

2332

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НПО «ФИЗИКА-СОЛНЦЕ» им. С.А.АЗИМОВА
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С.В.СТАРОДУБЦЕВА

На правах рукописи
УДК 621.315.592

МАМАДАЛИЕВА ЛОЛА КАМИЛДЖАНОВНА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО СОЗДАНИЮ МНОГОЦЕЛЕВЫХ
ФОТОТЕРМОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ
ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЁНОК ИЗ CdTe И
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ BiTeSb – BiTeSe

01.04.10 Физика полупроводников

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ташкент–2009

Работа выполнена в Ферганском политехническом институте
Министерства высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Касымахунова Анархан Мамасадыковна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Турсунов Мухамад Нишанович
доктор физико-математических наук,
профессор **Арипов Хайрулло Кабилович**

Ведущая организация: Ташкентский государственный технический
университет

Защита состоится "25.02" 2009 года в 11 часов на заседании
Специализированного совета Д 015.08.01 при Физико-техническом институте
НПО «Физика-Солнце» АН РУз по адресу: Узбекистан, 100084, Ташкент,
ул. Мавлянова, 2 б.
Тел: (8-10-99-871) -233-12-71 Факс: (8-10-99-871) -235-42-91
E-mail: karimov@uzsci.net

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физико-технического
института НПО «Физика-Солнце» АН РУз.

Автореферат разослан "21" января 2009 г.

Отзыв на автореферат заверенный печатью в двух экземплярах просим
отправить по выше указанному адресу на имя ученого секретаря
Специализированного совета

Ученый секретарь
Специализированного совета
д.ф.-м.н., профессор



Каримов А.В.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экономическое развитие любой страны определяется энергоресурсами и возрастающим потреблением электроэнергии. На современном этапе имеем последовательное истощение запасов углеводородного топлива и последующее за последние десять лет возрастание стоимости, например нефти, газа в несколько раз и загрязнение атмосферы, связанные с увеличением выброса отработанных газов. Одним из выходов из создавшегося этого положения является эффективное вовлечение в энергобаланс возобновляемых источников энергии, в частности, прямое преобразование солнечной энергии в электрическую. В [1,2] показано широкое использование полупроводниковых солнечных элементов, в которых достигнуты высокие значения коэффициента полезного действия (к.п.д.) до 25-30% в зависимости от базового материала. В настоящее время стоит проблема разработки эффективных и дешевых фотопреобразователей.

Для этой цели представляются интересными специальные комбинированные каскады преобразователей, например, фототермопреобразователей, в которых фотоэлектрический каскад преобразует в полезный сигнал световое излучение, а термоэлектрический – сопутствующие потери лучистой и тепловой энергии в фотоэлементе в электрическую энергию. При этом термоэлектродгенератор (ТЭГ) может выполнять дополнительную функцию, то есть охлаждения фотопреобразователя.

Особенно актуальным является использование в качестве материалов для фотоэлементов относительно дешевых пленок полупроводников, в которых усовершенствованием и оптимизацией технологических методов могут быть достигнуты высокие приборные характеристики. Кроме того, удешевление вырабатываемой электроэнергии может быть достигнуто при использовании концентраторов солнечного излучения. В этом случае, снижение вырабатываемой мощности за счет нагрева фотопреобразователя можно компенсировать дополнительной генерацией электроэнергии в термоэлектрическом каскаде или использовать ТЭГ, работающий за счет рассеянной энергии. Имеется также потребность в пленках генерирующих аномальные фотонапряжения (АФН) для автономно управляющих систем (оптотрансформаторы, навигационные устройства для солнечных электростанций, элементов памяти и т.п.). Достигнутые к настоящему времени технологические и конструкторские успехи в разработке фото- и термопреобразующих устройств создают предпосылки для изготовления современных фототермоэлектрических преобразователей на основе относительно дешевых полупроводниковых материалов, что является актуальной задачей.

Степень изученности проблемы. Технология получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов теллуридов висмута достаточно широко распространена. Так для изготовления поликристаллических рабочих веществ разработаны методы порошковой металлургии. Материалы, полученные таким путем используются для термоэлектрического охлаждения в области 120 – 300 К. Од-

нако, работы посвященные оптимизации параметров материалов для генерирования электрической энергии имеются в ограниченном количестве. Кроме того, исследования по совмещенным фототермоэлектрическим каскадам носят поисковый характер, связанных с использованием кристаллических фотоэлементов, например, на основе гомопереходов из монокристаллического кремния и совершенных гетеропереходов из $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка совмещения с ТЭГ фотоэлектрических модулей из дешевых пленочных и аморфных полупроводников и сенсорных датчиков на основе пленок CdTe , обладающих эффектом АФН.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Работа выполнена в Ферганском политехническом институте в рамках Госбюджетной НИР кафедр «Электроэнергетика» и «Электротехники, электромеханики и электротехнологии».

Цель исследования – разработка и создание фототермоэлектрических структур на основе тонкопленочных фотоэлементов, а также фоточувствительных структур и ТЭГ для рабочего диапазона температур 300 - 500К, работающих при автономном энергопитании.

Задачи исследования заключались в следующем:

- разработка модели фототермопреобразователя с тонкопленочным фоточувствительным элементом;
- выбор типа фотоэлемента;
- создание на базе массивных материалов из твердых растворов теллурида висмута ТЭГ и определение способов их коммутации с фотоэлементами;
- конструирование совмещенных фототермопреобразователей, установление их технических характеристик (величина выходного сигнала, спектральные и температурные зависимости и др.) и условий эксплуатации.

Объект и предмет исследования. Пленки CdTe , генерирующие аномальные фотонапряжения, пленочные солнечные элементы и термоэлектрогенераторы на основе твердых растворов Bi_2Te_3 .

