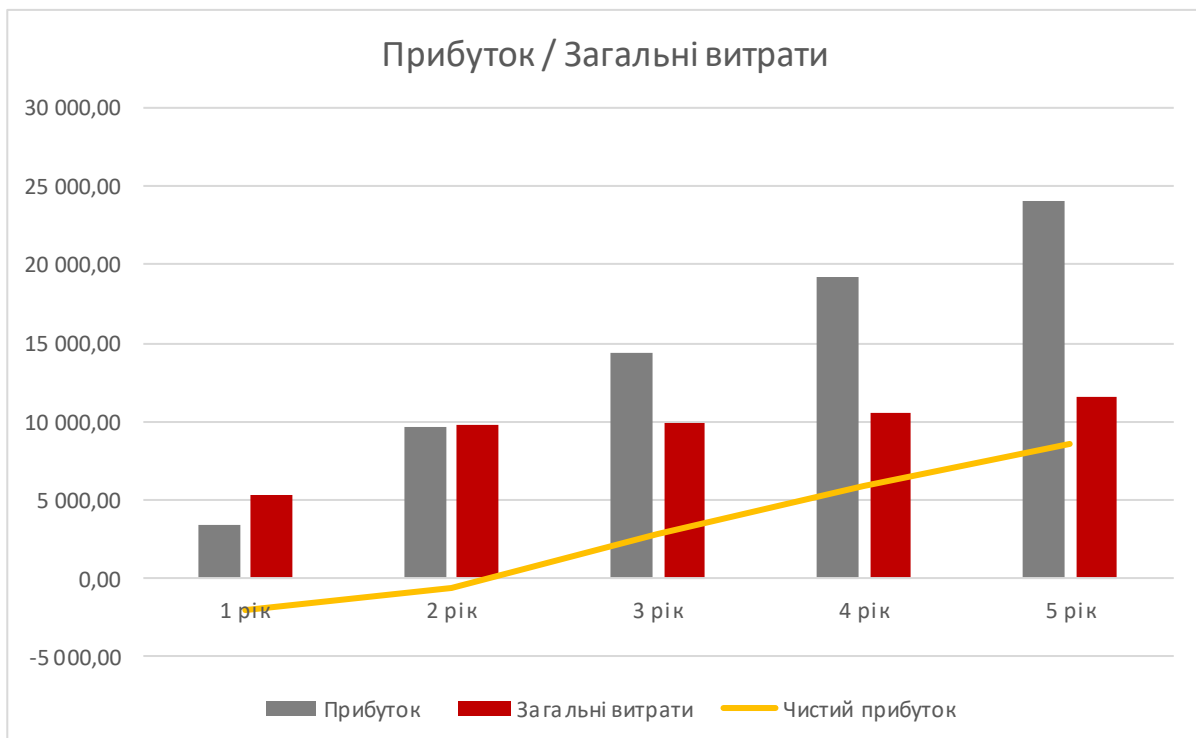


Рис. 6.20. Співвідношення виручки і загальних витрат

Таблиця 6.14

План руху грошових коштів

Показники	1 рік				2 рік				3 рік				4 рік				5 рік			
	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв
1. Наявність коштів на початок періоду	0,00	0,00	350,87	1345,03	2339,20	3983,04	5732,66	7454,61	9151,67	11616,36	14060,89	16487,26	18897,30	22069,87	25297,46	28513,14	31718,11	35623,44	39656,60	43681,95
2. Пригтік																				
2.1 Інвестиції	18172,31	827,69	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2.2 Власні кошти	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2.3 Виручка від реалізації	0,00	600,00	1800,00	1800,00	2820,00	3060,00	3060,00	3060,00	4500,00	4500,00	4500,00	4500,00	5910,00	6030,00	6030,00	6030,00	7320,00	7560,00	7560,00	7560,00
Всього пригтік	18172,31	1427,69	1800,00	1800,00	2820,00	3060,00	3060,00	3060,00	4500,00	4500,00	4500,00	4500,00	5910,00	6030,00	6030,00	6030,00	7320,00	7560,00	7560,00	7560,00
3. Відтік																				
Розробка проєктно-технічної документації	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Отримання технімов в дозвільних інстанціях	10,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Оренда приміщення і створення класу чистоти	70,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

4. Загальний грошовий потік	0,00	350,87	994,16	994,16	1643,84	1749,62	1721,95	1697,06	2464,69	2444,52	2426,37	2410,04	3172,57	3227,59	3215,68	3204,97	3905,33	4033,16	4025,35	4018,32
5. Наявність коштів на кінець періоду	0,00	350,87	1345,03	2339,20	3983,04	5732,66	7454,61	9151,67	11616,36	14060,89	16487,26	18897,30	22069,87	25297,46	28513,14	31718,11	35623,44	39656,60	43681,95	47700,26

