

Эффективные тонкоплёночные фотоэлектрические преобразователи

Е.В. Зикий, С.П. Бычков

Москва, МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1;

E-mail: z.e.v.1997.06.03@gmail.com; bychkov@bmstu.ru

С учётом распределения интенсивности солнечного излучения по спектру определены максимально возможные значения коэффициента полезного действия солнечных элементов в зависимости от ширины запрещённой зоны полупроводника, из которого они изготовлены. Обнаружен экстремум – оптимальная ширина запрещённой зоны. Подобраны диапазоны входных параметров для получения тонких плёнок аморфного гидрогенизированного кремния методом химического осаждения из паровой фазы на имеющемся оборудовании.

Efficient thin-film photovoltaic converters. E.V. Zikiy, S.P. Bychkov. Taking into account the distribution of the solar radiation intensity, the maximum possible values of the solar cells efficiency are determined from the spectrum, depending on the width of the forbidden band of the semiconductor from which the cells are made. The extremum is found – it is the optimal width of the forbidden zone. The ranges of input parameters for obtaining thin films of amorphous hydrogenated silicon by the method of chemical deposition from the vapor phase on the available equipment are selected.

Востребованность альтернативных источников энергии очевидна. Запасы ископаемого топлива сокращаются, а количество применений, в которых альтернативная энергетика оказывается более выгодной, чем традиционная, увеличивается. Одной из самых востребованных является фотоэлектрическая солнечная энергетика.

При проведении исследований для повышения коэффициента полезного действия солнечных элементов необходимо знать теоретически возможное максимальное значение этого параметра для конкретного полупроводника и причины меньшего значения КПД у реальных элементов.

Известно, что КПД солнечного элемента сильно зависит от ширины запрещённой зоны полупроводника, из которого он изготовлен [1]. Ширина запрещённой зоны, в свою очередь, зависит от электронной структуры атома, природы химической связи, структуры кристалла [2].

При этом для получения электрической энергии используются только те фотоны, энергия которых превышает ширину запрещённой зоны. Можно было бы предположить, что наиболее подходящим для фотовольтаических преобразователей является полупроводник с наименьшей шириной запрещённой зоны, однако при взаимодействии с излучением разница между энергией фотона и шириной запрещённой зоны переходит в тепловой квант – фонон и рассеивается. То есть, для конкретного полупроводника все фотоны с энергиями больше ширины запрещённой зоны оказываются равно эффективными. Получается, что полупроводник с узкой шириной запрещённой зоны поглощает большинство фотонов солнечного спектра, но преобразует их энергию в электрическую лишь частично. Полупроводник же с большой шириной запрещённой зоны поглощает небольшую часть спектра солнечного излучения, но наиболее эффективно преобразует энергию полученных фотонов. Это позволяет предположить, что существует некий экстремум – оптимальная ширина запрещённой зоны – как область максимальной эффективности использования излучения [1].

Оценим оптимальную ширину запрещённой зоны, используя зависимость спектральной плотности потока солнечного излучения от длины волны, представленную на рис. 1.

Для анализа используем кривую спектральной плотности потока излучения на уровне моря при нахождении солнца в зените. Данная кривая по 48 точкам была воспроизведена в программе Excel. Делением ординаты каждой точки на соответствующую этой точке энергию фотона получаем график зависимости числа фотонов, падающих на квадратный метр поверхности за одну секунду, от длины волны. Данный график был делим на семь участков, на каждом из которых точечную диаграмму заменяем соответствующей линией тренда в виде

полинома второго порядка. Интегрирование этого графика (суммы последовательных графиков) в заданных пределах позволяет определить количество фотонов, относящихся к любой части солнечного спектра и падающих на поверхность за одну секунду. Полученный график представлен на рис. 2.

