

Сонячні батареї створенні на основі низько-розмірних нанокompatитних структур

С.Л. Хришко*, В.В. Кідалов

Бердянський державний педагогічний університет, вул. Шмідта, 4, 71100 Бердянськ, Україна

(Отримано 25.08.2016; в редакційній формі – 19.12.2016; опубліковано online 23.12.2016)

Перетворення енергії сонця в електричну енергію за допомогою сонячних батарей є головним завданням для розробників та дослідницьких груп. У цій статті ми розглянемо розвиток різних поколінь сонячних батарей для створення нанокompatитної структури. Виготовлення сонячних батарей пройшло через деякі кроки з урахуванням технологічних і економічних аспектів що було пов'язано з поліпшенням їх параметрів.

Так сонячні батареї першого покоління були засновані на підкладках монокристалів кремнію (с-Si). Застосування полікристалічного і мультикристалічного кремнію дозволило знизити вартість модулів, але за рахунок ефективності перетворення сонячної енергії. Сонячні батареї другого покоління були засновані на тонкоплівковій технології, в яких використовують різні матеріали: кремнієві плівки на основі аморфного кремнію (a-Si), плівки на основі телуриду кадмію (CdTe) і плівки селеніду міді-індію-галію (CuInGaSe₂, або CIGS). Використання такої технології дозволило збільшити коефіцієнт корисної дії (ККД) сонячної батареї з значним зниженням витрат. Сонячні батареї третього покоління засновані на нано-технологіях, нанокристалах і нанорозмірних кластерах напівпровідників. Створення таких сонячних елементів вимагає наявності низько-розмірної композитної структури. Низько-розмірні нанокompatитні структури, що побудовані на квантових точках та нанопоруватих матеріалах мають нові модифіковані оптоелектронні властивості. Вони можуть бути застосовані в сонячних елементах, де смуги поглинання можуть бути оптимально пристосовані до довжини хвилі опромінюючого світла. Такі структури теоретично можуть привести до підвищення ефективності перетворення сонячної енергії більш ніж 65 %, що може подвоїти практично існуючу ефективність сонячних батарей.

Ключеві слова: Нанотехнології, Нанокристали, Поруватий кремній, Композитна структура, Сонячні елементи.

DOI: [10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04071](https://doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04071)

PACS numbers: 84.60.Jt, 73.40.Lq

1. ВСТУП

Головний інтерес багатьох дослідників в усьому світі вже півстоліття стосується досліджень перетворення сонячної енергії. Можливість перетворити сонячний спектр безпосередньо в електричну енергію за допомогою сонячних елементів (СЕ), приваблює багатьох дослідників та групи [1-3].

Для наземного застосування, сонячні елементи на основі кремнію, використовуються по теперішній час. Технологія виготовлення заснована на p-n переході або бар'єрі Шоттки, що дозволяє використовувати фотоелектричні характеристики відповідного напівпровідника тобто кремнію.

Сонячні батареї першого покоління засновані на підкладках кремнію, починаючи з монокристалів кремнію (с-Si) і використання об'ємних полікристалічних підкладок кремнію. Такі СЕ виробляють і в даний час та мають ефективність перетворення сонячної енергії між 12 % і 16 % відповідно, що залежить від технології виробництва і якості пластин [4-8]. Теоретичний максимальний коефіцієнт корисної дії (ККД) у кремнієвих одноперехідних (p-n) елементів – 33,7 %. Поки такий ККД не досягнуто основним завдання виробників збільшення ефективності елементів є удосконалення технології виробництва.

Основний недолік монокристалічних кремнієвих сонячних елементів - велика витрата порівняно дорогого високочистого кремнію, велика частина якого грає роль пасивної підкладки. Слід зазначити, що технологія виробництва сонячних елементів на кри-

сталічному кремнії знаходиться в майже ідеальному стані і досить складно знайти шляхи поліпшення вже існуючих технологічних процесів, відпрацьованих протягом багатьох років в рамках виробництва мікроелектронних пристроїв. Крім того, досить добре розроблена теорія фотогальванічних перетворень в монокристалі і на її основі створені комп'ютерні програми оптимізації параметрів монокристалічних сонячних елементів на основі кремнію. Єдиний шлях оптимізації с-Si СЕ - це здешевлення вихідної сировини. Для зменшення собівартості кремнієвих сонячних елементів досліджується можливість використання полі- і мультикристалічного кремнію. Мультикристалічний кремній відрізається від злитків кремнію невисокий ступінь очищення з блочною кристалічною структурою, тому він більш економічно привабливий, однак сонячні елементи на його основі менш ефективні в порівнянні з монокристалічним матеріалом.

Висока вартість і складні технологічні режими та безперервне дослідження ефективності перетворення сонячної енергії привели до розробки сонячних елементів другого покоління.

Сонячні батареї другого покоління засновані на тонко плівковій технології, в яких використовують різні матеріали, такі як аморфний кремній. [9] На відміну від технології виготовлення на монокристалічних пластинах, тонко плівкові сонячні елементи забезпечують потенціал для зниження витрат в процесі виробництва за рахунок економії матеріалів та

* ur9qq@ukr.net

режимів інтегрованої ізоляції при низьких температурах і застосуванні високого рівня автоматизації в серійному виробництві. Ще однією перевагою є використання гнучких підкладок і відкриває нові сфери застосування таких елементів. [10-20].

В даний час існує три основних типи тонко плівкових сонячних елементів: неорганічних плівкових сонячних елементів – кремнієві плівки на основі аморфного кремнію (α -Si), плівки на основі телуриду кадмію (CdTe) і плівки селеніду міді-індію-галію (CuInGaSe₂, або CIGS).