Методы исследований. Структурный анализ, изучение вольтамперных, температурных и спектральных характеристик, измерение термо-ЭДС, электро- и теплопроводности и эффект Холла.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Технологические и конструкторские разработки по созданию относительно дешевых фототермоэлектрических преобразователей солнечного излучения на базе тонкопленочных полупроводниковых структур, совмещенных с ТЭГ на основе твердых растворов теллурида висмута.
2. Технология синтеза методом холодно-горячего прессования легированных основ в системах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ и создания полуэлементов для

ТЭГ, способных эффективно преобразовывать солнечную энергию, рассеянную фотоэлементами, в интервале температур 350-450 К.

3. Результаты исследования последовательно – параллельно соединенных структур из пленок $\text{CdTe} <\text{Ag}>$, обладающих эффектом АФН, которые могут иметь значительный выходной сигнал и по току и по напряжению в интервале температур 300 – 400 К.

4. Результаты исследования первичных датчиков освещенности с источником света на основе пленок CdTe , работающие в автономном энергетическом режиме при температурах 300– 450 К.

Научная новизна:

1. Разработана технология изготовления n – и p – ветвей ТЭГ на основе $\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_x\text{Se}_x$ и $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ путем легирования при сплавлении и создания мелкодисперсного порошка, путем холодно-горячего прессования и отжига, в которых достигаются высокие термоэлектрические характеристики полуэлементов в области температур эксплуатации 400 - 450К.

2. Проведен сравнительный анализ формирования структуры пленок CdTe , как базового материала для создания фотоэлементов и датчиков, генерирующих АФН, полученных на различных аморфных подложках термовакуумным и газохимическим методами. Выявлены оптимальные режимы термовакуумного синтеза пленок $\text{CdTe} <\text{Ag}>$, генерирующих АФН 5-100В в интервале температур 300-450 К, востребованном при эксплуатации пленок в поле сильной солнечной радиации.

3. Определены эксплуатационные характеристики тонкопленочных фотоэлементов (величина выходного сигнала, спектральные и температурные зависимости и др.), а также ТЭГ (выходная мощность и к.п.д.) в интервале температур 300-450К.

4. Разработана технология сборки тонкопленочных фотоэлементов на основе CdTe и ТЭГ на основе твердых растворов Bi_2Te_3 в единую фототермоэлектрическую систему. Показана возможность создания высокоэффективных фотопреобразователей в системе «фото - термо» на основе пленок CdTe , генерирующих АФН, и ТЭГ.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Результаты проведенных исследований направлены на разработку эффективных и дешевых возобновляемых источников энергии. В работе рассмотрен весь цикл технологических и конструкторских операций, позволяющий приступить к выпуску опытных образцов фототермоэлектрических преобразователей. В диссертации содержатся практические рекомендации по увеличению эффективности, как фотоэлементов, так и ТЭГ в интервале температур 300 - 450 К. В работе показаны новые возможности создания фотоэлектрических приборов с привлечением эффекта АФН в пленках CdTe , способных автономно работать при совмещении с ТЭГ.

Реализация результатов:

1. Разработан способ конструирования фототермопреобразователя излучения (патент Республики Узбекистан «Фототермопреобразователь излучения» № IAP 03364. 25.04.2007).

2. Внедрена разработанная на основе настоящей исследовательской работы термоэлектрическая батарея для энергоснабжения аварийного освещения на тепло-трассах Ферганской долины.

3. Стендовые установки фототермопреобразователей на основе фоточувствительных пленок CdTe и термоэлектрических материалов BiTeSb – BiTeSe внедрены в учебный процесс на энергетическом факультете Ферганского политехнического института.

Достоверность и обоснованность полученных результатов основывается на использовании современных методик измерений и стандартных приборов, научным обоснованием результатов и выводов, не противоречащих современным представлениям физики полупроводников, а также строгим контролем погрешностей, которые составляли 7-12% при экспериментальных измерениях.

Личный вклад диссертанта. Приведенные в диссертации экспериментальные результаты получены лично автором. Постановка задачи, исследования и научное обобщение результатов и выводы сформулированы автором совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и республиканских конференциях: «Нетрадиционные методы техники и технологии» (Фергана, 1997г); на Второй международной промышленной конференции - выставке «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (Киев, Украина, 2002г); на XVII и XIX международных научно-технических конференциях по фотоэлектронике и приборам ночного видения (Москва, 2002г; 2006г); на международной конференции посвященной 90-летию С.А.Азимова «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» (Ташкент, 2004г); на республиканской научно-технической конференции «Оптические, акустические и радиоволновые методы, средства контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» (Фергана, 2006г); на международной конференции по фотоэлектрическим и оптическим явлениям в полупроводниковых структурах (Фергана, 2006г); на республиканской научно – практической конференции «Проблемы альтернативной энергетики и энергосбережения» (Наманган, 2007г.); The 9th International Conference on Electronics, Information and Communication, June 24-27, 2008. Tashkent, Uzbekistan.

Опубликованность результатов. По материалам диссертации опубликовано 16 научных работ, из них 7 статей и 8 тезисов, а так же 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы: Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, основных выводов и списка цитированной литературы. Объем работы составляет 114 страниц машинописного текста, 32 рисунка, 9 таблиц.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены цели и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации рассмотрено современное состояние изученности полупроводниковых термопреобразователей и фоточувствительных пленочных структур, сформулированы задачи исследования.

Во второй главе диссертации анализируются технологические аспекты создания термоэлектрической части фототермопреобразующих устройств.

С учетом существенного нагрева преобразователей солнечного излучения при эксплуатации, особенно при использовании концентрированного излучения, необходимо разрабатывать материалы, эффективно преобразующие тепловую энергию в диапазоне 300-600 К. Для этого интервала температур наиболее подходящими материалами являются Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 , и твердые растворы на их основе. Основным фактором, определяющим использование этих веществ в области максимальных температур, до которых нагреваются преобразователи при эксплуатации, является концентрация носителей заряда. При увеличении температуры эксплуатации исходная концентрация носителей в материале должна возрастать. Дело в том, что при нагревании термоэлектрическая эффективность материала Z резко снижается за счет влияния генерируемых теплом носителей противоположного знака на явления переноса. Поэтому для $T > 400$ К вещество необходимо специально легировать для обеспечения исходной концентрации носителей $n, p \geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (при $T = 300$ К), по возможности сохраняя высокую термоэлектрическую эффективность.