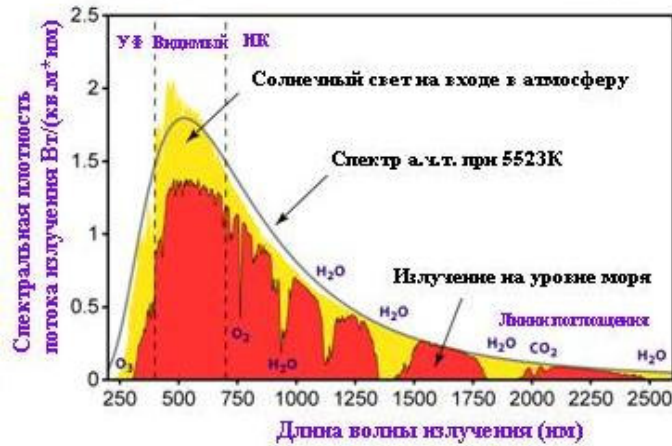


Рис. 1. Распределение мощности солнечного излучения по спектру..

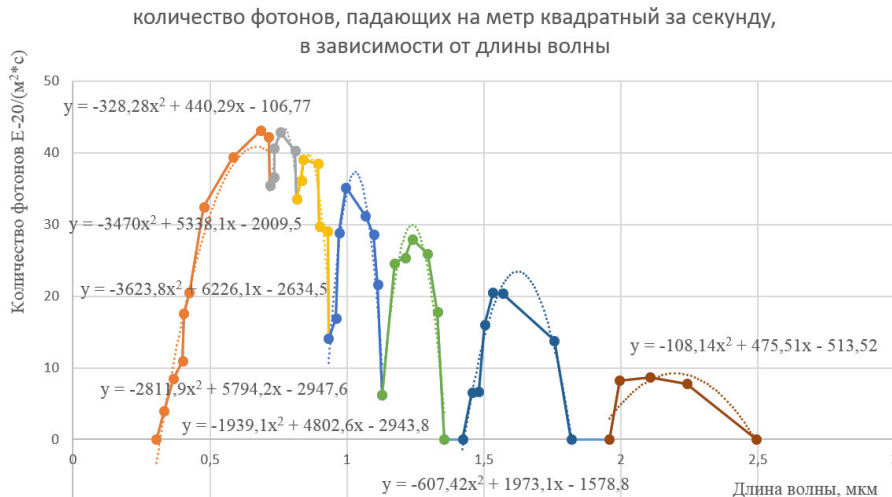


Рис. 2. Зависимость количества фотонов, падающих на поверхность, от длины волны.

Для семнадцати значений ширины запрещённой зоны в диапазоне от 0,4эВ до 2,0эВ интегрированием было получено значение количества фотонов, которое может быть использовано для генерации пар электрон – дырка в полупроводниках, то есть количество фотонов, энергия которых может быть преобразована в электрическую. Далее это количество было умножено на соответствующую ширину запрещённой зоны. Таким образом была получена максимальная мощность, которую полупроводник с такой шириной запрещённой зоны способен преобразовать в электрическую с единицы площади активной поверхности солнечного элемента.

Интегрированием по аналогичной схеме исходного графика мощности была получена суммарная мощность, приносимая всем солнечным спектром на квадратный метр поверхности. По полученным данным был построен график, показывающий зависимость максимально возможного коэффициента полезного действия солнечного элемента от ширины запрещённой зоны полупроводника, из которого этот элемент изготовлен. График представлен на рисунке 3. На этом рисунке также отмечены уже достигнутые КПД для нескольких наиболее распространённых в фотовольтаике полупроводниковых структур.

Следует отметить, что величина теоретического КПД учитывает невозможность снижения неустранимых потерь: потерь на термализацию - передачу решетке энергии фотона, превышающей ширину запрещенной зоны, и потерь энергии фотонов низких энергий - тех, энергия которых меньше ширины запрещенной зоны и не вызывает генерации электронно-дырочный пар.

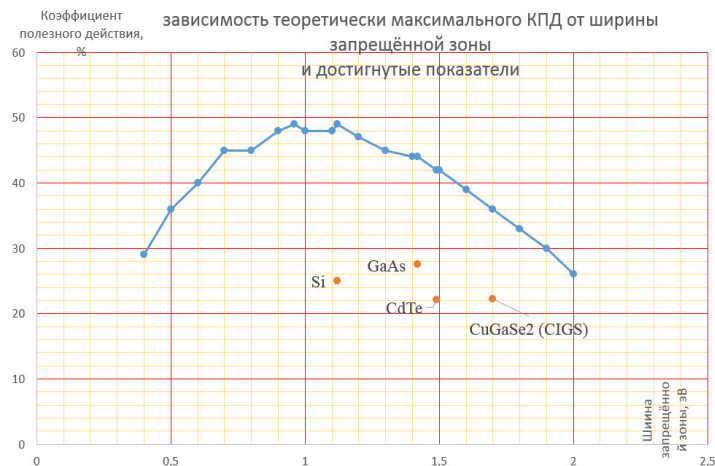


Рис. 3. Зависимость максимального значения теоретического КПД солнечного элемента от ширины запрещенной зоны полупроводника.