ККД сучасних тонко плівкових сонячних батарей на основі аморфного кремнію близько 10 %, фотомодулів на основі телуриду кадмію – 10-11 % (компанія First Solar), на основі селеніду міді-індію-галію – 12-13 % (японські сонячні модулі SOLAR FRONTIER). Показники ефективності перед серійних елементів: CdTe мають ККД 15,7 % (модулі MiaSole), а CIGS елементів 18,7 % (EMPA). ККД окремих тонко плівкових сонячних батарей значно вище, наприклад, дані по продуктивності лабораторних зразків елементів з аморфного кремнію – 12,2 % (компанія United Solar), CdTe елементів – 17,3 % (First Solar), CIGS елементів – 20,5 % (ZSW). Поки сонячні перетворювачі на основі тонких плівок аморфного кремнію лідирують за обсягами виробництва серед інших тонко плівкових технологій - обсяг світового ринку тонко плівкових Si елементів близько 80 %, сонячних осередків на основі телуриду кадмію – близько 18 % ринку, і селенід міді-індію-галію – 2 % ринку. Це пов'язано, в першу чергу, з вартістю і доступністю сировини, а так само більш високою стабільністю характеристик, ніж в багатошарових структурах. Адже кремній – один з найпоширеніших елементів в земній корі, індій (елементи CIGS) і телур (елементи CdTe) розсіяні і видобуваються в малій кількості. Крім того, кадмій (елементи CdTe) токсичний, хоча всі виробники таких сонячних модулів гарантують повну утилізацію своєї продукції. Так само процес деградації в елементах тонко плівкових модулів протікає швидше кристалічних осередків. Подальший розвиток SE на основі неорганічних тонких плівок пов'язано з удосконаленням технології виробництва і стабілізації їх параметрів. [21-25].

Нанонаука і нанотехнології в поєднанні з поверхневою наукою дає потенціал, щоб додати свій внесок в енергетичні системи, за рахунок більш ефективного використання існуючих наноструктурованих матеріалів, що надає якісно нові рішення в напрямку нових сонячних батарей і енергетичних систем третього покоління. Це породжує велику увагу і буде великі надії не тільки в академічних колах, але і серед інвесторів, урядів і промисловості.

Застосування нано-технологій дозволило створити сонячні батареї та систем з таких елементів, які містять шари різних матеріалів, що утворюють кілька р-п переходів. Ідеальний сонячний елемент в теорії повинен мати сотні різних шарів (р-п переходів), кожен з яких налаштований на невеликий діапазон довжин хвиль світла у всьому спектрі, від ультрафіолетового до інфрачервоного. Кожен перехід поглинає сонячне випромінювання з певною довжиною хвилі, таким чином, охоплюючи весь спектр. Основним матеріалом для таких елементів є сполуки галію

(Ga) – фосфід індію галію, арсенід галію, і ін.

Одним з варіантів такого рішення є перетворення всього сонячного спектра з застосуванням призми, що розкладають сонячне світло на спектри, що концентруються на однієї перехідних елементах з різним діапазоном перетворення випромінювання. Не дивлячись на те, що дослідження в області багато перехідних сонячних елементів тривають вже два десятиліття, і фотомодулі з таких елементів успішно працюють в космосі (сонячні батареї станції «Мир», марсоходів «Mars Exploration Rover» і ін.), їх практичне земне використання розпочато порівняно нещодавно. Перші комерційні продукти на таких елементах вийшли на ринок кілька років тому і показали відмінний результат, а дослідження в цьому напрямку постійно приковують до себе увагу. Справа в тому, що теоретичний ККД двошарових елементів може скласти 42 % ефективності, тришарових осередків 49 %, а осередків з безліччю шарів – 68 % не сфокусованого сонячного світла. Межа продуктивності осередків з безліччю шарів становить 86,8 % при застосуванні концентрованого сонячного випромінювання. На сьогодні практичні результати ККД для багато перехідних елементів становлять близько 30 % при не сфокусованому сонячному світлі. Цього недостатньо, щоб компенсувати витрати на виробництво таких осередків - вартість багато перехідних елементів приблизно в 100 разів вище аналогічної за площею кремнієвої, тому в конструкціях модулів з багато перехідних елементів застосовуються концентратори для фокусування світла в 500-1000 разів.

Мотивацією для використання наноструктурованих матеріалів для сонячних батарей є створення низько-розмірних нанокомпозитних структур. А застосування квантових точок нанокластерів у нанопористих матеріалах, таких як поруватий кремній (PSi), відіграють важливу роль в перетворенні сонячної енергії [26]. Травлення напівпровідників грає головну роль у виробництві мікро- та нано-пористих кластерів [27-29].

Багато дослідників показали, що сонячні батареї можна зробити більш ефективним за рахунок застосування нано-технологій. Низько-розмірні нанокомпозитні структури, що побудовані на квантових точках та нанорозмірних кластерах напівпровідників мають нові модифіковані оптоелектронні властивості. Вони можуть бути застосовані в сонячних елементах, де смуги поглинання можуть бути оптимально пристосовані до довжини хвилі опромінюючого світла. Такі структури можуть привести до підвищення ефективності перетворення сонячної енергії більш ніж 65 % теоретично, що може подвоїти практично існуючу ефективність сонячних батарей [31]. Проте, поточний стан дослідження ще далеко від цього значення.

2. СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ НАНО-ТЕХНОЛОГІЙ

Існують кілька типів конструкцій сонячних елементів, що відрізняються способом формування, структурою й розташуванням контактів. Одним з варіантів створення сонячних елементів на основі нано-технологій є застосування низько розмірних

композиційних структур які містять поруватий кремній, який вирощують на монокристалічному кремнії, для збільшення поглинальної здатності. (

Рис. 1). Цей ефект можна пояснити тим, що в даному випадку розміри мікрокристалітів становлять не більше ніж десятку частку від довжини падаючої хвилі, а тому світло багато разів розсіюється на кристалітах всередині пор та майже повністю там захоплюється. При цьому збільшується відстань, яку долають промені світла в базі сонячного елемента.

