

Techniki i materiały stosowane w budowie ogniw słonecznych

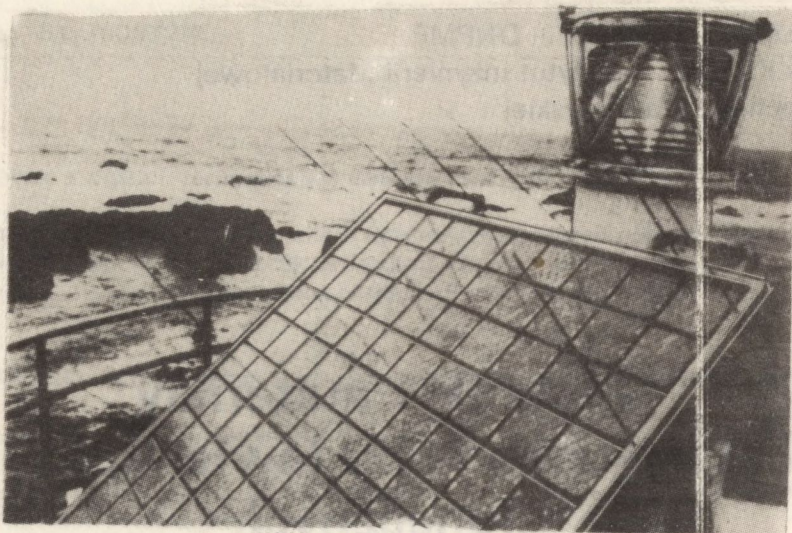
WSTĘP

Intensywny rozwój badań nad wykorzystaniem urządzeń fotowoltaicznych w przetwarzaniu energii słonecznej w energię elektryczną początkowo był związany z realizacją programów kosmicznych w Związku Radzieckim i USA.

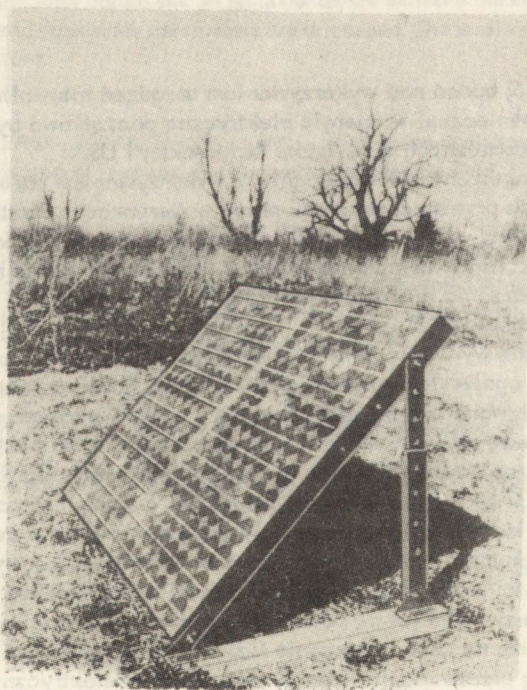
Dążenie w kierunku konstruowania ogniw z wykorzystaniem różnych materiałów półprzewodnikowych przeznaczonych do pracy w warunkach przestrzeni kosmicznej i posiadających jak najwyższe sprawności stworzyło podstawy do poszukiwania możliwości ich wykorzystania w celach naziemnych. Jednak na drodze rozpowszechnienia tej techniki przetwarzania energii na powierzchni ziemi stanęło wiele barier natury ekonomicznej i technologicznej.

Już obecnie można wymienić listę możliwych i ekonomicznie uzasadnionych przypadków stosowania ogniw słonecznych jako źródeł zasilania urządzeń elektrycznych. Będą one wykorzystywane przede wszystkim tam, gdzie doprowadzenie energii elektrycznej metodami konwencjonalnymi jest trudne, kosztowne lub niemożliwe oraz gdzie występuje dostateczne nasłonecznienie w ciągu całego roku. Ogniwa słoneczne mogą być montowane na przykład na: dachach budynków, bojach nawigacyjnych, stacjach przekazywanych, łodziach, latarniach morskich i na farmach w celu zasilania urządzeń nawigacyjnych, a także – wykorzystane w budowie ręcznych zegarków i zabawek. W przyszłości przewiduje się przetwarzanie energii słonecznej w przestrzeni kosmicznej i przekazywanie jej na powierzchnię ziemi w postaci wiązki mikrofalowej.

Niniejsza praca ma na celu zapoznanie Czytelników z obecnym stanem rozwoju badań nad techniką przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną i wskazanie najważniejszych zagadnień dotyczących budowy i własności urządzeń fotowoltaicznych. Ma ona charakter przeglądowy i jest związana tematycznie z pracami [1, 2] dotyczącymi otrzymywania kryształów profilowanych z fazy ciekłej.



Rys. 1. Tablica słoneczna służąca do zasilania latarni morskiej [26]



Rys. 2. Tablica słoneczna wykonana przez Solarex Corp. [26]

2. MATERIAŁY STOSOWANE W BUDOWIE OGNIW SŁONECZNYCH

2.1. Podział i techniki przygotowania materiałów

Spośród znanych materiałów wykorzystywanych w budowie ogniw słonecznych można wymienić:

- 1/ pierwiastki półprzewodnikowe: Si, Se,
- 2/ związki półprzewodnikowe
 - dwuskładnikowe: GaAs, CdTe, CdSe, CdS, Cu₂S, InP,
 - wieloskładnikowe: CuInSe, AlGaAs.

Osobną grupę stanowią materiały organiczne, takie jak polimery ftalocyaniny [3, 4], które - jak się przypuszcza - mogą mieć w przyszłości zastosowanie w przetwarzaniu energii słonecznej w elektryczną.

Ze względu na postać materiałów wykorzystywanych w budowie ogniw, techniki ich wytwarzania można podzielić w następujący sposób [5]:

1/ techniki otrzymywania kryształów:

a/ procesy z fazy ciekłej

- metoda Czochralskiego /m/ ^{x/}
- wyciąganie taśm /m, p/
- odlewanie arkuszy /p/
- topienie strefowe /p/
- epitaksja z fazy ciekłej /m, p/

b/ procesy z fazy gazowej [6]

- chemiczne osadzanie warstw epitaksjalnych
- techniki próżniowe osadzania warstw epitaksjalnych

c/ procesy z fazy stałej

- wyżarzanie rekrytalizujące /p/
- walcowanie na gorąco /p/
- wyciskanie /p/

2/ techniki wytwarzania cienkich warstw CdS/Cu₂S:

- naporowanie próżniowe
- pyroliza
- rozpylanie jonowe
- reaktywne rozpylanie jonowe

3/ techniki wytwarzania warstw polikrystalicznych:

- chemiczne osadzanie z fazy gazowej
- naporowanie próżniowe
- rozpylanie jonowe

Natomiast ze względu na konstrukcję można podzielić ogniwa na:

- ogniwa z homozłączem,
- ogniwa z heterozłączem,
- ogniwa z barierą Schottky'ego.

2.2. Porównanie podstawowych właściwości materiałów

Zagadnienie wyboru optymalnego półprzewodnika do celów przetwarzania energii słonecznej w elektryczną opracował Ambroziak [7]. Zebrał on i podsumował

^{x/} Przyjęte oznaczenia: m - monokryształ, p - polikryształ

dotychczasowe próby określenia warunków, którym powinna odpowiadać szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika, umożliwiającą otrzymanie ogniwa o najwyższej sprawności przetwarzania energii [8-11].

