

УДК 548.73/.75+621.315.592  
PACS number(s): 71.18.+y

## ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ФОСФІДУ КАДМІЮ ( $Cd_3P_2$ ) ЯК МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ТЕРМОФОТОВОЛЬТАЇЧНОЇ СИСТЕМИ

**С. Шутов, Д. Степанчиков, Т. Гоголева**

*Херсонський національний технічний університет  
кафедра загальної та прикладної фізики  
науково-дослідна лабораторія теорії твердого тіла  
Бериславське шосе, 24, 73008 Херсон, Україна  
e-mail: step\_75@mail.ru*

Теоретично досліджено можливості використання фосфід кадмію ( $Cd_3P_2$ ) у термофотовольтаїчних (ТФВ) системах. Доведено перспективність такого використання та показано переваги цього матеріалу порівняно з антимонідом галію (GaSb). Застосовано загальний термодинамічний підхід. Розраховано основні електрофізичні параметри залежно від температури. Знайдено температурні інтервали, найбільш придатні для роботи ТФВ перетворювача на основі фосфід кадмію. Теоретично проаналізовано тривалий вплив температури на стабільність фізичних властивостей цього матеріалу.

*Ключові слова:* термофотовольтаїчні системи, ТФВ перетворювачі, фосфід кадмію.

Ідею термофотовольтаїчних (ТФВ) систем було запропоновано понад 30 років тому. У ТФВ системах теплове випромінювання перетворюється в електричну енергію за допомогою фотоелементів з малою шириною забороненої зони, які сприйнятливі до інфрачервоної області спектра. Протягом останніх років інтенсивний розвиток технологій отримання вискоелективних вузькозонних перетворювачів знову привернув увагу до ТФВ систем. Крім того, утилізація непродуктивних викидів в атмосферу тепла від високотемпературних технологічних процесів виробництва є актуальною проблемою сьогодення. Це своєю чергою ставить завдання щодо створення вискоелективних і дешевих ТФВ систем.

Сьогодні головна проблема у цій галузі складається з двох частин. По-перше, це пошук та дослідження найефективнішої конструкції ТФВ генератора, яка змогла б забезпечити найбільший можливий коефіцієнт корисної дії у поєднанні з економічною доцільністю. По-друге, це пошук, дослідження та отримання нових матеріалів для створення ТФВ перетворювача. Першим кроком на цьому етапі є теоретичні дослідження обраного матеріалу та прогнозування можливих переваг і недоліків, порівняно з матеріалами, які вже використовуються у ТФВ перетворювачах.

Останніми роками з'явилося чимало публікацій з питань термофотовольтаїки [1–3]. Найбільш придатними для використання у ТФВ перетворювачах є вузькозонні напівпровідники з шириною забороненої зони  $E_g = 0,4\text{--}0,8$  еВ. Серед них слід виокремити сполуки класу  $A^{III}B^V$ . Традиційними матеріалами для термофотовольтаїки є GaSb ( $E_g = 0,7$  еВ),  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  ( $E_g = 0,4\text{--}1,4$  еВ), Ge ( $E_g = 0,66$  еВ).

ТФВ перетворювачі на основі цих матеріалів є широко дослідженими, ретельно розроблено методику отримання цих матеріалів. За температури випромінювання 1 473 К для ТФВ перетворювача на основі GaSb досягнуто такі параметри: напруга холостого ходу  $U_{xx} = 0,52$  В, густина фотоструму  $J_\phi = 4,5$  А/см<sup>2</sup> коефіцієнт корисної дії  $\eta = 25$  %. У Ge-елементах ці параметри відповідно становлять 0,36 В, 3,8 А/см<sup>2</sup> і 16%. Нещодавно запропоновано новий матеріал – нітрид індію InN ( $E_g = 0,72$  еВ) як перспективний для використання у ТФВ перетворювачах [4].

Однак, підкреслимо, що напрям ТФВ енергетики, пов'язаний з утилізацією інфрачервоного випромінювання високотемпературних технологічних процесів, досліджено недосить повно. На сьогодні відсутній єдиний алгоритм розрахунку ефективності ТФВ елементів, що дає змогу на попередній стадії проектування системи вибирати необхідні матеріали і компоненти. Недостатньо повно сформована база даних з оптичних і електрофізичних властивостей напівпровідникових матеріалів, придатних для виготовлення ТФВ перетворювачів.

За останні десять років зросло зацікавлення до сполук фосфору:  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  та  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ , завдяки перспективам їх використання в оптоелектроніці, зокрема для виготовлення сонячних батарей, інфрачервоних сенсорів та лазерів [5]. Кристали фосфіду кадмію  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  є перспективними для створення джерел лазерного випромінювання, тому що мають прямий енергетичний проміжок ( $\sim 0,55$  еВ) [6]. Величина забороненої зони фосфіду кадмію робить цей матеріал також дуже привабливим щодо застосування у термофотовольтаїці.