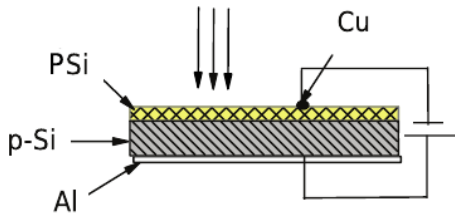


Рис. 1 – Структура сонячного елемента

Для опису сонячних елементів застосовується набір спеціальних параметрів і характеристик, що дозволяє виробляти порівняльну оцінку сонячних елементів різного типу. До спеціальних характеристик сонячного елемента відносяться вольт-амперна (ВАХ) і спектральна характеристика. До спеціальних параметрах сонячного елемента відносяться ККД (ефективність), FF (фактор заповнення), Voc (напруга холостого ходу), Isc (струм короткого замикання) або Jsc (щільність струму короткого замикання).

Вольт-амперна характеристика сонячного елемента показує залежність вихідного струму сонячного елемента від напруги на його контактах. Світлова ВАХ сонячного елемента згідно з однодіодною моделлю сонячного елемента (

Рис. 3) описується за допомогою виразу:

$$I = I_{ph} - I_s \left[\exp\left(\frac{V + IR_s}{nkT}\right) - 1 \right] - \frac{V + IR_s}{R_{sh}} \quad (1)$$

де V – напруга; I – струм, що протікає крізь навантаження; T – температура; n – фактор ідеальності випрямного p-n переходу; I_s – струм насичення.

Для ефективної роботи сонячних елементів необхідне дотримання ряду умов:

- оптичний коефіцієнт поглинання активного шару напівпровідника повинен бути достатньо великим, щоб забезпечити поглинання значної частини енергії сонячного світла в межах товщини шару;
- електрони і дірки що генеруються при освітленні мають ефективно збиратися на контактних електродах з обох сторін активного шару;
- сонячний елемент повинен володіти значною висотою бар'єру в напівпровідниковому переході;
- повний опір R_s , включений послідовно з сонячним елементом (виключаючи опір навантаження), повинен бути малим для того, щоб зменшити втрати потужності (тепло Джоуля) в процесі роботи;
- структура тонкої плівки повинна бути однорідною по всій активній області сонячного елемента, щоб виключити закорочування і вплив шунтуючих опорів R_{sh} на характеристики елемента.

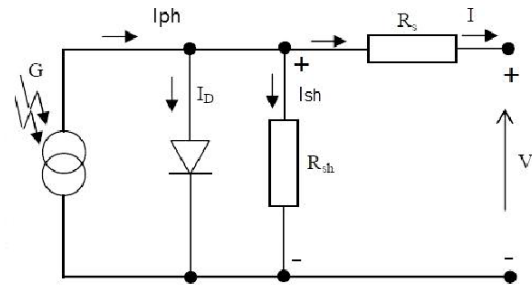


Рис. 2 – Еквівалентна електрична схема сонячного елемента

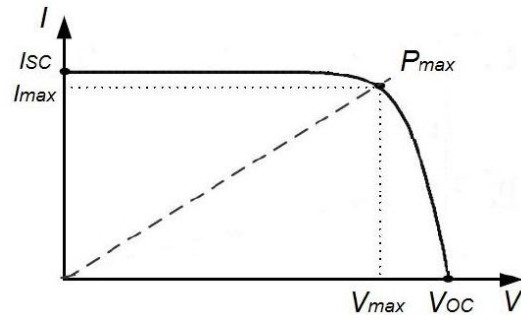


Рис. 3 – Типова ВАХ СЕ

Максимальну потужність, що виробляється СЕ можна оцінити за допомогою наступного виразу:

$$P_{max} = I_{max} \cdot V_{max} = FF \cdot I_{sc} \cdot V_{oc}, \quad (2)$$

де FF – коефіцієнт заповнення ВАХ СЕ.

Одним з шляхів підвищення коефіцієнта корисної дії фотоперетворювачів є використання широкозонних ($E_g \approx 2,0-3,7$ eV) напівпровідників – тонких провідних оксидів (ТПО), наприклад, In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , In_2S_3 , TiO_2 , CdO , ITO , IFO та інших [32-34]. Їх застосування обумовлено доброю прозорістю (> 80 %) у видимому діапазоні довжин хвиль, значним коефіцієнтом заломлення ($n \approx 1,6-2,3$), невеликими значеннями поверхневого опору ($R_{нов} \approx 10-70$ Ом/кв), різноманітністю низькотемпературних технологічних методів виготовлення ($T \approx 390-970$ K) [35]. Властивості плівок широкозонних напівпровідників залежать від методів та умов їх виготовлення до параметрів процесу синтезу, складу середовища.