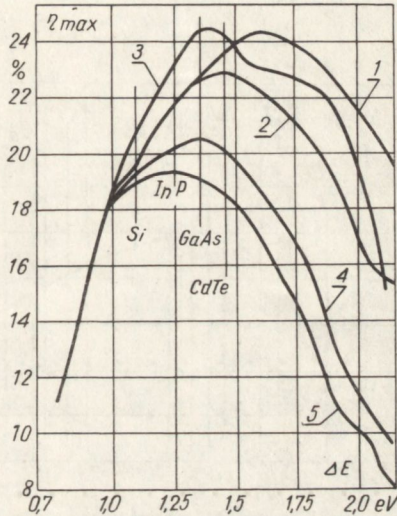
W tabelicy 1 podano zestawienie obliczonych wartości przerwy energetycznej ΔE_{opt} , którym odpowiada najwyższa sprawność ogniw słonecznych. Zagadnienie doboru półprzewodnika do budowy tych przyrządów pod kątem osiągnięcia przez nie maksymalnej sprawności było przedmiotem badań wielu autorów, dlatego zestawione wyniki różnią się między sobą.

Tabela 1

Przytaczane wartości optymalnej przerwy energetycznej ΔE_{opt} , przy której otrzymuje się najwyższą sprawność przetwarzania energii słonecznej w elektryczną

Autor	ΔE_{opt} /eV/	Pozycja literatury	Uwagi
Cummerow	2,0	[8]	Rozbieżności w wartościach podanych przez tych autorów wynikają z różnic w zakładanym rozkładzie widma słonecznego. W pozycji [9] omówiony jest wpływ domieszkowania na wartość η_{max}
Rittner	1,5 ÷ 1,6	[9]	
Prince	1,3	[10]	
Loferski	1,2 ÷ 1,6	[11, 12]	W pozycji [11] wyjaśniono wpływ rozkładu widma słonecznego na położenie maksimum funkcji $\eta_{maks} / \Delta E /$ /patrz rys. 3/
Rappaport	1,6	[13]	Warunki oświetlenia takie, jak w przestrzeni kosmicznej
Wolf	1,25 ÷ 1,5	[14-16]	Warunki oświetlenia takie, jak na ziemi: jasny bezchmurny dzień na poziomie morza. W podanym przedziale występuje maks. krzywej teoretycznej $\eta_{maks} / \Delta E /$
Wysocki	1,4 ÷ 1,9	[17]	Zakładając warunki oświetlenia takie, jakie występują w przestrzeni kosmicznej, znaleziono ΔE_{opt} w zbiorze dyskretnych wartości ΔE dla różnych temperatur
Smits	1,6	[18]	Warunki oświetlenia takie, jak w przestrzeni kosmicznej
De Vos	1,32	[19]	T = 293 K, jasny, bezchmurny dzień, na poziomie morza światło pada na powierzchnię Ziemi

Należy podkreślić, że maksymalnej mocy wydzielanej z urządzenia nie odpowiada maksymalna absorpcja padającego promieniowania. Przyczyną tego jest prąd upływności, który wzrasta wykładniczo ze zmniejszeniem szerokości przerwy energetycznej ΔE [20]. Można przyjąć, że w warunkach przestrzeni kosmicznej szerokość przerwy energetycznej ΔE dla maksymalnej absorpcji wynosi 1,1 eV [20], podczas gdy wydzielaniu maksymalnej mocy odpowiada $\Delta E_{opt} = 1,6$ eV. Dla warunków oświetlenia na powierzchni ziemi ΔE_{opt} ma wartości odpowiednio mniejsze /patrz tabl. 1 i rys. 1/.



Rys. 3. Zależność maksymalnej teoretycznej sprawności ogniwa słonecznego η_{maks} od szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika ΔE w różnych warunkach atmosferycznych

Oznaczenia: 1 - warunki przestrzeni kosmicznej, 2 - słońce w zenicie, pomiar na poziomie morza, 3 - warunki jak dla krzywej 2, lecz przy dużej ilości pary wodnej w atmosferze, 4 - pomiar na poziomie morza, kąt między kierunkami obserwator-słońce i obserwator-zenit wynosi $70,5^\circ$, 5 - warunki oświetlenia jak dla krzywej 4, bardzo duża ilość pary wodnej w atmosferze [11]

Gdy temperatura wzrasta, szerokość przerwy energetycznej ΔE_{opt} ulega zwiększeniu. Maleje wówczas maksymalna sprawność urządzenia η_{maks} i zmniejszenie wydzielanej mocy [17]. Z obliczeń Wysockiego wynika, że dla:

$$T = 298 \text{ K} - \Delta E_{opt} = \Delta E_{GaAs} / \approx 1,4 \text{ eV} [21] /, \eta_{maks} = 29\%$$

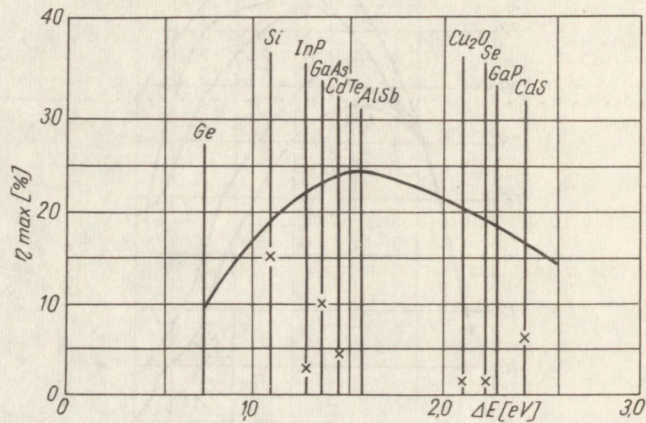
$$T = 573 \text{ K} - \Delta E_{opt} \approx 1,9 \text{ eV}, \eta_{maks} = 11\%$$

Zakładał on warunki oświetlenia takie, jakie występują w przestrzeni kosmicznej, i poszukiwał ΔE_{opt} w zbiorze dyskretnych wartości ΔE .

Biorąc jako kryterium szerokość przerwy energetycznej /rys. 3/ można stwierdzić, że materiałami, które najbardziej nadają się do przetwarzania energii słonecznej w elektryczną, są CdTe, GaAs, InP i Si. Dla tych materiałów, jak wynika z zamieszczonego wykresu, szerokość przerwy energetycznej jest zbliżona do wartości ΔE_{opt} /tabl. 1/.

Materiałem, którego ΔE różni się znacznie od ΔE_{opt} , mającym coraz szersze zastosowanie, jest CdS.

Rysunek 4 przedstawia zależność maksymalnej sprawności przetwarzania energii η_{maks} od szerokości przerwy energetycznej ΔE , wyznaczoną w warunkach przestrzeni kosmicznej.



Rys. 4. Zależność maksymalnej sprawności przetwarzania energii η_{maks} od szerokości przerwy energetycznej ΔE w warunkach przestrzeni kosmicznej. Krzyżyki określają osiągnięte sprawności przetwarzania ogniw wykonanych z poszczególnych materiałów. Wg [12]

Pierwiastek lub związek	Szerokość przerwy energetycznej w temp. 300 K /eV/	Maks. teoretyczna sprawność przetwarzania /%/
Ge	0,68	9
Si	1,11	19
InP	1,25	22
GaAs	1,35	23
CdTe	1,44	24
AlSb	1,52	24,5
Cu ₂ O	~2,1	21
Se	~2,2	19
GaP	2,25	18
CdS	~2,4	17

Ogniwa przetwarzające energię słoneczną w elektryczną podczas pracy w przestrzeni kosmicznej narażone są na działanie wielu czynników zewnętrznych. Specyficzne warunki pracy tych urządzeń wiążą się z koniecznością spełniania przez nie odpowiednich wymagań:

- 1/ odporność na uszkodzenia wywołane promieniowaniem występującym w przestrzeni kosmicznej, czyli na powstawanie tzw. "defektów radiacyjnych" [22],
- 2/ odporność na okresowe zmiany temperatury,
- 3/ wysoka niezawodność działania,
- 4/ wysoka wartość stosunku mocy do masy.