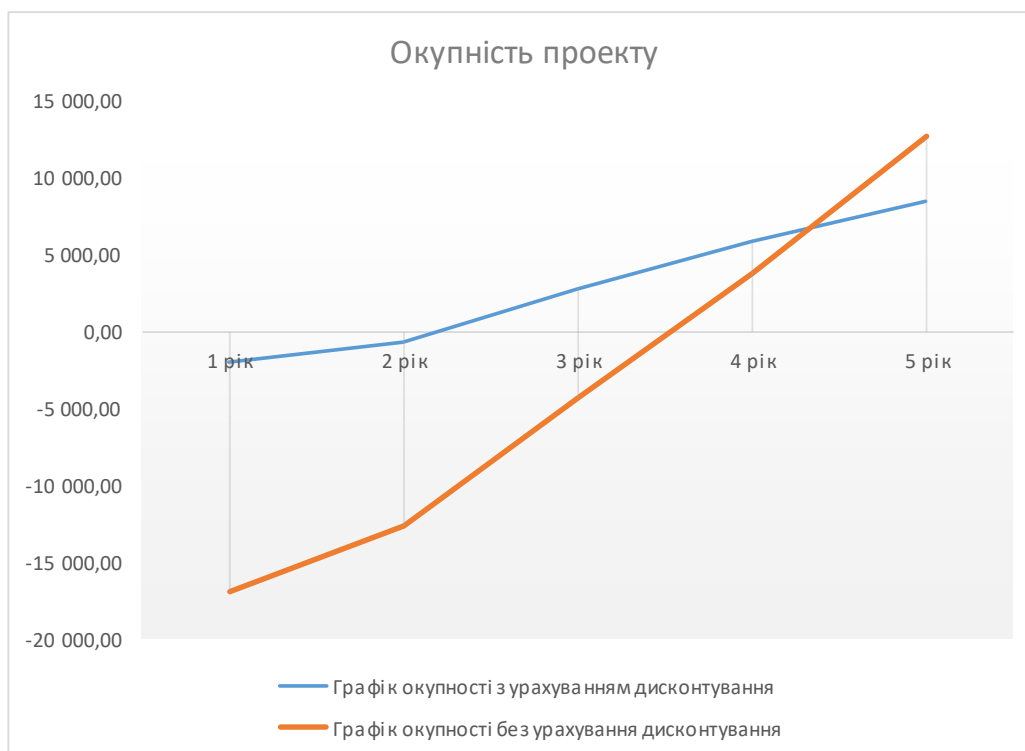


Рис.6.21. Графік окупності проекту

Графіки руху грошових коштів і бюджетної ефективності відображені на рис. 6.22 і 6.23.

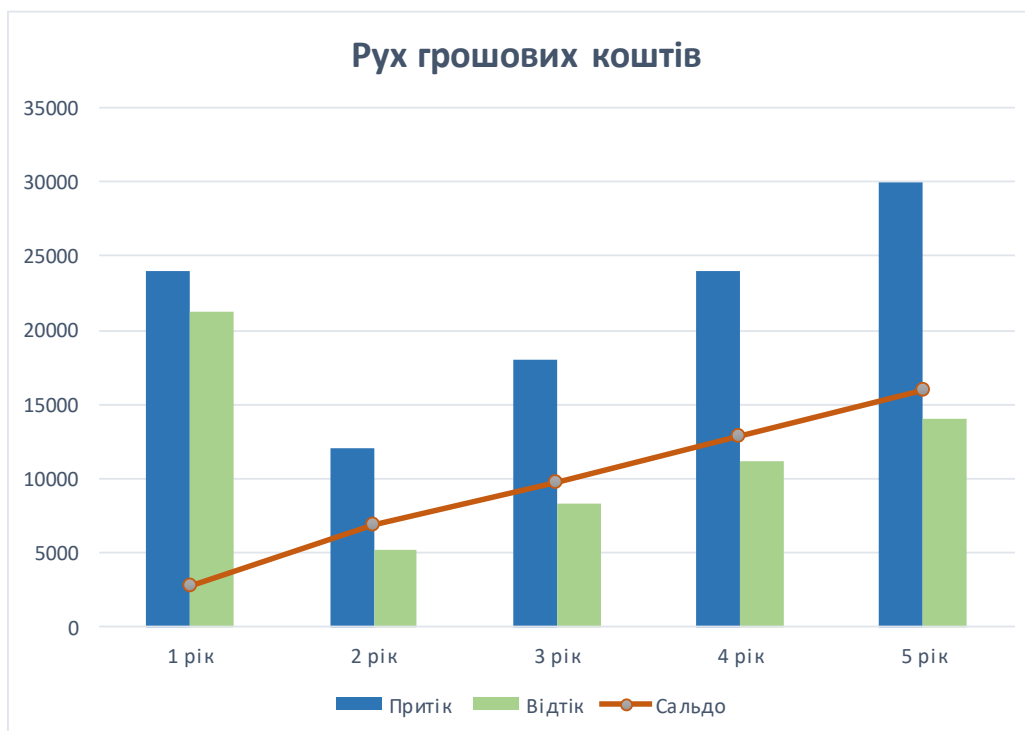


Рис. 6.22. Графік руху грошових коштів



Рис. 6.23. Графік бюджетної ефективності

Таблиця 6.15

Показники ефективності проекту

№ з/п	Показники	Загальний	1 рік	2 рік	3 рік	4 рік	5 рік
1	Загальний обсяг інвестицій, тис. грн	19 000,00	19 000,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	Чистий прибуток, тис.грн	14 662,47	-1 974,10	-621,09	2 843,11	5 854,02	8 560,53
3	Чиста поточна вартість (NPV), тис. Грн	12 770,11	-16 888,72	-12 651,80	-4 314,98	3 823,50	12 770,11
4	Індекс прибутковості	1,67	0,11	0,40	0,77	1,20	1,67
5	Точка безбитковості	*	205162	281213	187675	132106	98245
6	Рентабельність продажів, %	20,78	-58,75	-6,47	19,74	30,49	35,67
7	Рентабельність інвестицій, %	77,17	*	*	*	*	*
8	Термін окупності (дисконтований), міс.	30	*	*	*	*	*
9	Внутрішня норма рентабельності (IRR),%	30,79	*	*	*	*	*