3. ПОРУВАТИЙ КРЕМНІЙ

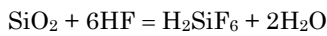
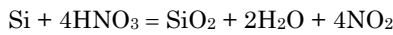
Поруватий кремній (PSi) є однією з форм хімічного елемента Si, який містить нанопоруваті отвори в його мікроструктурі, що робить збільшення поверхні до об'єму. Він був виявлений в 1990 році та сформований на кристалічних пластинах кремнію під час електрохімічного травлення. Поруватий кремній має фотолюмінесценцію та електролюмінесценцію. Дослідження його властивостей продовжується і в теперішній час. [36, 37]

Існують численні фізичні і хімічні способи отримання пористих напівпровідників. Серед цих методів, хімічні та електрохімічні методи володіють двома основними перевагами:

3.1 Хімічне травлення

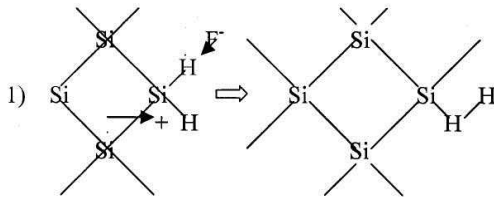
Під час хімічного травлення, одночасно протікає обмін зв'язків між недиссоційованих молекул в розчині з атомами поверхні. Хімічні зв'язки між поверхневими атомами і об'ємними атомами руйнуються, а нові зв'язки утворюються з реагентами; поверхневі атоми, таким чином, переходять до розчину. Травлення в водних розчинах, що містять неорганічний (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, або навіть NH₄OH) або органічний (етилендіамін, гідразин, гідроксид тетраметиламонію, холін, і Галлат амін) компонент призводить до анізотропного розчинення кремнію, в якому OH або H₂O є активними складовими.

Ізотропне травлення Si досягається в кислих середовищах, що містять фторид-іони, тобто (HF) у відповідності з наступним рівнянням:

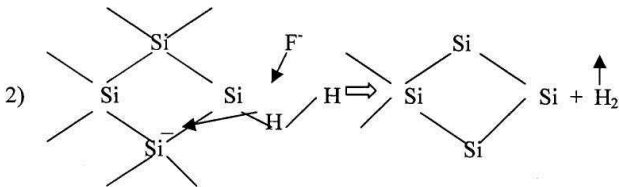


3.2 Електрохімічне травлення

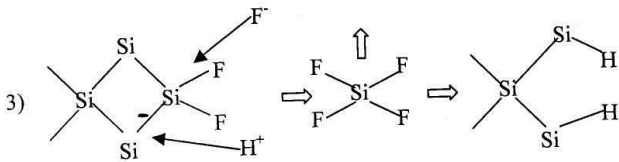
Найбільш загальноприйнятий механізм електрохімічного травлення кремнію заснований на окисленні кремнію з захопленням та ін'єкцією дірок і електронів на поверхні кремнію в чотири етапи [16]:



Рух іонів F⁻ до поверхні й захоплення дірок.

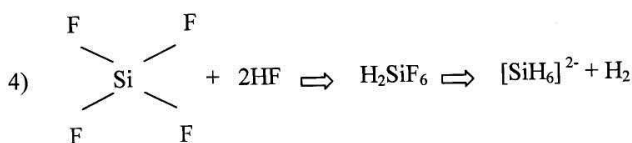


Рух іонів F⁻ до поверхні, розрив зв'язків Si-H, ін'єкція дірок у кремній й утворення газоподібного H₂.



Розрив зв'язків Si-Si, утворення молекул SiF₄ і дифузія їх в розчин.

Утворення зв'язків Si-H з поверхневими атомами кремнію.



Утворення водорозчинного комплексу.

Для пояснення властивостей поруватого кремнію дослідники запропонували ряд моделей, що пояснюють можливі механізми виникнення пор в шарах поруватого кремнію. Ці моделі можна розділити на декілька груп:

а) моделі, що описують квантове обмеження носіїв заряду в Si кристалитах нанометричного розміру;

б) моделі, що описують локалізовану емісію, що викликана полісіланами Si або гідридами, які утворюються на поверхні поруватого кремнію під час його росту, внаслідок пасивації обірваних зв'язків по поверхні;

в) моделі, що описують утворення специфічного класу Si-O-H з'єднань (силоксени);

г) моделі, в яких поєднано теорії квантового обмеження носіїв та існування ділянок з локальними дефектами по поверхні так звані гібридні моделі, які більш досконало описують оптичні властивості поруваті плівки.

д) на наш погляд до існуючої моделі що заснована на окисленні кремнію з захопленням та ін'єкцією дірок необхідно додати деякі уточнення. Під час анодування кремнію дірки з об'єму кремнію досягають поверхні, двома шляхами. Перший шлях – це рух дірок безпосередньо до дна поруватого кремнію, а другий шлях - це рух дірок крізь структуру кремнієвих ниток до поверхні. В першому випадку дірки рухаються без значного опору і швидко досягають межі кремній – електроліт на дні пор, де приймають участь в реакції. В іншому випадку діркам необхідно подолати опір між об'ємним кремнієм та поруватим шаром. Таким чином, дірки, рухаючись крізь систему кремнієвих ниток, утворюють незначну густину струму на поверхні пор через їх високу ефективну площу поверхні. Внаслідок цього електрохімічне травлення більш активно відбувається на дні поруваті структури.[38]

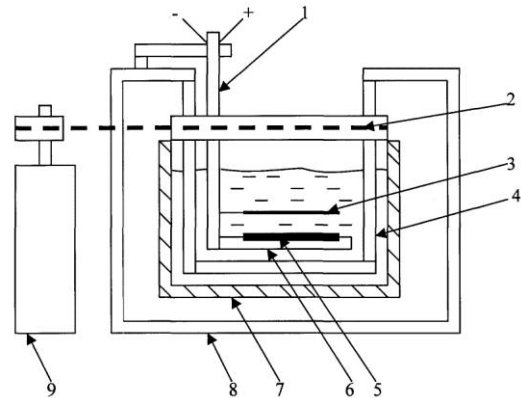


Рис. 4 – Схема пристрою для електрохімічного травлення кремнію: 1 – стрижень, 2 – пас, 3 – Pt дріт, 4 – обертова електролітична ванна, 5 – зразок кремнію, 6 – утримувач, 7 – термостат, 8 – каркас, 9 – електродвигун

Для електрохімічного травлення кремнію та ефективного контролю температури електроліту, неперервного відновлення його концентрації поблизу поверхні кремнієвого зразка й контролю за топографічними особливостями рельєфу поверхні поруватого кремнію нами було розроблено і виготовлено установку, схема якої наведена на Рис. 4.