Spośród materiałów półprzewodnikowych, z których wykonuje się ogniwa fotowoltaiczne, jedynie krzem spełnia z powodzeniem większość powyższych wymagań [20]

Ogniwa z tellurku kadmu mają dużą trwałość, zadowalającą odporność na uszkodzenia radiacyjne, lecz niską sprawność [23].

Ogniwa z arsenku galu w przypadku stosowania technik dyfuzyjnych eliminuje wysoka absorpcja powierzchniowa, w wyniku której do powierzchni złącza dochodzi mała ilość nośników pomimo wysokiej wydajności kwantowej [20, 24].

Ogniwa z siarczku kadmu mają małą niezawodność działania i niską sprawność przetwarzania, co eliminuje ten materiał mimo niskiego kosztu wytwarzania i dużej odporności na powstawanie defektów radiacyjnych [20].

Dla celów przetwarzania energii słonecznej na Ziemi istotne są takie własności, jak:

- 1/ trwałość,
- 2/ wysoka sprawność,
- 3/ wysoka niezawodność działania.

Również w tym zastosowaniu krzem jest materiałem, który wyróżnia się spośród innych, gdyż posiada bardzo dużą trwałość i wysoką niezawodność pracy, mimo swojej niezbyt wysokiej sprawności /rys. 1/ [25].

Arsenek galu posiada wyższą od krzemu sprawność, szczególnie w podwyższonych temperaturach [20, 24]. Ogniwa z monokrystalicznego GaAs wykonywane są jedynie w skali laboratoryjnej i posiadają sprawność $\eta = 14 \div 13\%$ [25].

W ostatnich latach ogniwami konkurencyjnymi dla krzemowych stały się heterozłącza $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$. Do ich zalet należy zaliczyć:

- małą zależność własności od doskonałości krystalicznej /naparowane, cienkie warstwy zachowują się podobnie jak monokryształy [20] /,
- możliwość otrzymywania cienkich warstw, a w związku z tym niski koszt.

Ich wady to: niska sprawność w porównaniu z krzemem i mała trwałość. Podczas pracy ulegają one niszczącemu działaniu tlenu i pary wodnej [25].

Z powyższych danych wynika, że krzem jest materiałem, który w najbliższym czasie będzie spełniał rolę podstawowego materiału w przetwarzaniu energii słonecznej w elektryczną. Jest on pierwiastkiem, który występuje w największej ilości w skorupie ziemskiej. Metody jego otrzymywania i oczyszczania są opanowane i stale rozwijane. Krzem jest poza tym najdokładniej zbadanym pod względem własności elektrycznych i optycznych pierwiastkiem półprzewodnikowym.

Monokrystaliczne, krzemowe ogniwa słoneczne są preferowane z powodu rozwiniętej technologii ich wytwarzania, wysokiej sprawności i prezentowanej niezawodności. Istotne znaczenie ma także ich bardzo duża trwałość. Dążeniem jest otrzymanie ogniw krzemowych o jak najwyższej sprawności, na co mają wpływ następujące czynniki:

- postać przygotowanego materiału /płytką, taśma, arkusz, warstwa/,
- jego struktura /monokryształ, polikryształ/,
- technologia wytwarzania ogniwa,
- konstrukcja ogniwa.

3. ZASTOSOWANIE KRZEMU JAKO MATERIAŁU BAZOWEGO W WYTWARZANIU OGNIW SŁONECZNYCH

3.1. Techniki przygotowania materiału

Aby ogniwa słoneczne mogły być stosowane na wielką skalę do przetwarzania energii słonecznej w elektryczną, konieczny jest przede wszystkim rozwój tanich metod przygotowania materiałów. Można tego dokonać przez uproszczenie, modyfikację bądź automatyzację ciągłych procesów ich wytwarzania.

Dążenie do obniżenia kosztu procesu dotyczy również metod otrzymywania krzemu. Współczesną metodę otrzymywania polikrystalicznego krzemu z krzemionki $/\text{SiO}_2/$ przedstawił Wolf [16]. Przedmiotem badań jest znalezienie prostszego i tańszego procesu przetwarzania tego surowca w krzem o dostatecznie wysokiej czystości [16].

Obecnie rozwija się wiele metod wytwarzania płytek, arkuszy, taśm i cienkich warstw mono- i polikrystalicznych.

Metoda Czochralskiego /CZ/ - wykorzystywana do wytwarzania monokryształów krzemu jako materiału bazowego do budowy ogniw słonecznych - nie jest ekonomiczna. Wysokie koszty wytwarzania wynikają z drogiej i pracochłonnej obróbki mechanicznej płytek i związanych z nią dużych strat materiału. Istotną część kosztów wytwarzania monokryształów CZ stanowi koszt tygli. Istnieje możliwość obniżenia go przez seryjną produkcję tygli większych rozmiarów oraz wielokrotne ich wykorzystanie.

Należy podkreślić, że jeżeli koszt krzemu wsadowego zmniejszy się, o koszcie procesu wyciągania będzie decydował właśnie koszt tygli.

Monokryształy wytwarzane metodą CZ umożliwiają w powszechnym użyciu otrzymanie płytek o kształcie kołowym. Jednak ze względu na konieczność obniżenia oporu szeregowego dąży się do tego, aby powierzchnie pojedynczych ogniw miały kształt wydłużonego prostokąta [10].

W celu zredukowania połączeń szeregowych przy produkcji "tablic słonecznych" przechodzi się do wytwarzania dużych powierzchni ogniw, upraszczając w ten sposób montaż.

Dążenie do zwiększenia powierzchni ogniwa i do nadania mu kształtu wydłużonego prostokąta doprowadziło do nieco innego wykorzystania kryształu otrzymanego metodą CZ. Wolf zaproponował, aby pręty monokrystaliczne, które tradycyjnie były cięte prostopadle do osi, ciąć wzdłużnie. Otrzymano w ten sposób płytki o długości $5 \div 10$ cm i szerokości zależnej od odległości od osi kryształu. Grubość takich płytek po ich obróbce mechanicznej i strawieniu wynosiła 0,1 mm [26]. W dalszym ciągu pozostały jednak kosztowne i długotrwałe operacje cięcia, szlifowania i polerowania. W celu ich wyeliminowania zaczęto szukać metod otrzymywania monokryształów w kształcie taśm.

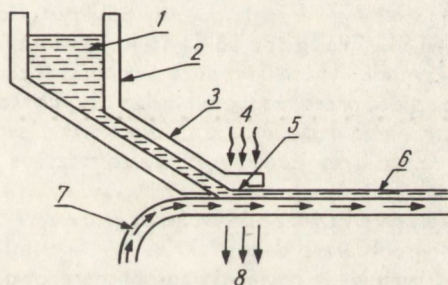
Pierwszą z nich była metoda wzrostu dendrytycznego [27-29]. W metodzie tej na dwóch równoległych umieszczonych kryształach stanowiących zarodzie zapoczątkowany jest wzrost cienkiej błony, która podczas wyciągania krystalizuje w postaci taśmy. Metoda ta wymaga stosowania dużych szybkości wyciągania zarodzi /ponad 150 mm/min/. Istotną wadą tej metody jest brak pełnej kontroli

szybkości, kształtu i wymiarów wyciąganych taśm, co eliminuje ją z zastosowania na skalę przemysłową. W pracy [27] opisano próby wykorzystania tego rodzaju taśm w budowie ogniw słonecznych.