Для получения основы рабочих веществ n – и p – типа использовался метод сплавления исходных компонентов под давлением аргона ~ 4 атм в кварцевом тигле с затвором, который применяется для ограничения технологического объема собственным объемом сплавления вещества. При получении основы n - типа сплавляемая шихта представляет собой смесь компонентов в весовом соотношении точно соответствующая составу 80 % Bi_2Te_3 – 20 % BiSe_3 . В шихту добавляется 0,12 вес. % Se и 0,04 вес. % NH_4I . Шихта основы p -типа соответствует составу 25 % Bi_2Te_3 – 75% Sb_2Te_3 . Легирование основы осуществляется добавлением в сплавляемое вещество свинца в количестве 0,05-0,12 вес. %. Основные параметры рабо-

чих веществ после сплавления и гомогенизирующей термообработки сведены в таблицу 1. Параметры соответствуют температуре 300 К.

Таблица 1

Экспериментальные данные рабочих веществ после сплавления и термообработки

Состав	$n \cdot 10^{19}, \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\alpha, \text{мкВ} / \text{К}$	$\rho, 10^3 \text{Вт} / \text{см} \cdot \text{К}$	$Z, 10^{-3} \text{К}^{-1}$
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6} < \text{Se}, \text{NH}_4\text{I} >$	0,9 - 1,1	950 ± 30	160 ± 5	14 - 15	$1,7 \pm 0,2$
$\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75}\text{Te}_3 < \text{Pb} >$	1,5 - 2,0	1750 ± 250	160 ± 15	15 - 16	$2,8 \pm 0,2$

Исследование температурных зависимостей параметров образцов приведенных в таблице 1 в интервале 300–500 К показало, что оптимальные значения термоэлектрической добротности ZT синтезированных материалов соответствуют температурам 370–420 К. Таким образом, использованная в работе технология способствует решению поставленной задачи – сдвиг эксплуатационных температур в более высокую область.

Непосредственное использование синтезированных различными способами рабочих материалов в качестве активных ветвей термоэлементов не всегда возможно. Литье при соблюдении условий направленной кристаллизации должно сообщать синтезируемым материалам более высокую эффективность. Однако здесь из-за ликвидационной неоднородности получается большой разброс в параметрах от точки к точке и от образца к образцу. Кроме того, механические свойства литых материалов не всегда удовлетворительны за счет их расслоения по плоскостям спайности, что особенно проявляется при резке и шлифовании рабочего вещества, которые приводят к существенному расходу материала.

Для непосредственного получения ветвей термоэлементов используются хорошо разработанные к настоящему времени технологические приемы, которые позволяют получать однородные, монолитные бездефектные образцы. Однородные в микроскопическом смысле образцы можно изготавливать методами порошковой металлургии. При этом и механические свойства вещества гораздо превосходят параметры кристаллов (прочность, стойкость к разрушению).

Наиболее дешевым и эффективным способом получения рабочего вещества из твердых растворов на основе Bi_2Te_3 для ТЭГ является холодно-горячее прессование с последующей термообработкой. Основа, полученная сплавлением, измельчалась до фракции размерами 130 – 500 мкм и спрессовывалась при $T = 300\text{К}$ под давлением 5700 кГ/см^2 ; образовавшийся материал нагревался до 360°C и вновь спрессовывался под давлением 4600 кГ/см^2 . После прессования вещество подвергалось термообработке в нейтральной среде при температуре 390°C в течении 17 часов. Такие технологические режимы обработки способствуют образованию анизотропных термоэлектрических материалов, в которых в одном из направлении термоэлектрическая эффективность приближается к эффективности в монокри-

сталлах. В таком веществе $Z = (2,6 - 3,0) \cdot 10^{-3} \text{К}^{-1}$ для p - типа и $Z = (1,8 - 2,2) \cdot 10^{-3} \text{К}^{-1}$ для n - типа и они оптимизированы для рабочего диапазона 350 - 450 К.

За один технологический процесс длительностью от 48 до 72 часов можно синтезировать 0,3-5,0 кг рабочего вещества, готового для применения в ветвях термогенераторов.

Третья глава посвящена исследованию фотоэлектрических устройств для фототермопреобразователей солнечного излучения. Выбор фотоэлемента для комбинированных фототермопреобразующих устройств в первую очередь зависит от конструкционных особенностей совмещенной установки. Максимально достигаемая эффективность в солнечных элементах на основе различных материалов делает важным при таком выборе не столько сам материал, сколько технологичность изготовления элементов, стабильность их свойств, достаточный ресурс при падении мощности с температурой, стойкость к внешнему воздействию и экономичность.

Комплексы типа «фото - термо» при преобразовании лучистой энергии в электрический сигнал должны вырабатывать не только полезный сигнал, но и отбирать для преобразования лучистой энергии в электрическую в ТЭГ как можно большую часть подающего излучения. Потери солнечной энергии в фотоэлектропреобразующих структурах происходят за счет;

- потери энергии при $h\nu > \Delta E_g$ – передача разницы энергии горячих носителей заряда (термализация энергии $h\nu - \Delta E_g$) кристаллической решетке;
- потери энергии при $h\nu < \Delta E_g$ – прохождение через фотоэлемент фотонов низкой энергии, не сопровождающееся генерацией электронно-дырочных пар.

Так как в качестве системы «фото - термо» выбрана пара АФН – пленка – ТЭГ, нами проанализированы закономерности возникновения эффекта АФН в поликристаллических пленках CdTe . Для изучения температурных, люкс - вольтовых и других характеристик разработана специальная схема измерения параметров АФН – пленок и собрана экспериментальная установка, позволяющая проводить измерения в широком диапазоне температур.