Таблиця 6.16

Розрахунок чистого дисконтованого прибутку

Показатели	1 рік				2 рік				3 рік				4 рік				5 рік			
	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв
Чиста поточна вартість (ЧПВ)	0,00	329,53	904,85	876,90	1405,16	1449,37	1382,39	1320,32	1858,31	1786,17	1718,15	1653,86	2109,88	2080,17	2008,48	1939,95	2290,85	2292,76	2217,63	2145,37
ЧПВ нарастаючим підсумком	0,00	329,53	1234,38	2111,28	3516,43	4965,81	6348,20	7668,53	9526,84	11313,01	13031,16	14685,02	16794,90	18875,07	20883,55	22823,50	25114,35	27407,11	29624,74	31770,11
Чиста поточна вартість (NPV)	-19000,00	-18670,47	-17765,62	-16888,72	-15483,57	-14034,19	-12651,80	-11331,47	-9473,16	-7686,99	-5968,84	-4314,98	-2205,10	-124,93	1883,55	3823,50	6114,35	8407,11	10624,74	12770,11
Пряме повернення інвестицій (окупність без урахування коэф. дисконтування)	-19000,00	-18649,13	-17654,97	-16660,80	-15016,96	-13267,34	-11545,39	-9848,33	-7383,64	-4939,11	-2512,74	-102,70	3069,87	6297,46	9513,14	12718,11	16623,44	20656,60	24681,95	28700,26

Таблиця 6.17

Розрахунок внутрішньої норми рентабельності

Коефіцієнт дисконтування (за квартал)	1 рік				2 рік				3 рік				4 рік				5 рік			
	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв	1 кв	2 кв	3 кв	4 кв
0,01	19000,0	19000,0	18656,0	17691,1	16735,7	15171,6	13523,4	11917,3	10350,1	8096,60	5883,60	3708,79	1570,00	1217,62	4025,50	6795,33	9528,59	12826,1	16197,9	19529,9
0,05	19000,0	18681,7	17822,9	17005,0	15717,0	14411,4	13187,7	12039,0	10450,3	8949,58	7530,93	6188,93	4506,45	2876,30	1329,50	138,73	1842,61	3518,48	5111,44	6625,90
0,1	19000,0	18710,0	17963,1	17284,0	16263,3	15275,7	14392,1	13600,4	12555,1	11612,6	10762,2	9994,35	9075,37	8225,44	7455,64	6758,14	5985,49	5260,09	4601,92	4004,62
0,15	19000,0	18734,6	18081,0	17512,6	16695,3	15938,9	15291,5	14736,7	14036,1	13431,9	12910,3	12459,9	11944,3	11488,1	11092,9	10750,4	10387,5	10061,6	9778,82	9533,30
0,077	19000,0	18697,4	17901,6	17162,6	16028,0	14906,8	13882,1	12944,5	11680,0	10515,5	9442,33	8452,52	7242,68	6099,82	5042,56	4064,14	2957,13	1895,59	911,84	0,00

Розрахунок внутрішньої норми рентабельності показав, що для досягнення повної окупності пропозиції через 5 років, ставка дисконту повинна становити 7,7% в квартал, тобто 30,79% в рік. Але так як для даної пропозиції обрана ставка дисконтування всього 4% в квартал, або 16% в рік, то окупність з урахуванням даної ставки настане набагато раніше, а саме – на початку 14 кварталу.

На рис. 6.24 представлені основні види ризиків і заходи щодо їх запобігання та мінімізації.

ОСНОВНІ ВИДИ РИЗИКІВ ПРИ РЕАЛІЗАЦІЇ ПРОЕКТУ	
РИЗИК	ОЦІНКА РИЗИКІВ, ЗАХОДИ ПОПЕРЕДЖЕННЯ І МІНІМІЗАЦІЇ
ПОЛІТИЧНІ Зміни в інвестиційному законодавстві	Існує ризик негативних для проекту змін в інвестиційному законодавстві України. Такий вид ризику існує завжди і в будь-якій країні, він не залежить від проектної діяльності. У той же час реалізація концепції ринкових реформ і загальні тенденції економічного і політичного розвитку України поступово приводять до стабілізації політичної ситуації в країні.
ТЕХНОЛОГІЧНІ Відсутність технологічного обладнання, сировини і комплектуючих	Сировина і комплектуючі матеріали не є дефіцитними, так що для забезпечення безперервного виробництва в майбутньому, можливо проводити закупівлю сировини з запасом на найближчі півроку.
ОРГАНІЗАЦІЙНІ - Ризик при продажах; - Відсутність інформаційного поля для обраної групи споживачів	Сонячні елементи відносяться до високоліквідних видів продукції. Обраний сегмент ринку споживачів особливо потребує отримання цих видів продукції, що обумовлено постійним зростанням цін на традиційні енергоносії і добрива. Пропаганда і реклама дозволить гарантовано забезпечити попит на пропонуваній продукт.
КОМЕРЦІЙНІ - Витрати на реалізацію; - Зростання цін на витратні матеріали (інфляція)	Передбачувана схема продажів: виробник - споживач не є високовитратною, також виключає витрати на створення торгових точок
ФОРС-МАЖОРНІ - Витрати на реалізацію; - Зростання цін на витратні матеріали (інфляція)	Існує можливість пожежі або крадіжки обладнання підприємства. Для нейтралізації цих факторів виробнича будівля забезпечується системами охоронної сигналізації та встановлюється чинне протипожежне оснащення. Необхідно укласти також договір про страхування майнових, будівельно-монтажних ризиків і життя робочого персоналу

Рис. 6.24. Основні види ризиків при реалізації проекту та основні заходи щодо їх запобігання та мінімізації

6.5.4. SWOT-аналіз результатів дослідження

Strengths. Серед сильних сторін даного дослідження необхідно відмітити отримані результати по оптимальним умовам травлення кремнію для формування на його поверхні пористих шарів, а також визначення залежності параметрів por-Si від режимів анодування. На користь цього твердження свідчать наведені вище результати аналізу сучасної світової літератури, у яких такі кореляції відсутні. Саме це стримує початок використання поруватого кремнію у якості основної елементарної бази сонячних панелей. Використання запропонованих отриманих залежностей дозволить оптимізувати процес електрохімічного травлення кристалів та виготовляти шари поруватого кремнію зі строго контрольованими властивостями.