Метою авторів статті було теоретичне обґрунтування можливості використання фосфіду кадмію  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  ( $E_g = 0,55$  еВ), що належить до класу  $A^{III}B^V$ , у ТФВ системах та оцінка можливих переваг цього матеріалу над традиційними. При цьому використано алгоритм, запропонований у [7]. Для порівняння за цією ж моделлю виконано такі ж самі розрахунки для антимоніду галію.

Максимальний ККД ТФВ перетворювача на основі матеріалу з відомим значенням ширини забороненої зони  $E_g$  визначається за формулою:

$$\eta = \frac{E_m J_\phi}{q E_c}, \quad (1)$$

де  $J_\phi$  – густина фотоструму,  $q$  – елементарний електричний заряд,  $E_m$  – енергія, що виділяється у навантаженні під час поглинання одного фотона.

$$E_m \approx q \left( U_{xx} - \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{qU_{xx}}{AkT} + 1 \right) - \frac{AkT}{q} \right), \quad (2)$$

$$U_{xx} \approx \frac{AkT}{q} \ln \left( \frac{J_\phi}{J_0} \right), \quad (3)$$

де  $U_{xx}$  – напруга холостого ходу,  $A$  – параметр якості ВАХ,  $k$  – стала Больцмана,  $T$  – температура випромінювання,  $J_0$  – нижня границя густини струму насичення.

Повну поверхневу густину випромінювання  $E_c$  та фотострум  $J_\phi$  визначають зі спектрального розподілу густини фотонів для абсолютно чорного тіла. Струм насичення  $J_0$  визначається за формулою:

$$J_0 = \frac{q(n^2 + 1)E_g^2 kT}{4\pi^2 \hbar^3 c^2} \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (4)$$

$n$  – оптичний показник заломлення матеріалу перетворювача.

Під час розрахунків ефективності перетворення випромінювання ми вважали, що фотони з  $h\nu < E_g$  не створюють внеску у фотопровідність. У випадку використання моделі ідеального фільтру такі фотони вважаються повернутими до випромінювача. Поглинання кожного фотона з енергією  $h\nu \geq E_g$  супроводжується народженням електрона провідності. Застосувавши закон Віна, можна визначити температуру випромінювання, яка відповідатиме ширині забороненої зони певного напівпровідникового матеріалу. Для фосфіду кадмію ця температура становить 1 282 К.

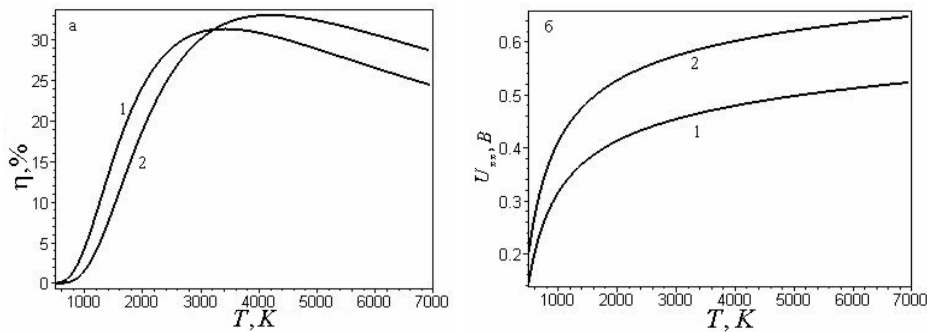


Рис. 1. Залежність ККД (а) і напруги холостого ходу (б) ТФВ перетворювача від температури випромінювання (1 –  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ , 2 –  $\text{GaSb}$ )

На рис. 1 подано залежності ідеального ККД і напруги холостого ходу від температури випромінювання для двох зазначених матеріалів. З наведених рисунків видно, що напруга холостого ходу в інтервалі досліджуваних температур (500–7 000 К) має вище значення для антимоніду галію, але ККД за температур до 3 000 К вищий у фосфіду кадмію. Для температури 1 282 К відношення ККД становить 1,93 на користь фосфіду кадмію. Також більшою виявляється максимальна потужність в еквівалентному навантаженні  $P_{\text{max}}$ . Під час розрахунків приймали, що температура перетворювача – 300 К і не змінюється у процесі його роботи,  $A = 0,8$ ,  $n(\text{Cd}_3\text{P}_2) = 4$ ,  $n(\text{GaSb}) = 3,79$ .