Пленки, обладающие АФН, имеют низкую электропроводность. Это предъявляет определенные требования к методике измерения их параметров. При измерении фотонапряжения в высокоомных полупроводниковых пленках основное требование, предъявляемое к вольтметру, – это большое входное сопротивление. Поскольку токи, возникающие в пленках при наблюдении АФН очень малы ($\sim 10^{-10} \text{А}$), для измерения АФН использовались электростатические вольтметры С-95 и С-50, имеющие бесконечное входное сопротивление. Диапазоны измерения - 0 - 30В, 0 - 150В и 0 - 1000 В. Проведены структурные исследования пленок, полученных по различным технологиям. На основании сравнения структуры пленок CdTe , полученных на аморфные подложки термовакuumным и газохимическим методами, сделан следующий вывод: на аморфных подложках, независимо от способа получения, растут поликристаллические пленки, непрерывные в направлении молекулярного

пучка (столбчатый рост). На стеклянных подложках, нагретых до 300°C, размер кристаллитов от 0,1 до 1,0 мкм (термовакuumная технология). На подложках из ситалла при газохимической технологии размеры кристаллитов могут достигать 10 мкм, а на подложках из молибдена 150 мкм. Такие исследования позволили выявить ряд важных рекомендаций для практического использования. Например, с точки зрения достижения высокой эффективности в солнечных элементах, создаваемых на основе пленок CdTe, предпочтительнее использовать металлические подложки.

Исследованием ВАХ пленок, полученных различными способами, изучено отношение продольного и поперечного сопротивлений пленок CdTe и установлено, что анизотропия проводимости вдоль и поперек пленки может быть в пределах от 10^5 до 10^8 . Геометрический фактор может давать вклад от $5 \cdot 10^4$ до 10^7 . Дополнительный вклад в анизотропию дают межзеренные потенциальные барьеры, прозрачность которых также анизотропна. Технология получения пленок, обладающих эффектом АФН основана на термическом испарении CdTe в вакууме. При этом в качестве испаряемой шихты может служить как соединение CdTe, так и его отдельные компоненты. Технологические режимы получения зависят от большого числа параметров, таких как температура испарителя и подложки, угла напыления, материала подложки, состава и давления остаточных газов в вакуумной камере, способа нагревания напыляемой шихты, условий термической обработки пленок после напыления. Естественно свойствами пленок можно управлять методами легирования. Разработка технологии получения пленок, обладающих АФН, требует проведения определенного количества пробных напылений при последовательном варьировании нескольких технологических параметров, их сочетаний и нахождения параметров, обеспечивающих ожидаемый эффект с целью его практического применения.

Поэтому изучены технологические особенности синтеза пленок CdTe <Ag>, обладающих эффектом АФН. Приведены оптимальные режимы получения пленок для последующего использования в фотопреобразующих приборах. Оказалось, что наилучшими свойствами обладают пленки, легированные непосредственно в процессе термовакuumного осаждения CdTe путем подпыления в течение определенного времени 0,2-0,45 вес. % Ag от веса навески CdTe. Отжиг, полученной таким способом пленки, в вакууме при температуре 300-350°C в течении 0,5-1 часа, дает равномерное распределение примеси по всему объему конденсата.

Пленки CdTe<Ag> в основном поглощают фотоны с энергией $h\nu \geq \Delta E_g$. Время нарастания $V_{\text{АФН}}$ и его амплитуда зависят от освещенности (мощности падающего излучения). При комнатной температуре в пленках генерируются напряжения до 100 В, которые монотонно уменьшаются с ростом температуры, но зависят от мощности падающего излучения.

Получение АФН пленок на стеклянные подложки позволяет эффективно коммутировать их на ТЭГ.

В четвертой главе изучены конструктивные особенности фототермоэлектрических преобразователей, способы их изготовления и эксплуатационные характеристики. Для совмещения солнечных модулей и ТЭГ в единую фототермоэлектрическую структуру применен метод разделения нагрузок фото- и термопреобразователей, как наиболее приемлемый способ достижения оптимальных эксплуатационных характеристик, так как обычно токовые и вольтовые характеристики фотоэлементов и ТЭГ могут быть существенно рассогласованными.

Разработан и детально описан полный цикл изготовления ТЭГ. Термоэлектрические преобразователи изготавливаются поэтапно. Первый этап включает в себя изготовление термобатареи (резка вещества, травление, изготовление коммутационных пластин, пайка и сборка), приложение 1.

Резка вещества на полуэлементы – ветви производится на установке искровой резки. (После резки термоэлементы имели размеры $4 \times 4 \times 14 \text{ мм}^3$). Затем полуэлементы подвергаются электролитическому травлению.

Следующая операция при сборке термоэлементов – коммутация полуэлементов *n* - и *p* - типов между собой. Свойства собранного термоэлемента в значительной мере зависят от типа коммутирующего материала, так как вещество коммутатора не должно диффундировать в полуэлементы. С этой точки зрения оптимальные свойства для горячих концов полуэлементов показали железные пластины. Коммутационные пластины для холодных концов изготавливаются из никеля. Разработана специальная технология сборки ТЭГ, позволяющая отбирать энергию, рассеянную фотоэлектрическим модулем, и эффективно коммутировать составные части фототермопреобразователя. Схематически собранный ТЭГ показан на рис. 1. Из него также следуют особенности и последовательность технологических операций. Для исследования эксплуатационных характеристик солнечных элементов использовались готовые опытные образцы солнечных батарей на основе $\alpha - \text{Si} : \text{H}$ с максимальным к.п.д. 9-12 %. Измерения проводились по стандартным методикам, используемым для исследования фотогенерирующих структур. Семейство нагрузочных ВАХ и зависимости $W(U)$ тонкопленочных фотоэлементов на основе $\alpha - \text{Si} : \text{H}$ при различных температурах представлены на рис.2. Солнечные элементы помещались на нагревательное устройство, позволяющее плавно менять его температуру. Температура измерялась с помощью медных термометров сопротивления. Мощность падающего излучения поддерживалось на уровне 40 мВт/см^2 , площадь поверхности элементов была $1,2 \text{ см}^2$. К.п.д. элемента при $T = 300 \text{ К}$ $\eta \approx 7,5 \%$. Он снижается до 6 % при $T = 350 \text{ К}$ и 4,5 % при $T = 420 \text{ К}$.