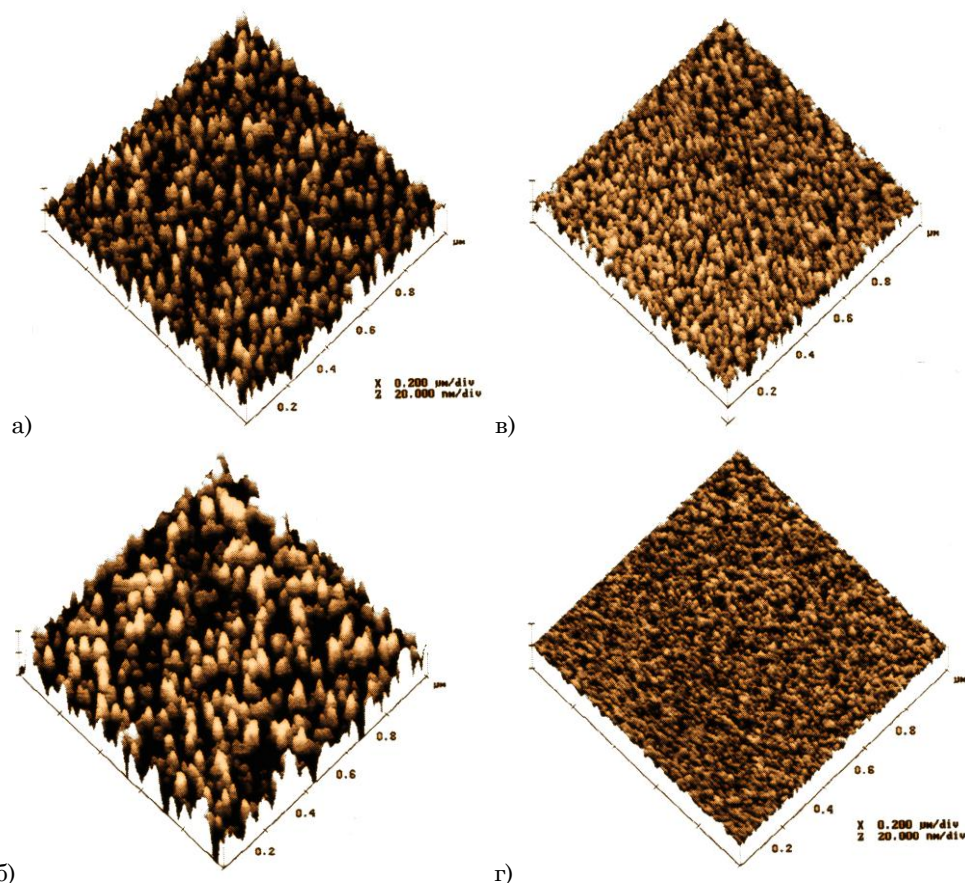


Рис. 5 – АСМ зображення поверхні зразка поруватого кремнію на кремнії р – типу з питомим опором $0,05 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ та орієнтацією (100), отриманого в електроліті із складом HF (40 %), $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96 %), HCl (38 %) та H_2O . Густина струму анодування становила 50 мА/см^2 , тривалість анодування. а – 5 с, б – 8 с, в – 14 с, г – 18 с

Під час травлення електроліт набуває турбулентності поблизу нерухомої пластини, що забезпечує: 1) контрольованість і однорідність температури електроліту, 2) оновлюваність електроліту у суміжних з пластиною шарах, 3) уникнення блокування бульбашками водню поверхні зразка, 4) наявність впливу обертового параметру електроліту на морфологію поруватого матеріалу.

Порувата структура, морфологія пір і розмір залежить від трьох важливих параметрів. Першим з них є середовище травлення та його концентрації. По-друге, окислювачем і його концентрація і третій час травлення. Вплив таких параметрів на морфологію поверхні добре видно на АСМ мікроскопії. (Рис. 5)

4. ТПО НА КРЕМНІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЇХ ОСАДЖЕННЯ

Метал осаджений на Si має деякі характерні особливості. Їх застосування обумовлено досить великою прозорістю ($> 80 \%$) у видимому діапазоні довжин хвиль, значним коефіцієнтом заломлення ($n \approx 1,6-2,3$), достатньо низькими значеннями поверхневого опору ($R_{\text{пов}} \approx 10-70 \text{ Ом/кв}$), різноманітністю низькотемпературних технологічних методів виготовлення ($T \approx 390-970 \text{ К}$). Гетероструктури на основі поруватого кремнію PSi/ТПО-переходу демонструють широкий спектр властивостей [40-43].

Тонкі провідні оксиди (ТПО) це клас матеріалів,

які мають значення ширини забороненої зони (E_g) більші за 3.1 eV та високий рівень прозорості ($> 80 \%$) [44]. Провідність ТПО забезпечується утворенням точкових дефектів типу: вакансії кисню і міжвузловий метал та/або легуючі домішки заміщення [45]. Концентрація точкових дефектів залежить від параметрів процесу осадження та режимів наступних термічних обробок. Мінімальне теоретичне значення питомої провідності (σ) $2.5 \times 10^4 \text{ (Ом} \cdot \text{см)}^{-1}$ було отримано. Ця межа є наслідком стримування переносу носіїв, які розсіюються на іонізованих домішках ($\mu < 90 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) та обмеження концентрації носіїв внаслідок зростання оптичного відбиття із збільшенням концентрації носіїв заряду ($n < 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ для прозорості $> 90 \%$).