Під час тривалої роботи простежують підвищення температури матеріалу ТФВ перетворювача, що негативно відбивається на його вихідних характеристиках, насамперед ефективності перетворення. Тому важливо визначити внесок основних електрофізичних параметрів перетворювача у температурну залежність ефективності. Як свідчать розрахунки, величина напруги холостого ходу для фосфіду кадмію має більш значну температурну залежність. Підвищення

температури перетворювача призводить до зниження значень  $U_{xx}$ . ККД перетворювача у разі підвищення його температури знижується. Цю залежність можна бачити на рис. 2. Видно, що ККД ТФВ перетворювача на основі фосфіду кадмію має більші значення порівняно з антимонідом галію. Причому різниця поміж ККД для зазначених матеріалів зменшується у випадку підвищення температури перетворювача.

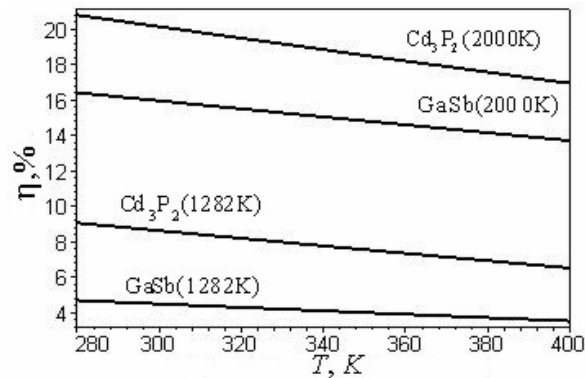


Рис. 2. Залежність ККД від температури перетворювача

Однак ККД для фосфіду кадмію має більш значну температурну залежність, що підтверджується ходом температурних коефіцієнтів  $\frac{d\eta}{\eta dT}$ . Результати розрахунків електрофізичних параметрів наведено у таблиці.

Таблиця

	$T_{\text{випр.}},$ К	$T_{\text{перетв.}},$ К	$P_{\text{max}},$ Вт/см <sup>2</sup>	$U_{xx},$ В	$\eta, \%$	$\frac{dU_{xx}}{U_{xx} dT}$ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$\frac{d\eta}{\eta dT}$ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$
Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	1 282	300	1,31	0,31	8,61	-15,16	-25,22
		350	1,15	0,29	7,54	-16,78	-27,98
		400	0,99	0,26	6,50	-18,68	-31,41
	2 000	300	18,18	0,36	20,14	-8,46	-16,23
		350	16,72	0,35	18,52	-9,14	-17,27
		400	15,29	0,33	16,94	-9,87	-18,46
GaSb	1 282	300	0,68	0,40	4,47	-14,00	-22,11
		350	0,60	0,38	3,98	-15,34	-24,27
		400	0,53	0,35	3,51	-16,89	-26,87
	2 000	300	14,40	0,46	15,95	-7,95	-14,34
		350	13,38	0,44	14,82	-8,53	-15,17
		400	12,37	0,43	13,70	-9,12	-16,11

Одержують фосфід кадмію завжди у вигляді  $n$ -типу [8]. Він показує близьке до щільно впакованого кубічне укладення аніонів. Однак атоми металу займають не всі тетраедричні порожнини, а лише  $\frac{3}{4}$  з них. Отож,  $\frac{1}{4}$  тетраедричних порожнин є вакантною і їх можна вважати вакансіями. Фосфід кадмію має дві поліморфні модифікації: високотемпературну неупорядковану відносно розташування вакансій кубічну  $\beta$ -фазу і впорядковану тетрагональну  $\alpha$ -фазу. Фазовий перехід  $\alpha \rightarrow \beta$  відбувається за температури  $\sim 1010$  К.

Проблема однорідного впорядкування вакансій у підрешітці металу має велике значення, оскільки деяке порушення порядку (як об'ємний дефект кристалів) впливає майже на усі властивості. Застосовуючи термодинамічний підхід, можна отримати рівняння для визначення рівноважних за такої безрозмірної температури  $\varphi$  значень параметру далекого порядку  $\theta$  [8]:

$$\frac{(x-\theta)(x^{-1}+\theta)}{1-\theta^2} = \exp\left(\frac{4\theta}{\varphi}\right), \quad (5)$$

де  $x = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ ,  $\gamma_1 = \frac{3}{4}$ ,  $\gamma_2 = \frac{1}{4}$  – відносна кількість атомів кожного сорту в решітці кристала.