Согласно полученным результатам, целесообразно применение для фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) полупроводников с ширинами запрещенных зон от 0,9эВ до 2эВ [1].

Для сравнения на рис. 4 представлена зависимость предельного электрического КПД однородного солнечного элемента в зависимости от ширины запрещенной зоны [3].

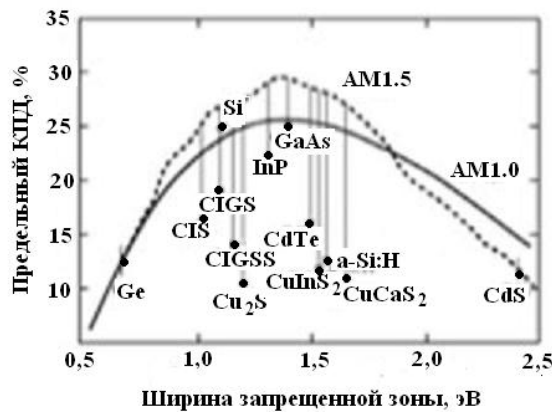


Рис. 4. Зависимость максимального КПД солнечного элемента от ширины запрещенной зоны полупроводника: CIS – $CuInSe_2$; CIGS – $Cu(In,Ga)Se_2$; CIGSS – $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$.

Несовпадение теоретических и реальных значений КПД связано со многими явлениями, возникающими при преобразовании энергии, которые приводят к потерям энергии. К ним относятся неполное собирание фотогенерированных носителей заряда, рекомбинационные потери носителей заряда в переходе, электрические потери мощности при прямом напряжении смещения, омические потери мощности на последовательном и шунтирующем сопротивлениях, потери на отражение при отражении света от водоприемных поверхностей, потери при затенении фотоактивной поверхности (например, контактной сеткой), потери на нефотоактивное поглощение (просветляющим покрытием, дефектами и т.п.). Эти потери обуславливаются конструкцией солнечного элемента, технологией его производства, чистотой вещества [4].

Кристаллический кремний, основной материал для ФЭП, обладает низким коэффициентом поглощения, поэтому толщина солнечных элементов должна составлять сотни микрон. Это, вкпе с затратами материала при изготовлении (резка) и высокой стоимостью кремния приборного качества, приводит к высокой цене солнечных элементов. Применение тонкоплёночной технологии эпитаксии тонких плёнок кристаллического кремния позволяет значительно снизить расход материала. Один из основных используемых процессов - химическое осаждение из газовой фазы, при котором газовая смесь H_2 и прекурсоров SiH_4 , SiH_2Cl_2 или $SiHCl_3$ термически разлагается на поверхности разогретой подложки с образованием Si и летучего HCl.

При создании непосредственно тонкоплёночных ФЭП в настоящее время наиболее широко применяются CdTe, CuInSe₂ (CIS) и Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS), а также аморфный гидрогенизированный кремний.

Тонкоплёночная технология CdTe позволяет получать ФЭП со стабильным КПД порядка 10%, имеет незначительные производственные издержки, обеспечивающие низкую стоимость продукции. Недостатками данной технологии являются трудность контроля и воспроизводства процесса (низкий выход годных), токсичность кадмия (необходимость дополнительной защиты ФЭП и дорогостоящей утилизации) и редкость теллура, который примерно в 10 раз более редкий, чем индий (проблема гарантии поставок).

Тонкоплёночная технология диселинида меди и индия CuInSe₂ (CIS) и Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (CIGS) позволяет получать ФЭП со стабильным КПД 11-13%. Применяется термическое испарение, что удешевляет процесс, но приводит к низкому выходу годных. Значительным недостатком является редкость и дороговизна индия (также существует проблема гарантии поставок).