Серед доступних ТПО: SnO_2 та ZnO які проявляють себе в якості потенційного кандидата для оптико-електронних застосувань, і особливо для сонячних батарей, де вони використовуються в якості прозорового і широкозонного шару. Оксид цинку є П-VI напівпровідниковим з'єднанням з шириною забороненої зони $3,37 \text{ eV}$ і великою енергією зв'язку екситону 60 MeV [46] при кімнатній температурі, має високий коефіцієнт пропускання у видимій області спектра, що перевищує 90% , і низький питомий опір, в межах від $10^3-10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ для нелегованих плівок оксиду цинку. Нелегований ZnO , як правило, n-типу напівпровідник через присутність ненавмисно введених донорських центрів. Індій, а також алюміній, вико-

ристовується для навмисного n-типу легування. В роботі досліджувались властивості ZnO тонких плівок на підкладках PSi [47].

Плівки на основі суміші матеріалів є ефективними просвітлюючими покриттями для монокристалічних і полікристалічних кремнієвих СЕ. Застосування сумішей в якості плівкоутворюючих матеріалів для антивідбиткових покриттів перспективно тому, що, змінюючи компоненти суміші, їх концентрацію, технологію нанесення, можна змінювати оптичні постійні антивідбиткового покриття і наносити покриття, що задовольняють як оптичним, так і експлуатаційним вимогам. Напилення плівкових покриттів на основі суміші здійснюють або з двох випарників, або з спресованих таблеток суміші. Так як компоненти суміші мають різну температуру випаровування, то для отримання відтворених результатів виконуються пробні напилення, кількість яких можна значно зменшити, якщо змінити технологію напилення.

Існує багато різних методів для приготування ТПО, таких, як фізичне осадження з парової фази (PVD) [48], метал-хімічне осадження з парової фази (MOCVD) [49], спрей піроліз [50], напилення [51], імпульсне лазерне осадження (PLD) [52], струменевий друк [53], електрохімічне осадження [54], метод золь-гель [55]. З кожним днем метод спрей піролізу набуває все більшу територію в синтезі наночастинок, через низку переваг: простоту та низьку вартість.

Система спрей-піролізу повинна розміщуватись у шафі з примусовою витяжною вентиляцією. (

Рис. 6)

Температура процесу задається ізольованим нагрівачем (12) круглої форми діаметром 160 мм, що живиться від лабораторного трансформатора і за допомогою якого регулюється напруга в електричному ланцюгу та плавно змінюється температура нагрівача (12). На тому ж нагрівачу розташовані тримач підкладки (13) з підкладкою (8), на яку здійснюється нанесення плівки, та пластина-супутник (9) з приєднаною до неї хромель-алюмелевою термопарою (10). Температура контролюється за допомогою цифрового вимірювача температури (11) з точністю 1°C . Розчин подається з ємності (1) по системі трубопроводів з регулятором (2) та ротаметром (5) до аерографа (6), за допомогою якого можна регулювати потоки розчину та повітря. Конструкція кріплення аерографа дозволяє його пересувати та обертати. Повітря подається з компресора (4) по трубопроводу.

Камера (7) виготовлена з кварцового скла і має специфічну форму: дно кругле, а верх має конусне звуження. Камера (7) розташована на чотирьох напрямних стрижнях, вмонтованих в опору (14). Таким чином утворюється обмін повітрям з зовнішнім простором.

Для практичного застосування плівок бажано досягати оптимальних значень пропускання та електропровідності, які розраховуються за допомогою критерію якості: $\Phi_{TC} = T^{10}/Rs$, де T – пропускання на відповідній довжині хвилі; Rs – поверхневий опір.

ТПО це вироджені широкозонні напівпровідники. Важливим параметром, що характеризує плівки ТПО є поверхневий опір, який являє собою опір квадратної ділянки плівки при проходженні струму

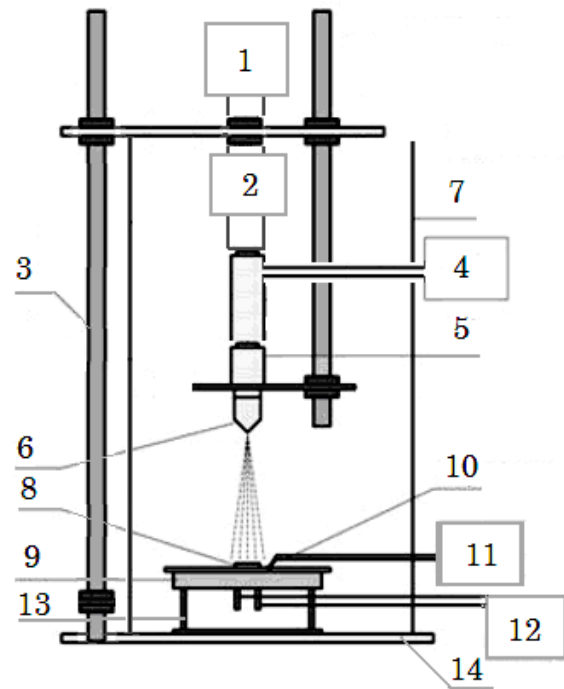


Рис. 6 – Схема системи спрей піролізу для осадження плівок ТПО: 1 – ємність з розчином; 2 – регулятор; 3 – штатив; 4 – компресор; 5 – ротаметр; 6 – аерограф; 7 – камера; 8 – підкладка; 9 – пластина-супутник; 10 – термопара; 11 – вимірювач температури; 12 – нагрівач; 13 – тримач, 14 – опора

паралельно поверхні плівки та їх питома електропровідність визначається за виразом.