Рівняння (5) має тривіальне рішення ( $\theta_1 = 0$ ) за будь-якої температури  $\varphi$ . За  $\varphi \leq \varphi_m = 2\sqrt{2} - 2$  з'являється корінь  $\theta_2 \in [1/3, 1]$ , а за температур  $\varphi \leq \varphi_c = \frac{3}{4}$  ще і корінь  $\theta_3 \in [0, -1/3]$ . Залежність  $\theta(\varphi)$  характеризується двома гілками – стабільною та метастабільною. Перехід безлад–лад у таких решітках може відбуватися двома шляхами: або у стабільний стан (якому відповідає корінь  $\theta_2$ ), або у метастабільний стан (корінь  $\theta_3$ ). Найімовірнішим є перехід першого роду за температури  $\varphi_m$  (яка для фосфиду кадмію становить  $1010$  К) зі стрибком параметра порядку  $\Delta\theta = +\frac{1}{3}$ .

Перехід другого роду (без стрибка параметра порядку) потребує відносно невеликого  $\left(\frac{\Delta\varphi}{\varphi_m} \approx 0,09467; \Delta\varphi = \varphi_m - \varphi_c\right)$  переохолодження. У разі отримання кристалів технікою осадження із парової фази за температур нижче  $\varphi_m$ , як це є на практиці, метастабільне упорядкування кристалів виглядає досить імовірним.

Нерівноважні кристали  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  із “замороженим” від температури росту параметром порядку повільно старітимуть. Цей процес пов'язаний із упорядкуванням таких кристалів за релаксації параметру порядку до рівноважного значення. Оскільки упорядкування призводить до зниження рівня Фермі, то старіння кристалів веде до підвищення концентрації дірок і зниження концентрації електронів. Теоретичні розрахунки [8] свідчать, що у наближенні повного безладу ( $\theta = 0$ ) концентрація електронів становить  $1,25 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а за повного упорядкування ( $\theta = 1$ )  $0,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Крім того, властивості кристалів  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  за сталої температури повільно змінюються у часі за рахунок поступового упорядкування. Тому під час експлуатації приладу потрібно вживати заходів щодо уникнення перегрівання напівпровідникового матеріалу.

Одержані теоретичні результати дають підставу зробити позитивний попередній висновок про можливість використання фосфиду кадмію як матеріалу для ТФВ перетворювачів в інтервалі порівняно невисоких ( $1000$ – $2500$  К)

температур випромінювання. Для практичної реалізації такого використання необхідно розробити технологію формування бар'єрної структури та визначитися з металом для її виготовлення.

1. Хвостиков В.П., Хвостикова О.А., Газарян П.Ю. и др. Термофотоэлектрические преобразователи теплового и концентрированного солнечного излучения // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. С. 988–993.
2. Bitnar B., Durisch W., Palfinger G., von Roth F. Practical thermophotovoltaic generators. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. С. 980–984.
3. Шутов С.В., Анпазов Э.С. Подбор оптимальных параметров материалов для термофотovoltaических преобразователей // Петербургский журнал электроники. 2002. № 2. С. 37–39.
4. Шутов С.В., Анпазов Э.С. О возможности применения нитрида индия в термофотovoltaике // Письма в журн. техн. физики. 2004. Т. 30. С. 7–11.
5. Green M., O'Brien P. The Synthesis of Cadmium Phosphide Nanoparticles Using Cadmium Diorganophosphide Precursors // J. Mater. Chem. 1999. Vol. 9. P. 243–247.
6. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы  $A^{III}B^V$ . М.: Наука, 1978.
7. Андреев В.М., Грихилес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989.
8. Радауцан С.И., Арушанов Э.К., Натенров А.Н., Чуйко Г.П. Арсенид и фосфид кадмия. Кишинев: Штиинца, 1976.

### PROSPECTS OF THE USING OF CADMIUM PHOSPHIDE ( $Cd_3P_2$ ) FOR TERMOPHOTOVOLTAIC CONVERTERS

S. Shutov, D. Stepanchikov, T. Gogoleva

*Kherson National Technical University,  
Department of general and applied physics, Laboratory of solid state theory,  
Berislavske shosse, 24, UA-73008 Kherson, Ukraine  
e-mail: step\_75@mail.ru*

For possibility use in thermophotovoltaic system a cadmium phosphide ( $Cd_3P_2$ ) has been investigated. The advantage of this material as compared with GaSb is described. Using a common thermodynamic approach applied for our investigations. The temperature functions of the basic electrical and physical parameters are calculated. The most favored temperature intervals for  $Cd_3P_2$  are found. Realized is the theoretical analysis of the long temperature influence to stability of physical properties of this material.

*Key words:* thermophotovoltaic systems, thermophotovoltaic reformers, cadmium phosphide.

Стаття надійшла до редколегії 26.05.2005  
Прийнята до друку 26.02.2007