Тонкоплёночная технология аморфного гидрогенизированного кремния позволяет получать ФЭП с КПД 13%, но стабильность их параметров хуже из-за деградации материала под действием света. Фотоиндуцированная деградация аморфного кремния (эффект Стеблера – Вронского) заключается в повышении плотности дефектов в материале под действием света, что приводит к снижению фотопроводимости и КПД элемента. В источниках [1,5,7] утверждается, что при наличии в матрице аморфного кремния включений кристаллического кремния с размером кристаллов порядка 10 нм влияние данного эффекта снижается. На получение такой структуры – полиморфного кремния – наибольшее влияние оказывает доля водорода в водородно-силановой газовой смеси. Каскадные (многопереходные) ФЭП на основе гидрогенизированного кремния имеют КПД порядка 22%, но технология их производства и контроля сложна и дорога. Основной способ нанесения тонких плёнок аморфного кремния – плазмо-химическое осаждение из паровой фазы. Поглощательная способность аморфного кремния значительно выше, чем кристаллического, поэтому толщина элемента может составлять всего 0,5 – 1 мкм [1]. Исходя из возможностей лаборатории, было принято решение заняться изучением технологии изготовления солнечных элементов на основе аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H). На имеющемся оборудовании можно реализовать химическое осаждение из паровой фазы, но без применения плазмы.

В работе [7] подробно рассмотрен механизм термического разложения силанов. Показано, что при давлениях выше 1 кПа при пиролизе доминируют гомогенные реакции, и твёрдый продукт образуется преимущественно в виде аэрозольных частиц, а при давлениях ниже 1 кПа преобладают гетерогенные реакции, и твёрдый продукт образуется в виде осадка на стенках реактора.

По результатам изучения нескольких источников [5,6,7] были выбраны два метода осаждения плёнок a-Si:H, которые возможно реализовать на имеющемся оборудовании, определены диапазоны входных параметров для осаждения и выбрана желательная структура получаемых плёнок. Подобранные способы: CVD с пиролизом на подложке [5,7]; CVD с активацией горячей нитью [6].

Диапазоны входных параметров для обоих способов: температура подложки может варьироваться от 100 до 1000°С; давление в камере должно быть меньше 10³ Па; соотношение газов в камере $[H_2]/[SiH_4]$ должно быть больше 20 (под $[SiH_4]$ имеется в виду 5%-ая смесь

моносилана с аргоном) для получения полиморфного и аморфного кремния; выбор материала подложки ограничивается только допустимой для него температурой. Это могут быть пластики, металлы, стёкла, керамика, полиимид и другие материалы.

Для метода с активацией горячей нитью в качестве активатора можно применять сетку из вольфрамовой проволоки диаметром 0,5 мм, шириной 15 мм, длиной 45 мм и шагом 3 мм, свёрнутую в змейку. Температура проволоки должна находиться в интервале 1400-1600° С. Сетка должна находиться на расстоянии 10 мм от подложки. Рекомендуемая температура подложки для данного метода 220 - 500° С.

Литература

1. Афанасьев В. П., Теруков Е. И., Шевченко А. А. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния. - 2-е изд. - СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. 168 с.
2. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учеб. – 3-е изд., стер. – М.: Высш. шк.; 2000, 494с.: ил.
3. Гремениук В.Ф., Тиванов М.С., Залесский В.Б. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов. - Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» №1(69) 2009, с.59-124.
4. Фаренбрух А., Бьют Р. Солнечные элементы: теория и эксперимент/ Пер. с англ. под ред. М.М. Колтуна - М.: Энергоатомиздат, 1987. - 280 с.: ил.
5. Казанский А.Г. Тонкопленочные кремниевые солнечные элементы на гибких подложках. - МГУ им. М.В.Ломоносова. - Радиоэлектроника, 2015.
6. Получение пленок аморфного и нанокристаллического кремния методом активации горячей нитью / М. Н. Андреев [и др.]. // Инженерно-физический журнал. - 2015. - Т. 88, № 4. - С. 969-972 : 6 рис. - Библиогр.: с. 972 (9 назв.) . - ISSN 0021-0285
7. А.А. Онищук, В.Н. Панфилов. Механизм термического разложения силанов. - Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук. - Успехи химии, 2001.