Metodą, która rokuje duże nadzieje w opanowaniu procesu krystalizacji taśm krzemowych jako materiału bazowego do budowy baterii słonecznych jest metoda EFG [30-33]. Kształt i wymiary krystalizującej taśmy określa tu górna część matrycy kapilarnej zanurzonej w ciekłym krzemie. Długość taśmy ograniczona jest wymiarami urządzenia i ilością wsadu. Proces krystalizacji można uczynić ciągłym pod warunkiem rozwiązania problemu uzupełnienia ilości materiału wsadowego w tyglu [34, 35]. Istotnym problemem w tej metodzie jest dobór materiału na matrycę. Stosowany obecnie grafit powoduje pogorszenie struktury kryształów, a tym samym ich własności elektrycznych.

Konkurencyjną metodą krystalizacji taśm krzemowych w stosunku do metody EFG jest metoda Stepanowa [36-38]. Prace badawcze nad jej rozwojem prowadzono w Związku Radzieckim. Skupiono się w nich na zagadnieniach związanych z konstrukcją matrycy do wielokrotnego użycia, doбором ich materiału i polepszeniem struktury krystalicznej wytwarzanych taśm.

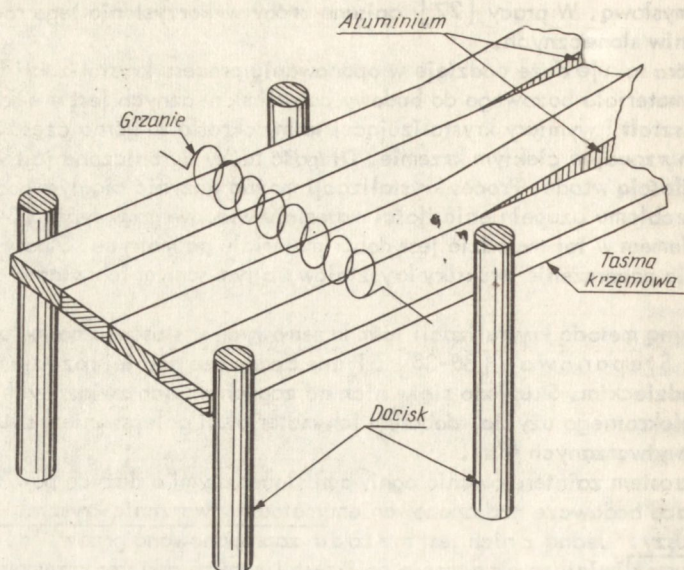
Wraz ze wzrostem zainteresowania ogniwami słonecznymi o dużych powierzchniach rozwinięto prace badawcze nad opanowaniem metod wytwarzania kryształów krzemu w postaci arkuszy. Jedną z nich jest metoda zaproponowana przez Wolfa [16, 26], umożliwiająca otrzymanie polikrystalicznych arkuszy krzemowych drogą ciągłego odlewania /rys. 5/. Procesowi temu towarzyszy powstawanie dużych naprężeń powierzchniowych podczas krzepnięcia, prowadzących do powstawania pęknięć, szczególnie w przypadku warstw o małych grubościach.



Rys. 5. Uproszczony schemat ciągłego odlewania arkuszy
1 - ciekły Si, 2 - SiO₂/SiN/, 3 - dysza, 4 - grzanie, 5 - granice faz ciec - ciało stałe, 6 - arkusz Si, 7 - ruchoma taśma /pokryta Mo, SiN/, 8 - chłodzenie. Tygiel i dysza utrzymywane są powyżej temperatury topnienia Si, natomiast taśma poniżej tej temperatury [16, 26]

Inną metodą wytwarzania arkuszy krzemowych o dużych powierzchniach jest metoda wzrostu z roztworu [16]. Główną jej zaletą, przy zastosowaniu cyny jako rozpuszczalnika, jest niska temperatura procesu osadzania. Umożliwia ona zmniejszenie zarówno zużycia energii, jak i ilości wprowadzanych zanieczyszczeń.

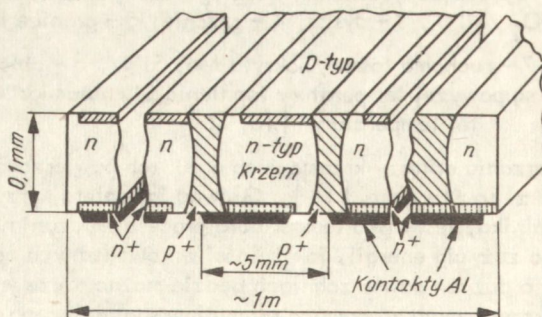
Arkusze krzemowe o dużych powierzchniach będzie można także wytwarzać stosując łączenie taśm krzemowych za pomocą aluminium spełniającego rolę spoiwa oraz materiału przewodzącego /rys. 6/.



Rys. 6. Jedna z możliwych metod wytwarzania arkuszy o dużych powierzchniach przez zgrzewanie taśm, z zastosowaniem aluminium jako spoiwa [16]

Interesującymi metodami wytwarzania arkuszy polikrystalicznego krzemu są wyciskanie i walcowanie na gorąco [16]. Wykorzystanie obróbki plastycznej napotyka jednak w przypadku krzemu na duże trudności technologiczne. Podstawowym problemem jest konieczność przestrzegania bardzo ostrych warunków procesu przy odkształceniu plastycznym tego materiału. Ze stosunkowo niewielkiej ilości informacji na temat metody walcowania na gorąco wynika, że możliwe jest wytwarzanie arkuszy krzemowych o grubości $0,65 \div 1,4$ mm.

Otrzymane w ten sposób arkusze poddawane są procesowi topienia strefowego w wiązce elektronów w celu uzyskania struktury monokrystalicznej [16]. Stosując techniki dyfuzyjne otrzymuje się następnie zespół szeregowo połączonych ogniw stanowiących tzw. "tablicę zintegrowaną", której budowę przedstawiono na rys. 7 [16].



Rys. 7. Jedna z możliwych struktur tablicy zintegrowanej [16, 26]

Jednokierunkowy układ poszczególnych ogniw o powierzchni około 50 cm^2 umożliwia zastosowanie ciągłych procesów wytwarzania tablic zintegrowanych o powierzchniach około 1 m^2 . Szczególnie przydatna w tym celu jest metoda ciągłego odlewania arkuszy opracowana przez Wolfa /rys. 5/.

Proponowany system tablic zintegrowanych ma wiele zalet, takich jak:

- uproszczenie procesu ich wytwarzania,
- wyeliminowanie wielu czynności montażowych poprzez ograniczenie ilości połączeń,
- zwiększenie powierzchni czynnej tablicy.

Obiecujące rezultaty uzyskano również przy wytwarzaniu ogniw słonecznych w oparciu o krzem polikrystaliczny zarówno w postaci płytek [39], jak i cienkich warstw. W celu powiększenia rozmiarów ziarn nawet do około $100 \mu\text{m}$ materiał poddaje się procesowi wyżarzania [40] lub topienia strefowego [16].

Stosowanie warstw polikrystalicznych w budowie ogniw słonecznych związane jest ze znacznym obniżeniem zużycia krzemu [25, 41]. Wymagane jest stosowanie warstw o grubości ok. $50 \mu\text{m}$, co jest trudne do osiągnięcia przy stosowanych obecnie metodach, takich jak: naporowanie próżniowe lub chemiczne osadzane z fazy gazowej [42].

Jako materiały podłożowe pod krzemowe warstwy polikrystaliczne stosuje się: wolfram [43], szafir [44], spinel [45, 46] i grafit.

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej stosuje się w celu wytwarzania warstw krzemowych zarówno na podłożach krzemowych o strukturze poli- i monokrystalicznej /np. na taśmach otrzymanyh metodą EFG [47, 48]/, jak i izolacyjnych /np. szafir, spinel/.

Wpływ struktury krystalicznej na sprawność ogniw słonecznych wytwarzanych z krzemu polikrystalicznego zostanie omówiony w następnym rozdziale.