Weaknesses. Слабкі сторони даного дослідження пов'язані з тією обставиною, що запропоновані рішення будуть ефективними при використанні надчистого бездислокаційного кремнію. При використанні полікристалічних пластин процес електрохімічної обробки не буде призводити до формування поруватого шару. Пластини монокристалічного кремнію, як відомо, значно дорожчі за інші модифікації цього напівпровідника. Ця обставина може призвести до збільшення собівартості сонячних кремнієвих панелей. Однак, очікуване значне підвищення ефективності фотоелектричних перетворювачів мінімізує цей фактор.

Opportunities. Додаткові можливості, що забезпечують досягнення мети дослідження, постають у наступних імовірних зовнішніх факторах. Технологічний об'єкт, що розглядається, широко досліджується зарубіжними вченими [92–97]. У всьому світі впроваджуються програми зеленої енергетики [98–107]. В Японії діють програми «Сонячне світло» і «Місячне сяйво». У Німеччині діє урядова програма, що надає податкові пільги виробникам сонячних батарей, які монтуються на дахах будинків. Одночасно вже кілька років працює програма «Сто тисяч сонячних дахів». Аналогічну програму «Мільйон сонячних дахів» взяли в США. Ринок сонячної енергетики розвивається швидкими темпами. Таким чином, попит на сонячні елементи нового покоління буде рости. Це являється стимулюючим фактором для подальших досліджень у цій галузі.

Threats. Складності у впровадженні отриманих результатів дослідження пов'язані з наступними факторами. Перший з них – наукоємність запропонованих технологій, що, як відомо потребує з одного боку підготовки висококваліфікованих кадрів і з іншого значних матеріальних ресурсів. Інший фактор – ринок сучасних сонячних елементів. Лідерами серед промислових ФЕП на сьогодні стають китайські компанії, що пропонують значно дешевші сонячні панелі, ніж у інших виробників. Однак такі ФЕПи значно уступають своїми експлуатаційними характеристиками. Необхідним є зміщення акценту у сторону якості продукції зі сторони ціни.

Таким чином, SWOT-аналіз результатів дослідження дозволяє визначити основні напрямки для успішного досягнення цілей досліджень, серед яких: подальше удосконалення процесів отримання поруватих шарів напівпровідників, інтеграція поруватих шарів у елементарну базу фотоелектрохімічних перетворювачів, дослідження режимів пасивації поверхні з метою відказу від антивідбиваючих покриттів.

Слід зазначити, що наведені економічні розрахунки є приблизними і стосуються конкретного проміжку часу. Рентабельність та ефективність інвестицій залежить від багатьох факторів, кожен з яких необхідно детально досліджувати. Тим не менш, запропонований економічний підхід може служити основою для проведення аналізу доцільності впровадження інновацій у галузь енергетики.

Ступінь та динаміка розвитку інноваційних процесів є визначальним показником економічного стану, здатності до дійсних ринкових перетворень за рахунок створення, впровадження, поширення та практичного використання нової техніки, новітніх технологічних процесів, нової продукції та сировини, сучасних методів організації виробництва та його матеріально-технічного забезпечення. Ефективне впровадження інноваційних розробок дає змогу створити визначальні стратегічні переваги у сфері енергозбереження. Підприємства на ринку енергозбереження досягають конкурентних переваг завдяки інноваціям – шляхом використання як нових технологій, так і методів роботи, але після

досягнення переваг утримання їх стає можливим тільки за рахунок постійних вдосконалень, тобто безперервних інноваційних розробок.

Впровадження в українську енергетичну галузь інноваційних розробок як енергоощадної продукції дасть змогу підвищити екологічність української економіки за рахунок зниження шкідливих викидів, знизити енергетичну залежність країни від імпортованих енергоносіїв, насамперед за рахунок використання альтернативних видів палива та підвищення енергоефективності економіки. Ситуація, коли економічні відносини сфери енергозбереження з науковими установами здійснюються на ринкових засадах, ринок інноваційної продукції виступає головним джерелом реалізації інноваційних розробок в енергетичній сфері. У зв'язку з цим потрібно приділити велику увагу розробці організаційно-економічних заходів щодо удосконалення механізму впровадження інноваційних розробок на ринку енергозбереження України, створення й удосконалення його інфраструктури, регулювання попиту, пропозиції та механізму ціноутворення на інноваційну продукцію, що уможливить підвищити ефективність наукових розробок і рівень їх використання у виробництві, забезпечити конкурентоспроможний розвиток сфери енергозбереження.