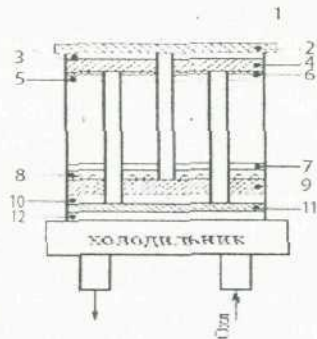


Рис.1. ТЭГ в системе «фото-термо», установленная на холодильник (боковой разрез). 1-припой из CdSn ($T_{пл} = 176^{\circ}\text{C}$); 2-верхняя керамика (BeO); 3-припой Sn ($T_{пл} = 232^{\circ}\text{C}$); 4-верхняя коммутационная пластинка (Fe); 5-припой BiSb; 6-припой SnTeSb ($T_{пл} = 577^{\circ}\text{C}$); 7-припой BiSb; 8-припой BiSnSb ($T_{пл} = 140^{\circ}\text{C}$); 9-нижняя коммутационная пластинка (Ni); 10-припой Sn; 11-нижняя керамика BeO; 12-сплав «Ньютона» ($T_{пл} = 103^{\circ}\text{C}$).

Снижение к.п.д. (рабочей мощности) связано со значительным падением рабочего напряжения, из-за нагрева фотоэлемента солнечным излучением. Температурный коэффициент напряжения холостого хода для аморфного кремния отрицательный и может достигать $0,3 - 0,4 \text{ \% / K}$; коэффициент тока холостого хода – положительный и составляет $0,07 - 0,08 \text{ \% / K}$. Согласно данным рис.2. при нагреве фотоэлемента происходит существенное уменьшение выходной мощности. Именно по этой причине предлагается компенсировать потерю мощности дополнительным генерированием мощности в ТЭГ.

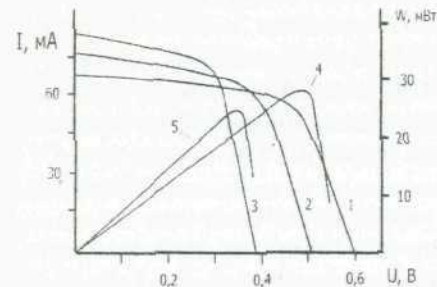


Рис.2. Нагрузочные ВАХ (1,2,3) и выходная мощность (4,5) фотоэлемента на основе аморфного кремния при $T, \text{K}: 300 (1, 4); 350 (2); 400 (3, 5)$.

Обычно солнечные элементы собираются в модуль, ограниченный стеклянными пластинами. При коммутации солнечных модулей с термоэлементами стекло, служащее нижней, ограничивающей модуль с тыльной стороны пластиной, может быть заменено теплопроводящей керамической пластиной (например, BeO). Тогда коммутация солнечного модуля и ТЭГ существенно упрощается. Если свободная поверхность керамической пластины облужена оловом, то спайка может быть осуществлена путем нагрева коммутируемых поверхностей модуля и ТЭГ использованием эффекта Пельтье в ТЭГ. Действительно, при пропускании тока в несколько ампер через ветви ТЭГ, горячий конец нагревается до температуры более 232°C и

осуществляется оптимальная спайка нижней пластины модуля и верхней пластины ТЭГ.

Учитывая достаточно заметный уровень нагрева солнечного модуля, токовыводящие контакты к нему рекомендуется выполнять из медной проволоки, изолированной термостойким материалом, например, тефлоном. Если сборка фототермопреобразователя производится не из отдельных фотопреобразующих и термопреобразующих элементов, а в едином технологическом цикле, выгодным с конструктивной точки зрения является совмещение тыльной стороны ТЭГ в единую керамическую пластину.

Для этого вначале собирается солнечный модуль с тыльной пластиной, например, из BeO, а эта пластина припаивается к коммутирующей пластине ТЭГ из железа.

Термоэлементы имели следующие геометрические параметры: высота 14 мм, площадь сечения – $2 \cdot 0,16 \text{ мм}^2$. Вещества, из которого были изготовлены термоэлементы (до их сборки в единую термобатарею) имели следующие термоэлектрические параметры (при 300 К): для p – типа $\alpha = 160 \text{ мкВ / K}$, $\sigma = 1500 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 15 \text{ мВт / K} \cdot \text{см}$; для n – типа $\alpha = 180 \text{ мкВ / K}$, $\sigma = 1000 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, $\alpha = 16 \text{ мВт / K} \cdot \text{см}$.

Макеты для натурных испытаний и изучения эксплуатационных характеристик фототермоэлектрических преобразующих устройств создавались на основе фотобатарей и термобатарей входящих в состав испытываемой конструкции, сформированных из четырех параллельно соединенных фотоэлементов из аморфного кремния, заключенных между стеклянной и керамической пластинами. Размер каждого элемента равнялась $1,2 \text{ см}^2$. А термобатарея состояла из восьми последовательно соединенных термоэлементов (приложение 2 и 3). ВАХ фотоэлектрического модуля и ТЭГ, входящих в рассматриваемую фототермопреобразующую систему приведены в табл.2 и 3.

Таблица 2
Экспериментальные данные нагрузочной характеристики солнечного модуля

U, мВ	280	320	400	460	480	490	495	500	510	520	535
I, А	1,32	1,29	1,25	1,22	1,19	1,18	1,17	1,10	0,9	0,6	0
W, мВт	370	445	500	560	570	570	580	550	460	310	0

Максимальная мощность солнечного модуля $W = (585 \pm 5) \text{ мВт}$ генерируется при $U = (490 \pm 5) \text{ мВ}$ и $I = (1,18 \pm 2) \text{ А}$. Максимальная мощность ТЭГ $W = (190 \pm 5) \text{ мВт}$ генерируется при $U = (240 \pm 10) \text{ мВ}$ и $I = (0,80 \pm 2) \text{ А}$. Учитывая, что падающее излучение имело мощность $W_{\text{пол}} = 5,2 \text{ Вт}$ (с учетом рассеяния $\sim 20 \text{ \%}$), максимальный к.п.д. солнечного модуля $\eta_{\text{см}} \approx 11,3 \text{ \%}$. Так как рассеянная

солнечным модулем мощность $W_{\text{рас}} = W_{\text{пад}} (1 - \eta_{\text{см}}) \approx 4,6$ Вт, максимальный к.п.д. ТЭГ $\eta_{\text{тн}} \approx 4,2$ %.