W stadium badań laboratoryjnych są także prace związane z zastosowaniem w budowie ogniw amorficznych warstw krzemowych [49]. Proces wytwarzania takich warstw jest tani, a uzyskany materiał odznacza się na ogół dużą czystością. Warstwy amorficzne o grubości $6 \pm 11 \mu\text{m}$ można przekształcić w warstwy polikrystaliczne o wielkości ziarna około $25 \mu\text{m}$ stosując grzanie wiązką światła laserowego [50].

3.2. Wpływ struktury krzemu na właściwości elektryczne ogniw

Na wstępie należałoby określić właściwości, jakie powinien mieć materiał, z którego wykonuje się ogniwa słoneczne.

Krzem stosowany w budowie ogniw słonecznych, w postaci płytek, taśm czy arkuszy powinien mieć minimalną ilość defektów struktury krystalicznej i zanieczyszczeń. Wprowadzają one w paśmie zabronionym poziomy pułapkowe działając jako centra rekombinacyjne na generowane nośniki mniejszościowe, których czas życia τ jest odwrotnie proporcjonalny do gęstości tych poziomów N_t :

$$\tau \sim \frac{1}{N_t}$$

Jak wynika z powyższej zależności, ze wzrostem gęstości poziomów pułapkowych, a więc gęstości zanieczyszczeń i niedoskonałości struktury, maleje czas życia nośników mniejszościowych τ . Maleje również ruchliwość nośników mniejszościowych μ . Ponieważ maleje τ i μ , zmniejsza się także wartość długości drogi dyfuzji zgodnie ze wzorem:

$$L = \sqrt{kT\mu\tau/q}$$

powodując, że rekombinacja nośników zachodzi wcześniej i zmniejsza strumień nośników dochodzących do powierzchni złącza. W konsekwencji zmniejsza się prąd zwarcia ogniwa I_{zw} .

Krzem należy do pierwiastków o przerwie energetycznej charakteryzującej się przejściem skończym. Wynika stąd, że w celu zaabsorbowania możliwie największej ilości promieniowania słonecznego wymaga się, aby materiał miał grubość powyżej 50 μm .

Analiza wpływu doskonałości materiału bazowego na czas życia nośników mniejszościowych τ , a więc również na prąd zwarcia I_{zw} jest omówiona w artykule [51].

Z danych zawartych w tej pracy wynika, że I_{zw} urządzenia gwałtownie spada, gdy długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych L jest mniejsza od grubości bazy.

Defekty w obszarze złącza są szczególnie szkodliwe, gdyż powodują wzrost strat rekombinacyjnych i zwiększają wzbudzenie nośników większościowych /przez tworzenie poziomów pułapkowych/. Wzrasta w ten sposób prąd nasycenia I_0 powodując zmniejszenie napięcia fotowoltaicznego U_p zgodnie ze wzorem [7]:

$$U_p = \frac{kT}{q} \left(1 + \frac{I_{zw}}{I_0} \right) = \frac{kT}{q} \left(1 + \frac{I_p}{I_0} \right)$$

Za różnicę rzeczywistego napięcia fotowoltaicznego U_p w stosunku do wartości teoretycznej odpowiedzialna jest niedoskonałość złącza w ogniwa [52]. Należy podkreślić, że silne domieszkowanie polepsza sprawność urządzenia η [9] tylko wówczas, gdy dobra jest jakość wykonania złącza [20].

Zbliźniaczenia spotykane najczęściej w taśmach krzemowych otrzymywanych metodą EFG wpływają na elektryczne właściwości ogniwa, podobnie jak błędy ułożenia [53, 54].

Wpływ występowania struktury bliźniaczej na parametry ogniwa scharakteryzowano w tabelicy 2 [55].

Z powyższych danych wynika, że istnienie struktury bliźniaczej powoduje pogorszenie właściwości krzemowych ogniwa słonecznych. Zależnie od orientacji krystalograficznej taśm krzemowych wytwarzanych metodą EFG występują zbliźniaczenia równoległe lub nierównoległe do kierunku wzrostu kryształu. Dąży się do tego, aby w przypadku braku możliwości wytwarzania taśm pozbawionych struktury bliźniaczej wytwarzać kryształy o zbliźniaczeniu równoległym [55, 56].

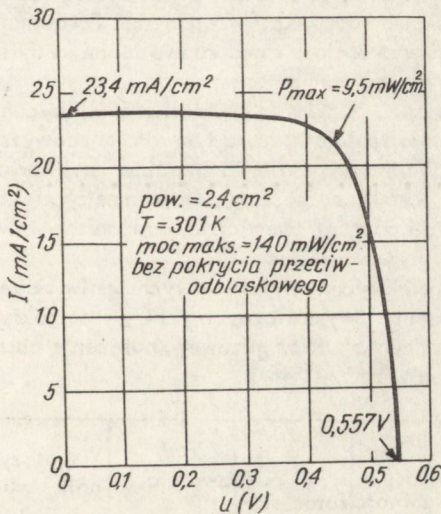
Na rys. 8 przedstawiono charakterystykę ogniwa słonecznego wykonanego z odcinka taśmy monokrystalicznej otrzymanej metodą EFG, w którym nie występują zbliźniaczenia. Taśmy otrzymywane metodą EFG posiadają gęstość dyslokacji rzędu ok. $10^5/\text{cm}^2$. Jakość ogniwa wytwarzanych z materiału pozbawionego struktury bliźniaczej nie ustępuje jakości ogniwa otrzymanych z płytek wyciętych z monokryształów CZ.

Wpływ obecności struktury bliźniaczej na podstawowe parametry krzemowych ogniw słonecznych otrzymanych z taśm metodą EFG [55]

Struktura kryształu	Napięcie fotoelektryczne /V/	Współczynnik wypełnienia charakterystyki *	Prąd upływności przy polaryzacji wstecznej/cm ² pow. ogniwa /mA/cm ² /	Sprawność przetwarzania /%/**
Monokryształ	0,55 ÷ 0,57	0,70 ÷ 0,75	< 0,7	8 ÷ 10
Bliźniaki równoległe	0,51 ÷ 0,55	0,60 ÷ 0,75	< 1,0	6 ÷ 8
Bliźniaki nierównoległe	0,20 ÷ 0,55	0,25 ÷ 0,70	< 50	2 ÷ 8

* / Jest to współczynnik określony ilorazem $I_{opt} \cdot U_{opt} / I_{zw} U_p$

** / Wartości mierzone w warunkach przestrzeni kosmicznej. Można je zwiększyć o 30% przez zastosowanie pokryć przeciwodblaskowych



Rys. 8. Charakterystyka prądowo-napięciowa krzemowego ogniwa słonecznego wykonanego z odcinka taśmy monokryształowej, otrzymanej metodą EFG [55]

Wpływ opisanych na wstępie rozdziału defektów struktury krystalicznej krzemu na charakterystykę urządzeń elektronicznych opisano w pracy [57]. Zagadnienie to obejmuje także niekorzystny wpływ wtrąceń w postaci cząstek SiC na charakterystykę urządzeń fotowoltaicznych [58]. Wtrącenia te występują w taśmach krzemowych wytwarzanych metodą EFG z użyciem matryc grafitowych. Podobnie jak inne obce wtrącenia w krzemie zmniejszają one czas życia nośników mniejszościowych τ i prąd fotoelektryczny I_p .

Monokrystaliczne ogniwa słoneczne posiadają rezystywność $2 \div 10 \Omega \cdot \text{cm}$ [26]. Rozważa się zastosowanie silniej domieszkowanego krzemu dającego rezystywność $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ [52].