Виходячи з цього для забезпечення мінімального значення поверхневого опору плівки, треба збільшувати її товщину, концентрацію або рухомість носіїв заряду. Тому як електронна рухомість обмежується їх ефективною масою, яка є фундаментальною властивістю матеріалу, товщина плівки та концентрація носіїв заряду мають безпосередній вплив на оптичні властивості плівки. Згідно закону Бера-Ламберта, поглинання світла у плівці ТПО зростатиме із збільшенням товщини плівки.

Кількість електронів також впливає на оптичне поглинання плівок ТПО. Ефективна оптична ширина забороненої зони виродженого напівпровідника розширюється з зростанням концентрації електронів внаслідок заповнення нижчих станів у зоні провідності електронами збудженими із мілких донорних рівнів. Поглинання на цих станах зони провідності заборонено за принципом Паулі [56]. Для випадків параболічних зон та прямої забороненої зони це, так званий, зсув Бурштейна-Мосса [57]:

$$\Delta E_{BM} = \frac{h^2}{8} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3)$$

За експериментальними даними роботи ефект розширення забороненої зони внаслідок зсуву Бурштейна – Мосса є переважним для легованих плівок оксиду цинку. Звуження забороненої зони, як результат ефекту високих концентрацій і розсіяння на

іонізованих домішках було розраховано у роботі [58].

На довгих хвилях випромінювання, поглинання вільними носіями обмежується прозорістю плівок ТПО із зростанням концентрації носіїв заряду. Згідно моделі Друде для вільних електронів, поглинання та відбиття електронного газу зростає, а пропускання зменшується на частотах нижчих за плазмову частоту:

$$\omega_p = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_\infty \epsilon_0 \pi m_e^*} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Це так звана плазмова межа ТПО, яка знаходиться у ближній інфрачервоній ділянці. Так, більша електронна густина підвищує питому провідність згідно (3). У той же час, зсув плазмової межі у бік високих частот (7) є наслідком значного поглинання вільних носіїв на коротких хвилях.

Таким чином, збільшення рухомості це єдиний

шлях до досягнення високої питомої провідності у плівках ТПО. Крім того, якщо ефективна маса залежить від зонної структури матеріалу плівки, рухомість носіїв у плівках ТПО обмежена ефектом розсіювання на межах зерен у полікристалічному матеріалі, на домішках і фононах. Вплив розсіювання на межах зерен уповільнюється із зростанням розмірів зерен внаслідок зменшення площі міжзеренних меж.

За даними роботи [59] для плівок ТПО, які використовуються у сонячних елементах розсіювання на фононах досить незначне у порівнянні з розсіюванням на домішках. Розсіювання на іонізованих домішках є переважним ефектом, який обмежує питому провідність високо легованих плівок ТПО. Для досягнення великих значень провідності при високій прозорості плівкові матеріали повинні мати малу ефективну масу електрону і високу кристалічну досконалість, яка дасть можливість підвищити рухомість.