Таблица 3

Экспериментальные данные нагрузочной характеристики ТЭГ

U, мВ	140	180	210	230	240	260	275	290	300
I, А	1,14	0,95	0,86	0,83	0,81	0,73	0,65	0,59	0,55
W, мВт	160	170	180	190	195	190	180	170	165

В совмещенных фотоэлектрических модулях из аморфного кремния и ТЭГ исследованы ВАХ модуля и ТЭГ и определены режимы генерирования оптимальных мощностей в составных частях и в фототермопреобразователе в целом. Для таких устройств определены температурные зависимости к.п.д. составных частей и преобразователя. Показано, что в интервале температур 300-450 К к.п.д. фототермопреобразователя практически не зависит от температуры за счет самокомпенсации потерь мощности с температурой в солнечном модуле вследствие увеличения мощности, вырабатываемой ТЭГ при увеличении разности температур между концами термоэлементов. На рис.3 показаны температурные зависимости к.п.д. фото-модуля, ТЭГ и совмещенной структуры.

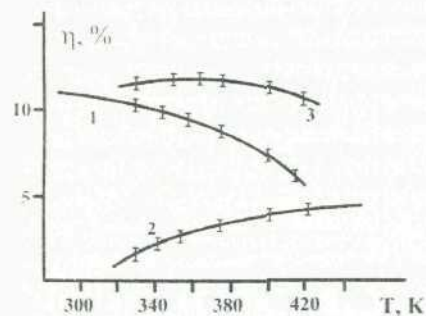


Рис.3. Температурные зависимости к.п.д. солнечного модуля (1), ТЭГ (2) и фототермопреобразователя (3). Температура холодильника 295 К. Вертикальные отрезки на кривых — разброс экспериментальных данных.

Для исследования эксплуатационных характеристик термобатарей, в которых нагрев горячего спая осуществляется при помощи концентрированного излучения собрана специальная экспериментальная установка. В ней предусмотрено нагрев горячего спая термоэлементов до температур ~ 550 К и охлаждение до температур ~ 150 К. В диссертации представлена принципиальная схема такой установки. Впервые разработан способ изготовления фотопреобразующих устройств в системе «фото-термо». Фоточувствительный элемент на базе пленок, обладающих эффектом АФН, создается каскадированием пленок в последовательно-параллельные структуры, с целью увеличения выходной электрической мощности элемента. Тер-

моэлектрические устройства выполняют либо функцию автономного источника питания измерительного или управляющего прибора, либо служат системой охлаждения фотопреобразователя.

Предлагается использовать систему «фото-термо» с матричными элементами из пленок, обладающих АФН, например из пленок $\text{CdTe} < \text{Ag} >$, в качестве индикатора чистоты атмосферы в метеорологических исследованиях, датчика освещенности или элемента слежения за Солнцем.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Технология получения термогенераторного рабочего вещества методом сплавления под давлением инертного газа заключается в следующем: систему Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 легируют избытком Se в количестве 0,12 вес. % и аммонием йодистым в количестве 0,04 вес. %, а систему Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 избытком Pb в количестве 0,05 - 0,12 вес. % от количества сплавляемого вещества.

В Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 избыток Se оптимизирует термоэлектрическую добротность, а NH_4I задает концентрацию электронов для расширения рабочего диапазона температур. Аналогичную роль в Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 выполняет свинец.

В технологическом режиме давление инертного газа (аргона) ~ 4 атм; сплавление идет при температуре $(750 \pm 10)^\circ\text{C}$ в течении 30 мин. После чего, основа отжигается в течении 10 час. при $T = 350 - 400^\circ\text{C}$.

2. В результате холодно-горячего прессования можно получить термоэлектрические материалы n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x < \text{Se}, \text{NH}_4\text{I} >$ с $Z = (1,8-2,2) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и p - $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3 < \text{Pb} >$ с $Z = (2,6-3,0) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для эффективного использования в ветвях ТЭГ в интервале температур 300-500 К.

3. Установлены оптимальные режимы получения пленок $\text{CdTe} < \text{Ag} >$, обладающих эффектом АФН, для использования в фотопреобразующих приборах в системе «фото-термо». Показано, что наилучшими свойствами обладают пленки, легированные непосредственно в процессе термовакuumного осаждения CdTe путем подпыления в течении определенного времени Ag. Отжиг, полученной таким способом пленки, в вакууме дает равномерное распределение примеси по всему объему конденсата. Изучена фоточувствительность пленок в зависимости от мощности падающего излучения и температуры.

4. Показано, что необходимо разделять нагрузки фото- и термопреобразователей, что позволяет отбирать энергию, рассеянную фотоэлектрическим модулем, и эффективно коммутировать составные части фототермопреобразователя.

5. В совмещенных модулях из аморфного кремния и ТЭГ из твердых растворов на основе Bi_2Te_3 исследованы ВАХ модуля и ТЭГ и определены режимы генерирования оптимальных мощностей в составных частях и в фототермопреобразователе.

Для фототермопреобразователя с модулем из аморфного кремния и ТЭГ из твердых растворов теллурида висмута определены температурные зависимости к.п.д. составных частей и преобразователя в целом. Показано, что в интервале температур 300-450К к.п.д. фототермопреобразователя практически не зависит от температуры за счет самокомпенсации потерь мощности с температурой в солнечном модуле увеличением мощности, вырабатываемой ТЭГ, за счет роста разности температур между концами термоэлементов.