Rozważając wykorzystanie materiału polikrystalicznego do wytwarzania ogniw słonecznych należy zwrócić uwagę na wpływ granic ziarn na ich sprawność. Duża gęstość obszarów zdefektowanych w postaci granic ziarn powoduje wzmożoną rekombinację nośników [20]. Granice ziarn obniżają czas życia nośników, zmniejszając w ten sposób prąd fotoelektryczny I_p . Wielkość ziarn jest tu parametrem, który determinuje sprawność urządzenia. Ogniwa z krzemu gruboziarnistego wykazują lepszą sprawność niż ogniwa wykonane z krzemu drobnoziarnistego. Duże ziarna w materiale polikrystalicznym uzyskuje się na drodze rekrytalizacji [40]. Obecnie trwają badania nad określeniem optymalnej, z punktu widzenia procesu technologicznego, wielkości ziarn, która umożliwi uzyskanie maksymalnej sprawności urządzenia. Istotnym problemem przy przygotowywaniu polikrystalicznego krzemu jest jego domieszkowanie w celu otrzymania określonego typu przewodnictwa i podwyższenie sprawności [59].

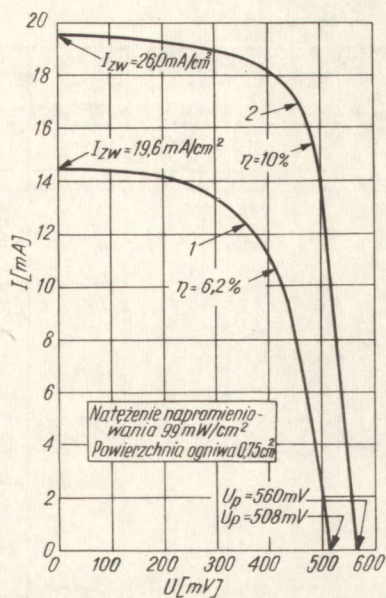
Ogniwa polikrystaliczne w wyniku wpływu granic ziarn wykazują gorszą charakterystykę i niższą sprawność przetwarzania w porównaniu z ogniwami monokrystalicznymi /tabl. 4/. Polepszenie własności ogniw wykonywanych z materiału polikrystalicznego można uzyskać przez pokrycie ich warstwą wytworzoną na drodze chemicznego osadzenia z fazy gazowej. Warstwy takie charakteryzują się mniejszą ilością defektów struktury niż materiał podłożowy [60, 61]. Ten zabieg technologiczny umożliwia ponadto sterowanie poziomem domieszki w warstwie. Porównanie tego typu ogniw z ogniwami wykonanymi w oparciu o standardowe techniki dyfuzyjne jest podane w pracach [47, 48, 61]. Z danych tam przedstawionych wynika, że zmniejszeniu gęstości defektów towarzyszy obniżenie gęstości prądu nasycenia oraz podwyższenie czasu życia nośników mniejszościowych, a tym samym podwyższenie napięcia foto-woltaicznego i współczynnika wypełnienia charakterystyki oraz prądu zwarcia. W tabelicy 3 i na rys. 9 porównano podstawowe parametry elektryczne ogniw wykonanych techniką dyfuzyjną i poprzez chemiczne osadzanie warstw.

Tablica 3

Porównanie parametrów elektrycznych krzemowych ogniw słonecznych wykonanych techniką dyfuzyjną z taśm polikrystalicznych /EFG/ i po pokryciu ich warstwą krzemu metodą chemicznego osadzenia z fazy gazowej /natężenie napromieniowania w obu przypadkach wynosi 99 mW/cm^2 / [48]

Rodzaj ogniwa	Sprawność /%/	Napięcie fotoelek- tryczne /m V/	Prąd zwarcia cm^2 pow. ogniwa /mA/cm ² /	Współczy- nnik wy- pełnienia charakte- rystyki ^{x/}	Czas życia nośników mniej- szości- owych /μs/	Prąd nasycenia/ cm^2 pow. ogniwa /A/cm ² /
Otrzymane techniką dyfuzyjną	6,2	508	19,6	0,62	0,2	$2 \cdot 10^{-7}$
Otrzymane przez chemiczne osadze- nie warstwy krzemu	10,0	560	26,0	0,69	1,1	$2,2 \cdot 10^{-9}$

^{x/} Określony ilorazem $I_{\text{opt}} \cdot U_{\text{opt}} / I_{\text{zw}} \cdot U_p$



Rys. 9. Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw słonecznych wykonanych techniką dyfuzyjną /1/ z taśm polikrystalicznych /EFG/ i po pokryciu ich warstwą krzemu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej /2/ [48]

W tabelicy 4 zestawiono dane literaturowe dotyczące sprawności różnych typów ogniw słonecznych.

Sprawność przetwarzania różnych typów ogniw słonecznych

Typ ogniwa		Osiągnięta sprawność (%)	Maksymalna sprawność teoretyczna (%)	Szerokość przerwy energetycznej /300 K/ (eV)	Rodzaj przerwy energetycznej x/	Opis	Pozycja literatury
1		2	3	4	5	6	7
Krzemowe	monokrystaliczne	z płytki ciętej z kryształu CZ	10±11	19±21	1,11	dyfuzja fosforu	62
			14±15			dyfuzja boru	7, 63
		z taśmy otrzymanej metodą wzrostu dendrytycznego	12			ogniwa produkowane tylko na skalę laboratoryjną	27
		z taśmy otrzymanej metodą EFG	8÷10 ^{xx/}			struktura pozbawiona granic bliźniaczych, których obecność obniża sprawność /tabl. 2/	55
	polikrystaliczne	z płytek ciętych z pręta	5±6			dla przypadku struktury quasimonokrystalicznej wielkości ziarna 10 ⁴ μm, dyf. fosforu	39
		z taśmy otrzymanej metodą EFG	6,2			dyfuzyjne	48
		z taśmy /EFG/ z osadzoną chemicznie warstwą krzemu	10,0			warstwa ma lepsze własności od podłoża	47, 48, 61
		warstwowe na podłożu metalicznym lub izolacyjnym	7±8			otrzymywane tylko w laboratoriach. Średnia wielkość ziarn: 3±4 mm	25
			4			3±5·10 ⁻⁴ mm	
Ga As	monokrystaliczne	14±15	23±25 ^{xx/}	1,43	p	próby laboratoryjne	24, 25, 26
	polikrystaliczne	10				w postaci warstw	24
Cd Te	z monokryształu	7,5	24±25 ^{xx/}	1,44	p	próby laboratoryjne w Europie	23
	warstwowe	6					
InP		3	22±23 ^{xx/}	1,34	p		13
GaP		1	17±18	2,25	s		64
CdS		7	16±17	2,4	p		64, 65
p Cu ₂ S/nCdS		6±8	16±17 ^{xx/}	1,2/2,4	/p	produkowane; struktura polikrystaliczna; w produkcji osiągają sprawność 3±4%	25, 26, 41
n CdS/pInP		11-14		2,4/3,1	p/p	próby laboratoryjne	25,41

x/ Oznaczenia: p - przerwa prosta, s - przerwa skośna

xx/ Niższe wartości dotyczą warunków w kosmosie

4. METODY POLEPSZENIA SPRAWNOŚCI OGNIW SŁONECZNYCH

Analiza bilansu strat energii słonecznej w procesie jej przetwarzania w energię elektryczną [66] umożliwia dokonanie wyboru sposobu polepszenia sprawności ogniw. Znane metody można ująć w cztery grupy, zależnie od czynnika podwyższającego tę sprawność:

- 1/ polepszenie struktury materiału bazowego,
- 2/ polepszenie jakości wykonania złącza,
- 3/ podwyższenie absorpcji promieniowania,
- 4/ zastosowanie koncentratorów promieniowania oraz zewnętrznych urządzeń śledzących.