Список використаних джерел

1. Закон України «Про альтернативні джерела енергії» від 20 лютого 2003 року №555-IV із змінами: [Електронний ресурс] - Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/555-15>
2. Про електроенергетику : Закон України від 16 жовтня 1997 року № 74/94-ВР [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/575/97-%D0%B2%D1%80/print1338039027378670>.
3. Директива 2001/77/ЄС Європейського Парламенту та Ради “Про створення сприятливих умов продажу електроенергії, виробленої з відновлюваних енергоджерел, на внутрішньому ринку електричної енергії” від 27 вересня 2001 року [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. – Режим доступу: <http://zakon.nau.ua/doc/?code=va50756500>.
4. Деякі питання виконання підготовчих і будівельних робіт : Постанова Кабінету Міністрів України від 13 квітня 2011 року № 466 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. –Режим доступу : <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/466-2011-%D0%BF>.
5. Питання прийняття в експлуатацію закінчених будівництвом об’єктів : Постанова Кабінету Міністрів від 13.04.2011 року № 461 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. – Режим доступу : http://search.ligazakon.ua/l_doc2.nsf/link1/KP110461.html.
6. Про затвердження Порядку затвердження проектів будівництва і проведення їх експертизи та визнання такими, що втратили чинність, деяких постанов Кабінету Міністрів України : Постанова Кабінету Міністрів від 11 травня 2011 року № 560 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/560-2011-%D0%BF>.
7. Про затвердження Інструкції про порядок видачі ліцензій Національною комісією регулювання енергетики на здійснення окремих видів підприємницької діяльності : Постанова Національної комісії регулювання електроенергетики України від 06 жовтня 1999 року № 1305 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. – Режим доступу: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0738-99>.
8. Про затвердження Порядку встановлення, перегляду та припинення дії “зеленого” тарифу для суб’єктів господарської

- діяльності : Постанова Національної комісії регулювання електроенергетики України від 22 листопада 2012 року № 32 [Електронний ресурс] // Верховна Рада України. Законодавство України [сайт]. — Режим доступу: <http://zakon.nau.ua/doc/?code=v0032227-09>.
9. Energy 2020 — A strategy for competitive, sustain ableand secureenergy [Електронний ресурс]. — Режим доступу :http://ec.europa.eu/energy/strategies/2010/2020_en.htm
 10. Global Trends in Renewable Energy Investment 2013 [Електронний ресурс]. — Режим доступу :<http://www.unep.org>
 11. Офіційний сайт Інституту відновлюваної енергетики НАН України [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://ive.org.ua/>
 12. Енергетична стратегія України на період до 2030 року [Електронний ресурс]. — Режим доступу : zakon.rada.gov.ua/signal/kr06145a.doc
 13. Енергетичний сектор України. Дослідження на основі опитування учасників галузевого ринку [Електронний ресурс]. — Режим доступу :<http://www.kpmg.com>
 14. Дудченко О. Альтернативні джерела енергоресурсів в Українському Причорномор'ї. Аналітична записка [Електронний ресурс] / О. Дудченко. — Режим доступу : <http://www.niss.gov.ua>
 15. Півняк Г.Г. Альтернативна енергетика в Україні: монографія / Г.Г. Півняк, Ф.П. Шкрабець; Нац. гірн. ун-т. Д.: НГУ, 2013. — 109 с.
 16. Актуальные вопросы нетрадиционной энергетики и энергоснабжения: Энергоснабжение и экология. — Одесса: "Банто", 2000. — 92с.
 17. Александров И.А. Возможности использования нетрадиционных источников энергии в Украине и Донбассе / И.А.Александров, Ю.Н.Сокальская // Энергосбережение. — 2001. — N5. — С.15–21.
 18. Андреев Е.И. Основы естественной энергетики. — СПб: Издательство «Невская жемчужина». — 2004. — 584 с.
 19. Акулинин А. Оценка возможностей солнечной энергетики на основе точных наземных измерений солнечной радиации [Электронный ресурс] / А. Акулинин, В. Смыков // Проблемы региональной энергетики: электронный журнал. — 2006. — № 1. — ISSN 1857-0070.
 20. Попов Л. Горячая фотоячейка тянет электроны из коктейля света и жара [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.membrana.ru/particle/2014>.
 21. Taggart S. CSP concentrates the mind / S. Taggart // ReneWable energy focus. Jan/Feb 2008. — Elsevier Ltd. — P. 46–50.

22. Овсянников Е.М. Экономический эффект в результате перехода к пошаговому режиму слежения гелиоустановки за Солнцем / Е.М. Овсянников, В.Б. Пшеннов, Э.М. Аббасов // Промышленная энергетика. – 2007. – № 9. – С. 51–53.
23. Ефимов В.П. Фотопреобразователи энергии солнечного излучения нового поколения / В.П. Ефимов // ФП ФИП PSE. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 100–115.
24. Портал «Известия. Наука» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://inauka.ru/news/article101401.html>.
25. Алферов Ж.И. Тенденции развития солнечной фотоэнергетики / Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 8.
26. Андреев В.М. Нанотехнологии для солнечной фотоэнергетики: докл. в Физико-технический институт (ФТИ) им. Иоффе РАН, Санкт-Петербург.
27. Макушин М. Есть ли место Солнцу в будущем российской энергетики? / М. Макушин // ЭЛЕКТРОНИКА: Наука. Технология. Бизнес. – 2007. – № 4. – С. 112–119.
28. Элементы солнечных батарей и дополнительные компоненты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.powerinfo.ru/solar-cell.php>.
29. Кутцов В.К. Расчет следящего привода: учеб. пособие / В.К. Кутцов, В.А. Полянский. – Ковров: Технол. ин-т, 1993. – 35 с.
30. Фираго Б.И. Теория электропривода: учеб. пособие / Б.И. Фираго. – М.: Техноперспектива, 2004. – 527 с.
31. Бегаль В.Н. Розвиток вітроенергетики Запорізького регіону / В.Н. Бегаль // Энергосбережение. – 2011. – № 6. – С. 22 – 23.
32. Виссарионов В.И., Дерюгина Г.В., Кузнецова В.А., Малинин Н.К., Солнечная энергетика: Учебное пособие для вузов / Под ред. В.И.Виссарионова. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. – 317с.
33. Відновлювана енергетика ХХІ століття : матеріали 10-ї ювілейної міжд. наук.–практ. конф., 14 – 18 вересня 2009 р., АР Крим, смт. Миколаївка. – 396 с.
34. Відновлювана енергетика ХХІ століття : матеріали ХХІ міжд. наук.- практ. конф., 12 – 16 вересня 2011 р., А Р Крим, смт. Миколаївка. – 487 с.
35. Відновлювана енергетика ХХІ століття : матеріали ХХІ міжд. наук.– практ. конф., 13 – 17 вересня 2010 р., А Р Крим, смт. Миколаївка. – 415 с.
36. Гатауллина А.Р. Утилизация энергии избыточного давления транспортируемого газа в детандер- генераторных агрегатах /