6. Разработаны фотопреобразующие устройства, с которых чувствительный элемент создается каскадированием пленок с АФН в последовательно-параллельные структуры, с целью увеличения выходной электрической мощности элемента.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ж.И. Алферов, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики. //ФТП 2004, т. 38, вып. 8. С. 937-947.
2. M.E. Green, K. Emery, D.L. King, S.Igary, W.Warta. Progr. Photovolt.: //Res.Appl., 10, 355, 2002

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

В журналах:

1. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К. Методика электрических измерений фототерма с раздельной нагрузкой // Научно-технический журнал Ферганского политехнического института, Фергана, 1997.- №1. – С. 72-75.
2. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К. Расчет фототермоэлемента с общим током // Научный вестник Ферганского Государственного Университета, Фергана, 1997.- №3, 4.- С. 71-76.
3. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К., Халилов Д.А. Исследование выходных оптических и тепловых параметров АФН - термопреобразователя с учетом явления переноса в газовой среде // Гелиотехника, Ташкент, 2003.- №4. - С.27-31.
4. Рахимов Н., Мамадалиева Л.К. Приемники оптического излучения на основе АФН-пленок // Изв.вузов. Приборостроение, Новосибирск, 2004.- №8. – С.53-56.
5. Абдуллаев Э.Т., Атакулов Ш.Б., Мамадалиева Л.К., Набиев М.Б., Саидахмедов А.У., Усмонов Я.У. Оптимизация параметров n - ветвей термопреобразователей солнечного излучения. // Гелиотехника, Ташкент, 2008. №1.- С.76-82.

Патент:

6. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К. Фототермопреобразователь излучения // Государственное патентное ведомство Республики Узбекистан г.Ташкент, № IAP 20050131/13.04.2005.

В трудах и сборниках тезисов докладов международных конференций:

7. Касымахунова А.М., Каримов А.А., Жабборов Т.К., Мамадалиева Л.К. Фото-термоэлектрический преобразователь нестационарного освещения // XVII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения: Тез.докл. - . Москва, 2002.- С. 106.
8. Камолов А.А., Касымахунова А.М., Рахимов Н.Р., Мамадалиева Л.К.. Полупроводниковая фототермобатарея с двухкаскадным фотопреобразователем // XVII Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения: Тез.докл. - . Москва, 2002 – С. 20.
9. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К., Усмонов Ш.Ю. Автономное зарядное устройство аккумуляторных батарей // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях: Матер. Второй Промышленной международной научно-технической конференции. Киев, 2002. -С. 90.
10. Мамадалиева Л.К. Кўп максатли “АФН-термо” асбобини яратиб имкониятларини афзалликларини // Оптические, акустические и радиоволновые методы, средства контроля природной среды, веществ, материалов и изделий: Матер. Респ. научно-техн. конф. Фергана, 2006. – С. 79.
11. Абдуллаев Э.Т., Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К., Насретдинова Ф.Н., Олимов Ш.А.. Исследование возможности создания конструкции пленочных «АФН-термо» с общей подложкой // XIX Межд. научно-техн.конф. по фотоэлектронике и приборам ночного видения: Тез.докл. Москва, 2006. - С. 85.
12. Касымахунова А.М., Абдуллаев Э.Т., Мамадалиева Л.К., Насретдинова Ф.Н., Олимов Ш.А. и Холиддинов И.Х.. Конструкция экспериментальной установки для исследования энергетических параметров АФН-термо и фототермопреобразователей // Межд. конф. по фотоэлектрическим и оптическим явлениям в полупроводниковых структурах: Тез.докл. Фергана, 2006. -С 101-102.
13. Sh.B.Atakulov, E.T.Abdullayev, A.M.Kasimaxunova, L.K.Mamadaliyeva et.al. Optimization of performance in intersective photothermoelectrical converters of solar energi until 500 K temperatures // Proc.of The 9th International Conference on Electronics, Information and Communication, June 24-27, 2008. Tashkent, Uzbekistan. P.396-399.
14. Sh.B.Atakulov, E.T.Abdullayev, K.N.Abdurakhmonova, A.Abdukadirov, T.S.Berdiyev, L.K.Mamadaliyeva et.al. Physical principles of optimization of polycrystalline semiconductors and ceramics parameters // Proc.of The 9th Interna-

tional Conference on Electronics, Information and Communication, June 24-27, 2008. Tashkent, Uzbekistan. P.1119-1121.

15. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К., Абдуллаев Э.Т. Технология изготовления датчика – источника // Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности: Сб. научн. трудов / Под ред. А.П.Кудинова и Г.Г.Матвиенко. – Санкт-Петербург: изд. Полит.университета, 2007. – Т.9. – С.152-153.
16. Касымахунова А.М., Мамадалиева Л.К., Набиев Ж.Н. Разработка конструкции «АФН-термо» с пленочными термобатареями // «Фундаментальные и прикладные вопросы физики»: Труды конф., посвященной 60-летию Академии наук Республики Узбекистан. Ташкент, 2003. – С. 379-380.

РЕЗЮМЕ

диссертации Мамадалиевой Лолы Камилджановны на тему: «Исследование по созданию многоцелевых фототермопреобразователей на основе фоточувствительных плёнок из CdTe и термоэлектрических материалов BiTeSb – BiTeSe», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 01.04.10 – «Физика полупроводников».

Ключевые слова: фототермопреобразователь, термоэлектродгенератор, термоэлектрическая эффективность (добротность), коэффициент полезного действия, основа, полужелезистый, выходная мощность, нагрузочная вольтамперная характеристика, аномальное фотонапряжение, коммутационная пластина, совмещенная структура, самокомпенсация.

Объекты исследования: пленки CdTe, генерирующие аномальные фотонапряжения, пленочные солнечные элементы и термоэлектродгенераторы на основе твердых растворов Bi_2Te_3 .

Цель работы: разработка и создание фототермоэлектрических структур на основе тонкопленочных фотоэлементов, а также фоточувствительных структур и ТЭГ для рабочего диапазона температур 300 - 500K, работающих при автономном энергопитании.