Materiał bazowy o mniejszej ilości defektów struktury można uzyskać drogą wytwarzania warstw epitaksjalnych np. na podłożach o silnym zbliźniaczeniu /taśmy krzemowe otrzymywane metodą EFG/ lub rekrytalizacji arkuszy, taśm i warstw polikrystalicznych.

Podwyższenie sprawności ogniw słonecznych uzyskuje się przez wprowadzenie zmian konstrukcyjnych złączy i zmianę parametrów technologicznych ich wytwarzania.

Cel ten można osiągnąć:

- stosując materiał bazowy o wysokim poziomie domieszki /ok. $0,1 \Omega \cdot \text{cm}$ /,
- wytwarzając płytkie złącza,
- pasywując powierzchnie czołowe ogniw w celu zmniejszenia rekombinacji powierzchniowej,
- stosując kontakty o optymalnej powierzchni,
- otrzymując takie struktury ogniw, które zwiększą wewnętrzne odbicie i zmniejszą rekombinację na jego tylnej powierzchni.

Jedną z możliwości podwyższenia sprawności przetwarzania energii słonecznej w elektryczną jest zmniejszenie strat związanych z odbiciem padającego promieniowania od czynnej powierzchni ogniw. W przypadku ogniw krzemowych straty te wynoszą ok. 30% [16]. Można je zmniejszyć o połowę przy zastosowaniu pokryć przeciwoodblaskowych z takich materiałów, jak: SiO [16, 52], SiO_2 [52], Si_3N_4 , TiO_2 [20], Ta_2O_5 [20, 68, 69]. Jako wadę warstw przeciwoodblaskowych można uznać to, że określonej długości fali padającego promieniowania odpowiada pewien bardzo wąski zakres ich grubości.

Innym sposobem zmniejszenia współczynnika odbicia powierzchni ogniw jest jej wytrawienie w celu otrzymania piramidek o podstawie czworoboku [16, 20]. Dzięki zastosowaniu tych zabiegów otrzymano ogniwa krzemowe o sprawności powyżej 19% /przy pomiarze w przestrzeni kosmicznej/. Takie ukształtowanie powierzchni sprawia, że przy efekcie podobnym jak w przypadku pokryć przeciwoodblaskowych zmniejszenie współczynnika odbicia jest jednakowe w całym zakresie widma światła słonecznego.

W celu podwyższenia sprawności ogniw słonecznych są stosowane także urządzenia zewnętrzne. Wykorzystanie optycznych koncentratorów promieniowania [23, 70, 71] obniża trwałość ogniw i jest ograniczone do materiałów o dużej odporności termicznej /np. GaAs/. Wprawdzie koszt układów optycznych jest znacznie niższy niż koszt wytwarzania ogniw, jednak system ten wymaga stosowania układów śledzących, kłopotliwych w eksploatacji i zużywających część przetwarzanej energii. Energia cieplna odprowadzana z ogniw przy zastosowaniu zamkniętego układu chłodzenia może być wykorzystana w celach ciepłowniczych, np. przy ogrzewaniu pomieszczeń.

ZAKOŃCZENIE

Przegląd części prac opublikowanych w literaturze światowej, a poświęconych przetwarzaniu energii słonecznej w elektryczną umożliwia wskazanie pewnych tendencji rozwojowych w tej dziedzinie techniki.

Intensywnie rozwijane w ostatnich latach badania naukowe dotyczą głównie takich zagadnień, jak:

- dobór materiałów bazowych na ogniwa, ich struktury i postaci;
- opanowanie ekonomicznych metod ich wytwarzania w skali masowej;
- opanowanie procesów technologicznych wytwarzania złącz, kontaktów i montażu tablic zintegrowanych;
- podwyższenie sprawności ogniów poprzez doskonalenie ich konstrukcji, odpowiednie kształtowanie powierzchni, stosowanie pokryć przeciwodblaskowych i urządzeń zewnętrznych.

Można sądzić, że materiałem będącym w stanie pogodzić w najbliższych latach bardzo istotny czynnik ekonomiczny z poziomem opanowania metod jego wytwarzania, przeróbki oraz zasobami w skorupie ziemskiej jest krzem. Biorąc pod uwagę ogromne jego ilości wymagane w masowej produkcji tanich urządzeń przetwarzających energię słoneczną w elektryczną przewiduje się wykorzystywanie krzemu polikrystalicznego oraz warstw o grubościach $50 \div 100 \mu\text{m}$ osadzanych na podłożach przewodzących i izolacyjnych. Zamierza się w związku z tym stosować chemiczne osadzenie z fazy gazowej, ciężkie odlewanie i metody przeróbki plastycznej. Metoda EFG, z którą wiązano początkowo duże nadzieje, nie zapewni - przynajmniej w najbliższych latach - spodziewanego obniżenia kosztów wytwarzania monokrystalicznych taśm krzemowych. Może ona stać się konkurencyjną w stosunku do wyżej wymienionych metod po opanowaniu technologii jednorazowego wyciągania co najmniej 15 taśm o grubości 0,01 cm i szerokości powyżej 15 cm [20]. Warunkiem koniecznym jest także zdecydowane poprawienie ich struktury, z czym wiąże się jedno z najistotniejszych zagadnień związanych z tą metodą, a mianowicie dobór na matryce materiałów będących w stanie spełnić wiele bardzo wygórowanych wymagań. Do wytwarzania krzemu podłożowego brane są też pod uwagę takie metody, jak wyciskanie, walcowanie na gorąco i wyżarzanie mające na celu powiększenie wymiarów ziarn do ok. 100 μm .

Wydaje się, że proponowany system tablic zintegrowanych jako oddzielnych jednostek przystosowanych do otrzymywania znormalizowanego napięcia jest technicznie i ekonomicznie uzasadniony.

W przypadku wytwarzania złącz zarysowuje się tendencja do stosowania implantacji jonów i technik osadzania warstw na podłożach z materiałów zarówno mono- jak i polikrystalicznych.

Konstrukcja ogniów powinna zapewnić ich łatwy montaż w strukturze tablicy zintegrowanej, przy maksymalnym ograniczeniu ilości wzajemnych połączeń. Te wymagania mogą być spełnione z powodzeniem w przypadku wytwarzania arkuszy drogą łączenia taśm krzemowych np. za pomocą aluminium.

Można wyrazić pogląd, że obecnie technika przetwarzania energii słonecznej w energię elektryczną jest jeszcze u progu intensywnego rozwoju i powszechnego wykorzystania. O tym, jaki będzie jej udział w zaspokojeniu potrzeb energetycznych, zdecyduje przede wszystkim czynnik ekonomiczny rozpatrywany w różny sposób przez poszczególne kraje - zależnie od ich położenia na kuli ziemskiej i posiadanych zasobów innych źródeł energii.

Autorzy składają podziękowania prof. dr inż. Bohdanowi Ciszewskiemu z Wojskowej Akademii Technicznej i mgr inż. Maciejowi Węgrzeckiemu z ITE za udzielenie konsultacji w trakcie pisania niniejszego artykułu.