- А.Р. Гатауллина, О.В. Кулагина, Р.А. Молчанова // Сборник трудов XVIII Всероссийской научно-технической конференции «Энергетика: эффективность, надежность, безопасность» – Уфа : Уфимский государственный нефтяной технический университет , 2012. – С. 171 – 174.
37. Голуб Н.Б., Жураховська Д.І., Пересипкіна Н.В. Вплив якісного складу сільськогосподарської сировини на процес одержання водню. Відновлювана енергетика ХХІ століття [Текст]: матеріали XIII міжнар. наук.-практ. конф. – Крим 2012. – С. 569 – 574.
38. Дзензерский В.А. Ветроустановки малой мощности / В.А. Дзензерский, С.В. Тарасов, И.Ю. Костюков. – К.: Наукова думка, 2011. – 592 с.
39. Калетнік Г.М. Біопалива: ефективність їх виробництва та споживання в АПК України: навч. посібник / Г.М. Калетнік, В.М. Пришляк. –К: Аграрна наука, 2010. –327 с.
40. Калугин П.В. Применение теплонасосных установок // Тепловые насосы. Энергосбережение, экология, эффективность // Сб. докл. Первой Международной конференции. Львов. – Днепропетровск, 2007. – С. 48–87.
41. Карелин В.Я. Сооружения и оборудование малых гидроэлектростанций [Текст]/ Карелин В.Я., Волшаник В.В. –М.: Энергоатомиздат, 1986. – 199с.
42. Киричок, А.С. Возобновляемые источники энергии / А.С. Киричок // Энергосбережение. – 2011. – № 12. – С. 4 – 6.
43. Ковалко М.П. Електрозбереження – пріоритетний напрямок державної політики України [Текст]/ М.П. Ковалко, С.П. Денисюк. – Київ: УЕЗ, 2005. – 506 с.
44. Конеченков А.Е. Современная ветроэнергетика: пути развития / А.Е. Конеченков // Энергосбережение. – 2010. – № 5, С. 15 – 17.
45. Конохов Н.Н. Комплексное развитие ветроэнергетики и угольной промышленности в Донбассе / Н.Н. Конохов, С.И. Цыхмистро // Энергосбережение. – 2011. – № 6. – С. 20 – 21.
46. Костогризова Н.О., Шкляр В.І., Дубровська В.В. Оцінка виробництва вітрової електроенергії в Україні. Відновлювана енергетика ХХІ століття: матеріали XIV міжнар. наук.-практ. конф. – Крим 2013. – С.331–333.
47. Кудря С.О. Атлас енергетичного потенціалу відновлюваних джерел енергії України [Текст]/ Кудря С.О., Резцов В.Ф., Суржик Т.В., Яценко Л.В. та ін. // К.: Інститут відновлюваної енергетики НАН України, 2010. –71 с.

48. Кудря С.О., Пепелов О.В. Стан розвитку відновлюваної енергетики у світі. Відновлювана енергетика ХХІ століття. [Текст] : матеріали XIV міжнар. наук.-практ. конф. – Крим, 2013, –С. 27 – 28.
49. Ласкорин Б.Н. Безотходная технология минерального сырья [Текст] / Ласкорин Б.Н – М.: " Недра", 2004г. – 334с.
50. Лежнева Л.И. Крымское солнце / Л.И. Лежнева // Энергосбережение. – 2011. – № 6. – С. 12 – 14.
51. Луданов К.І. Новий спосіб перетворення енергії – основа водневої теплоенергетики / К.І. Луданов // Енергетика та Електрифікація. – 2011. – № 2. – С. 55 – 58.
52. Лукутин Б.В. Использование механической энергии возобновляемых природных источников для электроснабжения автономных потребителей [текст]/ Лукутин Б.В., Сипайлов Г.А. – Фрунзе.: Илим, 1987. –135 с.
53. Майоров К. Ветроэнергетика Украины / К. Майоров // Энергосбережение. – 2012. – № 10. – С. 17 – 20.
54. Пятничко В.А. Утилизация низкопотенциального тепла для производства электроэнергии на компрессорных станциях / В.А. Пятничко, Т.К. Крушневич, А.И. Пятничко // Экотехнологии и ресурсосбережение. –2003. – №4. –С. 3-6.
55. Рихтер Л.А. Вторичные энергетические ресурсы черной металлургии и их использование [Текст] / Рихтер Л.А. - К.: «Высшая школа», 2008г. – 328с.
56. Сохацька, О.М. Сучасні тенденції на світовому ринку нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії / О.М. Сохацька, Н.Є. Стрельбіцька // Энергосбережение. Енергетика. Енергоаудит – 2011. – № 11(93). – С. 38 – 52.
57. Табаченко Н.М. Ветроэлектрическая станция на закрываемых шахтах / Н.М Табаченко // Уголь. –2002. –№12. – С.22–24.
58. Твайделл Дж., Уэйр А.. Возобновляемые источники энергии.- М.: Энергоатомиздат, 1990. – 389 с.
59. Толочко А.И. Защита окружающей среды от выбросов предприятий черной металлургии / Толочко А.И. – М.: "Металлургия" 2001г. – 95с.
60. Точеный В.А., Тучинский Б.Г., Иванченко И.В. Эффективность налоговой политики в возобновляемой энергетике Украины (на примере ветроэнергетики). Відновлювана енергетика ХХІ століття: матеріали XIV міжнар. наук.-практ. конф. – Крим, 2013. – С. 20-32.