Методы исследования: сплавление в инертной среде, термовакуумное испарение, газохимический синтез, термообработка, структурный анализ, изучение вольтамперных, температурных и спектральных характеристик, измерение термо-ЭДС, электро-и теплопроводности и эффекта Холла.

Полученные результаты и их новизна: установлены принципы конструирования фототермоэлектрических устройств для преобразования солнечной энергии в электрический с использованием тонкопленочных фотоэлементов из халькогенидов кадмия, где ТЭГ на основе соединений Bi_2Te_3 выполняет роль автономного источника питания.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований направлены на разработку эффективных и дешевых возобновляемых источников энергии. В работе рассмотрен весь цикл технологических и конструкторских операций, позволяющий приступить к выпуску опытных образцов фототермоэлектрических устройств.

Степень внедрения и экономическая эффективность. Разработан способ конструирования фототермопреобразователя излучения (патент Республики Узбекистан). Внедрена термоэлектрическая батарея для энергопитания аварийного освещения на теплотрассах Ферганской долины.

Область применения. Солнечные электростанции, автономные источники питания, приборы контроля состояния атмосферы, метеорологические станции, приборы слежения за Солнцем.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Мамадалиева Лола Камилджановнанинг 01.04.10 – «Яримўтказгичлар физикаси» ихтисослиги бўйича: «CdTe дан тайёрланган фотосезгир парда ва BiTeSb–BiTeSe термоэлектрик материаллари асосида кўп максадли фототермоўзгартиргичларнинг яратишни тадқиқот қилиш» мавзусидаги диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: фототермоўзгартиргич, термоэлектрогенератор, термоэлектрик самарадорлик (яхши сифат), фойдали иш коэффициенти, асос, ярим элемент, чиқиш қуввати, юклама вольтампер тавсифи, аномал фотокучланиш, туташтирувчи пластина, бириктирилган тузилма, ўзкомпенсация.

Тадқиқот объектлари: аномал фотокучланишга эга CdTe қатламлари, юпка пардасимон қуёш элементлар ва Bi_2Te_3 қаттиқ қоришмалари асосидаги термоэлектрогенератор.

Ишнинг максоди: 300-500K ишчи ҳароратлар оралиғи учун, пардасимон қуёш элементлари, ёки фотосезгир тузилмалар асосида, фототермоэлектрик генератор ва асбоблар тузилмаларини ишлаб чиқиш ва яратиш.

Тадқиқот методлари: инерт газ муҳитида эритиш, термовакуум буғлантириш, газкимёвий синтез, иссиқлик ишлови бериш, структуравий таҳлил, вольтампер, температуравий ва спектрал тавсифларни ўрганиш, термо – ЭЮК, электр ва иссиқлик ўтказувчанлик ҳамда Холл эффектлари ўлчаш.

Олинган натижалар ва уларнинг янгиллиги. Фотосезгир тузилмалардан тайёрланган пардасимон фотоэлементлардан ва кадмий халькогенидларидан ҳамда $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ва $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ асосидаги термоэлементлардан бевосита қуёш энергиясини электр энергиясига айлантириш учун, фототермоэлектрик генераторлар конструкциясини яратиш тартиб-қоидалари белгиланган.

Амалий аҳамияти. Ўтказилган тадқиқотлар натижалари асосида кўриш диапазониغا мос келувчи сигналларни кадмий халькогенидларидан тайёрланган электр сигналларга ўзгартиргичлар тайёрлашга имкониятлар очилади. Уларда Bi_2Te_3 асосидаги термоэлектр генераторлар автоном манбаи сифатида юритилади.

Татбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги. Нурланиш фото-термоўзгартиргичини конструкциялаш усули ишлаб чиқилган (Ўзбекистон Республикаси Патенти). Фарғона водийсининг иссиқлик трассаларида авария ёритгичларини энергия билан озиклантириш учун термоэлектрик батарея тадбиқ этилган.

Қўлланиш соҳаси. Қуёш электростанциялари, автоном озуқа манбалари, асбобсозлик, метрология, ярим ўтказгичлар техникаси.

RESUME

Thesis of Mamadaliyeva Lola Kamildjanovna of the scientific degree competition of the doctor of sciences in technical on specialty 01.04.10-«Semiconductors physics» subject: "Research on creation of multipurpose photo-thermo converters based on photo-sensitive films of CdTe and thermo electrical materials BiTeSb-BiTeSe "

Key words: photothermoconverter, thermoelectrogenerator, thermoelectric efficiency (performance), performance, base, semi element, output power, load voltage-current feature, anomalous photo voltage, commutation plate, combined structure, self compensation.

Objects of research: CdTe films, the effect generating anomalous photo voltage, thin film solar cells, thermo electro generators based on solid solution of Bi_2Te_3 .

Purpose of work: development and creation thermoelectric generators (TEG) and developed structures based on thin-film photosensitive structures and TEG for operating of the temperature 300 - 500K range.

Methods of research: fusing in inert ambience, thermo vacuum evaporation, gas chemistry syntheses, thermo treating, structured analysis, study voltage-current characteristics, warm-up and spectral features, measurement thermo-EMF, electro-and thermo conductivity and Hall effect.

The results obtained and their novelty: The principles of the constructing photo thermoelectric devices are based. These devices were served for transformation of the visible signal in electric with the use cadmium chalcogenides thin films, where TEG based on Bi_2Te_3 compounds executes the role autonomous power source.

Practical value: The results of this work are developed for creation the efficient and cheap renewed sources and issue of the pilot models photo thermo electrical devices.

Degree of embed and economic effectivity: The designed way of construction of photo thermoelectric converters (the Patent of the Republic of Uzbekistan). It is introduced the thermo electrical battery for energy feeding emergency illumination on thermo ways in Ferghana region.

Field of application: Solar power stations, autonomous power sources, instruments of the checking the condition of atmosphere, meteorological stations, instruments of the spy for Sun.

Mamadaliyeva