Stosowane oznaczenia

- E - szerokość przerwy energetycznej, eV
 E_{opt} - optymalna szerokość przerwy energetycznej, przy której otrzymuje się najwyższą sprawność przetwarzania energii słonecznej w elektryczną, eV
 I_0 - prąd nasycenia, A
 I_{opt} - prąd, któremu odpowiada maksymalna moc wydzielana z urządzenia, A
 I_p - prąd fotoelektryczny, A
 I_{zw} - prąd zwarcia, A
 k - stała Boltzmanna, $k = 1,380 \cdot 10^{-23} \frac{W \cdot s}{K} = 8,616 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$
 L - długość drogi dyfuzji nośników mniejszościowych, μm
 N_t - gęstość poziomów pułapkowych, cm^{-3}
 q - ładunek elektronu, c
 T - temperatura pracy urządzenia, K
 U_{opt} - napięcie, któremu odpowiada maksymalna moc wydzielana z urządzenia, V
 U_p - napięcie fotowoltaiczne, V
 η - sprawność przetwarzania energii słonecznej w elektryczną, %
 η_{maks} - maksymalna sprawność przetwarzania, %
 μ_t - ruchliwość nośników mniejszościowych, $cm^2/V \cdot s$
 t - czas życia nośników mniejszościowych, s

Literatura

- Jakubicki W.: Materiały Elektroniczne, 16, 1976, 15
- Jakubicki W., Bukowski A., Prus L.: Materiały Elektroniczne, 2, 1977, 7
- Gutman F., Lyons L. E.: Organic Semiconductors, Wiley, New Jork-London-Sydney, 1967 /tłumaczenie ros. Izd. "Mir", Moskwa 1970/
- Pigoń K., Gumiński K., Vetulani J.: Półprzewodniki organiczne. WNT, Warszawa 1964
- Mattox D. M.: J. Vac. Sci. Technol., 12, 5, 1975, 1023
- Praca zbiorowa: Procesy technologiczne w elektronice półprzewodnikowej. WNT, Warszawa 1973
- Ambroziak A.: Konstrukcja i technologia przyrządów fotoelektrycznych. WNT, Warszawa 1965
- Cummerow R. L.: Phys. Rev., 95, 1, 1954, 16
- Rittner E. S.: Phys. Rev., 96, 6, 1954, 1708
- Prince M. B.: J. Appl. Phys., 26, 5, 1955, 534
- Loferski J. J.: J. Appl. Phys., 27, 7, 1956, 777
- Loferski J. J.: Proc. IEEE, 51, 1963, 667
- Rappaport P.: RCA Rev., 21, 9, 1959, 373
- Wolf M.: Proc. Nat. Electronics Conf., XV, 1959, 226
- Wolf M.: Proc. IRE, 48, 1960, 1246
- Wolf M.: J. Vac. Sci. Technol., 12, 5, 1975, 984
- Wysocki J. J., Rappaport P.: J. Appl. Phys., 31, 3, 1960, 571
- Smits F. M.: IEEE Trans., ED-23, 7, 1976, 640
- De Vos A.: Energy Conv., 16, 1/2, 1976, 63

20. Rouse L. M.: *J. Mater. Sci.*, 12, 1977, 602
21. Wolf H. F.: *Półprzewodniki*. WNT, Warszawa 1975
22. Wawiłow W. S., Uchin N. A.: *Radiacyjne zjawiska w półprzewodnikach*, PWN, Warszawa 1971
23. Cusano D. A.: *Solid-State Electronics*, 6, 3, 1963, 217
24. Woodall J. M., Hovel H. J.: *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, 5, 1975, 1000
25. Derman S.: *Electronic Design*, 6, March 15, 1976, 24
26. Rosenblatt A. I.: *Elektronics* April 4, 1974, 99
27. Dermatis S. N., Faust J. W.: *IEEE Trans. on Communication and Electronics*, 65, 1963, 94
28. O'Hara S., Bennett A. I.: *J. Appl. Phys.*, 35, 3, 1964, 689
29. Barrett D. L., Myers E. H., Hamilton D. R., Bennett A. I.: *J. Electrochem. Soc.*, 118, 6, 1971, 952
30. La Belle H. E., Mlavsky A. I.: *Mat. Res. Bull.*, 6, 7, 1971, 571
31. La Belle H. E.: *Mat. Res. Bull.*, 6, 7, 1971, 581
32. Ciszek T. F.: *Mat. Res. Bull.*, 7, 8, 1972, 731
33. Ciszek T. F., Schwuttke G. H.: *Phys. Stat. Sol. /a/*, 27, 1975, 231
34. Stepanov A. V.: *Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz.*, 33, 12, 1969, 1946
35. Stepanov A. V.: *Problemy sovremennoj kristallografii*, Izd. "Nauka" Moskva 1975, 66
36. Zatułovskij i in.: *Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz.*, 33, 12, 1969, 1998
37. Artyśevskij P. P. i in.: *Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz.*, 35, 3, 1971, 469
38. Artyśevskij P. P. i in.: *Izv. A. N. SSSR, Ser. Fiz.*, 36, 3, 1972, 514
39. Martinez J. i in.: *Electronics Letters*, 12, 25, 1976, 671
40. Daey Ouwens C., Heijligers H.: *Appl. Phys. Letters*, 26, 1975, 569
41. Mattox D. M.: *J. Vac. Sci. Technol.*, 13, 1, 1976, 127
42. Kamins T. I.: *IEEE Trans.*, PHP-10, 1974, 221
43. Janssen A. P., Jones J. P.: *Surf. Sci.*, 41, 1974, 257
44. Drumiński M., Schlötterer H.: *J. Crystal Growth*, 17, 1972, 249
45. Cowher M. E., Sedgwick T. O.: *J. Electrochem. Soc.*, 119, 1972, 1565
46. Cullen G. W., Dougherty F. C.: *J. Crystal Growth*, 17, 1972, 130
47. Kressel H. i in.: *Appl. Phys. Letters*, 25, 4, 1974, 197
48. Kressel H., D'Aiello R. V., Robinson P. H.: *Appl. Phys. Letters*, 28, 3, 1976, 157
49. King F. D., Shewchun J.: *Solid - State Electronics*, 16, 1973, 701
50. Fan J. C. C., Zeiger H. J.: *Appl. Phys. Letters*, 27, 1975, 224
51. Rostron R. W.: *IEEE Trans.*, ED-19, 9, 1972, 1024
52. Dunbar P. M., Hauser J. R.: *Solid-State Electronics*, 19, 2, 1976, 95
53. Barson F., Hess M. S., Roy M. M.: *J. Electrochem. Soc.*, 116, 1969, 304
54. Ravi K. V., Varker C. J., Volk C. E.: *J. Electrochem. Soc.*, 120, 1973, 533
55. Serreze H. B. i in.: *Mat. Res. Bull.*, 9, 10, 1974, 1421
56. Garone L. C. i in.: *Appl. Phys. Letters*, 29, 8, 1976, 511
57. *Semiconductor Silicon*, edited by Huff H. R., Burgers R. R., The Electrochemical Society, Princeton, N. J. 1973
58. Hari Rao C. V. i in.: *J. Appl. Phys.*, 47, 6, 1976, 2614
59. Chu T. L.: *Appl. Phys. Letters*, 29, 10, 1976, 675
60. Wagner S.: *J. Crystal Growth*, 31, 1975, 113
61. Dalal V. L., Kressel H., Robinson P. H.: *J. Appl. Phys.*, 46, 3, 1975, 1283
62. Mandelkorn A. i in.: *J. Electrochem. Soc.*, 109, 4, 1962, 313
63. Kesperis J. S., Yatsko R. S.: *J. Electrochemical Soc.*, 107, 1960, 11
64. Rappaport P., Wysocki J. J.: *Photoelectronics Materials and Devices* ed. by S. Larach, D Van Nostrand Company 1965 Princeton, N. J., Toronto, N. Y., London, 239
65. Reynoldols i in.: *Phys. Rev.* 96, 1954, 533
66. Wolf M.: *Energy Conversion* 11, 1971, 63
67. Handy R. J.: *Solid-State Electronics*, 10, 1967, 765
68. Revesz A. G., Kirendall T. D.: *J. Electrochem. Soc.* 123, 10, 1976, 1514
69. Revesz A. G., Reynolds J. H., Allison J. F.: *J. Electrochem. Soc.*, 123, 6, 1976, 889
70. Lawrence L. G.: *Wireless World*, October 1976, 50
71. *Electronics*, February 3, 1977, 44