61. Халамиренко И.В. Экологические проблемы использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии / И.В. Халамиренко // Энергосбережение. – 2011. – № 12. – С. 20 – 21.
62. Худяков В.В. Возобновляемые источники энергии / В.В. Худяков // Электричество. – 2011. – № 10. – С. 35-40.
63. Чемерис И.Ф. Использование энергетического потенциала шахтной вентиляционной струи [текст]/ И.Ф. Чемерис, Ю.И. Оксень, Б.В. Бокий // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. –2006. – Вып. 67. – С.359–370.
64. Чернобровкін А.В. Використання відновлюваних джерел електроенергії на об'єктах держгідрографії / А.В. Чернобровкін // Энергосбережение. – 2011. – № 6. – С. 24 – 27.
65. Шаимова Л.М. Использование биомассы - радикальное решение проблем экологии и энергетики [Текст] / Л.М. Шаимова, Л.А. Насырова, Р.Р. Фасхутдинов, М.М. Шаимов // Междунар. науч. журн. "Альтернативная энергетика и экология". – 2012. – № 05-06. – С.175-181.
66. Шуклин Л.И. Автономное энергообеспечение на основе вторичных и низкопотенциальных энергетических ресурсов / Л.И. Шуклин // Энергосбережение. – 2001. – № 6. – С. 14–16.
67. Яковлев А.И., Жаданова В.А., Долженко М. В. Бесплотинные гидроэнергетические установки преобразования энергии малых рек и морей. Відновлювана енергетика ХХІ століття [Текст]: матеріали ХІІІ міжнар. наук.- практ. конф. – Крим, 2012. –С. 444 – 451.
68. Chmielniak T. Technologie energetyczne. Wydawnictwa Naukowa Techniczne, Warszawa. – 2008. – 564 s.
69. Klein S.A. A method of simulation of solar processes and its application // Solar energy. – 1975. – Vol. 17. № 1
70. Klein S.A. Calculation of flat-plate collector utilizability // Solar energy. – 1978. – Vol. 21. № 6.
71. Paska J. Wytwarzanie rozproszone energii elektrycznej i ciepła. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa . – 2010. – 240 s.
72. Сафонов В.А. Разработка комбинированной солнечной установки для автономного потребителя / В.А. Сафонов, В.В. Кувшинов // Відновлювана енергетика . – №4(23). – 2010. – с.61–69.
73. Eckart von Malsen. Opportunities for large-scale projects // SUN & Wind Energy. –Vol.5. –2011. – pp.254–255.

74. Solar energy / Wikipedia, [Free Internet Encyclopedia]. – Режим доступа World Wide Web: http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_energy
75. Gil Knier. How do Photovoltaics Work? : [Электронный ресурс] / по материалам NASA Science Headline News by Knier Gil . – vol.34. – 2002. – pp.245-247. – Режим доступа World Wide Web: <http://science.nasa.gov/science-news/science-at-nasa/2002/solarcells/>
76. Photovoltaic energy, electricity from the sun : [Электронный ресурс] / Daniel Fraile, Marie Latour, Adel El Gammal, Michael Annett. // EPIA Publications. –vol.50.– april 2010. – Режим доступа World Wide Web: <http://www.epia.org/publications/photovoltaic-publications-global-market-outlook.html>
77. Chunfeng Hou, Zhongxiang Zhou, Xiudong Sun, Baohong Yuan. Incoherently coupled grey-grey screening-photovoltaic soliton pairs in biased photovoltaic-photorefractive crystals // Optik–International Journal for Light and Electron Optics. –Vol. 112. – Issue 1 . – 2001 . – PP. 17–20.
78. Завлин П.Н. Оценка эффективности инноваций / П.Н. Завлин, А.В. Васильев. – СПб: Изд. дом «Бизнеспресса». – 1998. – 215 с.
79. Капорцева, О.Н. Эффективность инноваций и пути ее повышения / О.Н. Капорцева [Текст] // Вести Ин-та соврем. Знаний. – 2004. – №2. – С.53–57.
80. Крылов Э.И. Анализ эффективности инвестиционной и инновационной деятельности предприятия / Э.И. Крылов – М.: Финансы и статистика. – 2003. – 607 с.
81. Медынский В.Г. Инновационный менеджмент / В.Г. Медынский. – М.: ИНФРА-М. – 2004. – 295 с.
82. Оценка экономической эффективности внедрения инновационных технологий. – Мн.: БГПА. – 2001. – 70 с.
83. Портер М. Международная конкуренция / М. Портер. – М.: Международные отношения. – 1993. – 896 с.
84. Саввина О.В. Венчурное финансирование инновационной деятельности / О.В. Саввина // Финансы, деньги, инвестиции. – 2003. – №1. – С.16–22.
85. Савостьян С.В. Мировой опыт организации парков высоких технологий / С.В. Савостьян // Право Беларуси. – 2004. – №39. – С.52.
86. Стратегии бизнеса: аналитический справочник / Под общей редакцией академика РАЕН, д.э.н. Г.Б.Клейнера. – М.: Консэко. – 1998.

87. Шаборкина Л.В. Типология инновационных стратегий: практическое значение и содержание проблемы / Л.В. Шаборкина // Современное управление. – 1998. – №3. – С.35–48.
88. Шах Сэнгита. Инновационные стратегии в Центральной и Восточной Европе / Шах Сэнгита // Проблемы теории и практики управления. – 2003. – №6. – С. 83–88.
89. Офіційний сайт Міністерства енергетики та вугільної промисловості України. – Режим доступу: <http://mpe.kmu.gov.ua/minugol/#>
90. Solar Power Europe: <http://www.solarpowereurope.org/insights/new-global-market-outlook-2016/>
91. Bloomberg: <https://www.bloomberg.com/europe>
92. Suchikova Y.A. Influence of dislocations on the process of pore formation in n-InP (111) single crystals / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Semiconductors. – 2011. – Vol. 45, Is. 1. – pp. 121–124.
93. Suchikova Y.A. Influence of the carrier concentration of indium phosphide on the porous layer formation / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2010. – Vol. 2, Is.4. – pp. 75–81.
94. Suchikova Y.A. Preparation of nanoporous n-InP(100) layers by electrochemical etching in HCl solution / Y.A. Suchikova, V.V. Kidalov, G.A. Sukach // Functional Materials. – 2010. – Vol. 17, Is.1. – pp. 131–134.
95. Dzhafarov T. Silicon Solar Cells with Nanoporous Silicon Layer [Електронний ресурс] / Т. Dzhafarov // Additional information is available at the end of the chapter – Режим доступу до ресурсу: <http://dx.doi.org/10.5772/51593>.
96. Shin B.-K. Bottom-up grown ZnO nanorods for antireflective moth-eye structure on CuInGaSe₂ solar cells /. B.-K. Shin, T.-I. Lee, J. Xiong, C. Hwang, G. Noh // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2011. – V.95. – P. 2650–2654.
97. Boden S.A. Optimization of moth-eye antireflection schemes for silicon solar cells / S.A. Boden, D.M. Bagnall // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2010. – V.18. – P. 195–203.
98. Bright J.R. Some Management Lessons from Technological Innovation Research // National Conference on Management of Technological Innovation. – University of Bradford Management Centre, 1988. – 208 p. – P. 200–208.
99. Державний комітет статистики: формат представлення статистичних даних. – [Електронний ресурс]: (проект) / Державна

- цільова економічна програма енергоефективності на 2010–2015 роки. – Електрон. дан. (2 файли). – 2010. – Режим доступу: <http://www.ukrstat.gov.ua/>. – Назва з домашньої сторінки Інтернету.
100. Казанцев А. К. Основы инновационного менеджмента / А. К. Казанцев, Л. Э. Миндели. – М.: Экономика, 2008. – 518 с.
101. Кубишина Н.С. Маркетинговий аспект формування інноваційних стратегій / Н.С. Кубишина // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну: зб. наук. пр. – К., 2000. – Вип. 4. – С.148–153.
102. Комітет статистики Євросоюзу: формат представлення статистичних даних. – [Електронний ресурс]: (проект) / Наукова, науково-технічна та інноваційна діяльність. – Електрон. дан. (1 файл). – 2010. – Режим доступу: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>. – Назва з домашньої сторінки Інтернету.
103. Ландик В.І. Управління інноваційним потенціалом підприємства в умовах перехідної економіки / В.І. Ландик // Економіст. – К., 2001. – № 12 (грудень). – С. 52–57.
104. Санто Б. Инновация как средство экономического развития: пер. с венг. / общ. ред. и вступ. ст. Б.В. Сазонова. – М.: Прогресс, 1990. – 296 с. 8. Стадник В.В. Інноваційний менеджмент / В.В. Стадник, М.А.Йохна. – К.: Академвидав, 2006. – 464 с. – С. 445–458
105. Твисс Б. Управление научно-техническими нововведениями: сокр. пер. с англ / Б. Твисс, К.Ф. Пузыня. – М.: Экономика, 1989. – 271 с.
106. Фатхудинов Р.А. Инновационный менеджмент: учеб. для вузов / Р.А. Фатхудинов. – М.: ЗАО “Бизнес-школа “Интел Синтез”, 1998. – 600 с.
107. Чухрай Н. Формування інноваційного потенціалу підприємства: маркетингове і логістичне забезпечення: монографія / Н. Чухрай. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту “Львівська політехніка”, 2002. – 315 с.

Наукове видання

**Сергій Олександрович Вамболь,
Яна Олександрівна Сичікова,
Наталя Вікторівна Дейнеко**

**ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНО
ЧИСТОЇ ЕНЕРГЕТИКИ**

Монографія

Редактор *О.І. Попова*
Дизайн обкладинки *С.С. Ковачов*

Підписано до друку 05.12.2016 р.
Гарнітура «Times New Roman». Формат 60х84/16. Папір офсетний.
Друк –цифровий. Ум.-друк. арк. 13,86. Обл.-вид. арк. 14,20.
Наклад 300 прим. Зам. № 204.

Видавництво та друк Ткачук О.В.
71110, Запорізька обл., м. Бердянськ, вул. Кірова 52/49, 53
Тел. (097)918-66-41, (066) 106-29-93; e-mail: Tizdat@gmail.com
<http://izdatelstvo.at.ua>

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до Державного
реєстру видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 3377 від 29.01.2009 р.