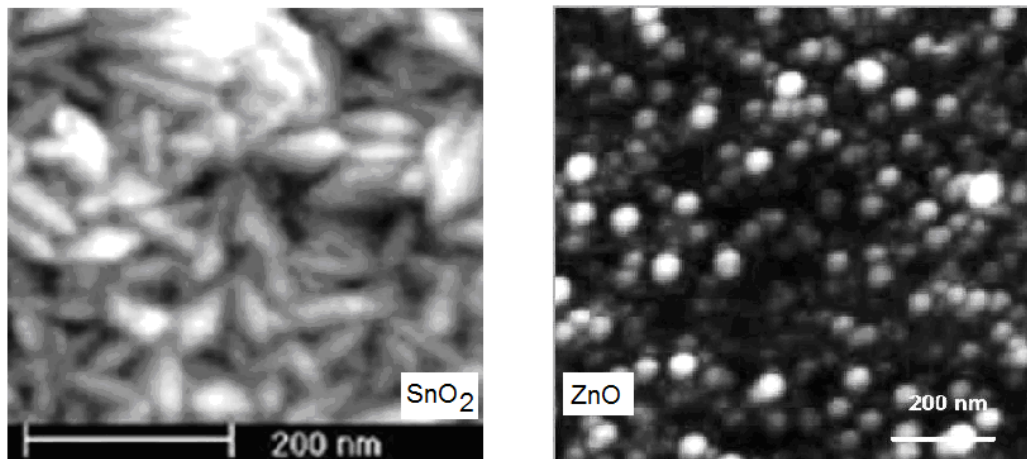


Рис. 7 – РЕМ зображення ТПО

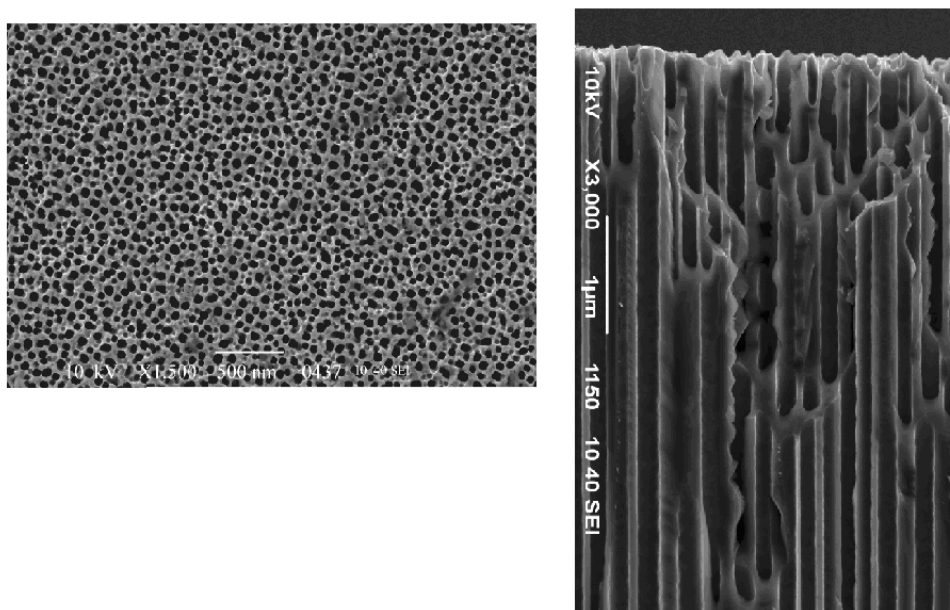


Рис. 8 – РЕМ зображення поруватого кремнію

На Рис. 7 представлені деякі фотографії поверхні ТПО за допомогою скануючого електронного мікроскопа, які використовують як: з одного боку широкозонний напівпровідник для створення *p-n* переходу, а з іншого боку як антивідбитеве покриття (АВП) для сонячних батарей. [41] і [42].

Як видно з Рис. 8, що травлення *p-Si* в розчині 12 М HF та 8 М HCl протягом 15 хвилин представляють найкращі умови для отримання мікро- і нанопоруваної плівки на *p-Si* [38].

Таблиця 1 – Параметри сонячних елементів без та з поруватим кремнієм товщиною 80 нм виготовлених в розчині 12 М HF та 8 М HCl протягом 15 хвилин

№	Structure	J_{sc} , mA/cm ²	U_{oc} , mV	FF	ККД, %
1	In _x Sn _y O _z /SiO ₂ / <i>n</i> Si	37	510	0,57	12,5
2	In _x Sn _y O _z /SiO ₂ /PSi/ <i>n</i> Si	38	530	0,61	14,3
3	In _x Al _y O/SiO ₂ /PSi/ <i>n</i> Si	40,0	515	0,63	14,6
4	In _x Sn _y O _z /SiO ₂ /PSi/ <i>p</i> Si	41	550	0,74	15,8
5	SnO ₂ /PSi/ <i>p</i> -Si	35,3	587	76,6	16,2
6	SnO ₂ :F/PSi/ <i>p</i> -Si/	35,3	615	79,3	17,4
7	SnO ₂ :Sb/PSi/ <i>p</i> -Si	35,7	602	77,1	16,9
8	ZnO/PSi/ <i>p</i> -Si	26,2	499	67,5	13,9
9	ZnO:Al/PSi/ <i>p</i> -Si	26,1	501	69,4	13,5

Формування поруватої плівки на поверхні Si призводить до поліпшення ефективності перетворення сонячної сонячних елементів, виготовлених на їх основі. Таке поліпшення призводить до збільшення параметрів сонячних елементів, які представлені в таблиці 1.

5. ВИСНОВКИ

Проведено огляд існуючих сонячних батарей, що містять сонячні елементи, які пройшли три поко-

ління розвитку. З'ясовано, що поліпшення ефективності перетворення сонячної енергії в електричну пов'язано з фізичними властивостями, технічними та економічними витратами. Основний недолік монокристалічних кремнієвих сонячних елементів - велика витрата порівняно дорогого високочистого кремнію, велика частина якого грає роль пасивної підкладки.

Використання полі- і мульти- кристалічного кремнію відрізняється від злитків кремнію невисоким ступенем очищення з блочною кристалічною структурою, тому він більш дешевий, однак сонячні елементи на його основі менш ефективні в порівнянні з монокристалічним матеріалом. На відміну від технології виготовлення на монокремнієвих пластинах, тонкоплівкові сонячні елементи забезпечують потенціал для зниження витрат в процесі виробництва за рахунок економії матеріалів та режимів інтегрованої ізоляції при низьких температурах і застосуванні високого рівня автоматизації в серійному виробництві. ККД сучасних тонкоплівкових сонячних батарей на основі аморфного кремнію близько 10 %, фотомодуль на основі телуриду кадмію – 10-11 %, на основі селеніду міді-індію-галію – 12-13 %.

Перспективними на наш погляд є сонячні батареї, які засновані на нано-технологіях. Створення таких сонячних елементів вимагає наявності низько-розмірної композитної структури.

Було створено та досліджено сонячні елементи у вигляді низько-розмірної композитної структури на основі нанопоруватого кремнію та тонких провідних оксидів, які мають нові модифіковані оптоелектронні властивості. Композитна структура SnO₂:F/PSi/*p*-Si/ має ККД перетворення сонячної енергії 17,4%, що відповідає поліпшенню параметрів існуючих сонячних елементів, а невеликі економічні витрати при-ваблюють для практичного застосування.

Solar Cells Based on Low-dimensional Nanocomposite Structures

S.L. Khrypko, V.V. Kidalov

Berdiansk State Pedagogical University, 4, Schmidt St., 71100 Berdiansk, Ukraine

Converting solar energy into electric energy with using of solar batteries is a major task for developers and research teams. In this article we will look at the development of different generations of solar batteries for to create a nanocomposite structure. Production of solar batteries has gone through some steps, taking into account technological and economic aspects that have been associated with improved of their parameters.

Thus the first generations of solar batteries have been based on the single-crystal silicon substrates (c-Si). The use of polycrystalline silicon and multi-crystalline allowed lower costs of modules, but due to the efficiency of solar energy conversion. The solar batteries of the second generation were based on thin-film technology, in which use different materials: silicon films based on amorphous silicon (a-Si), a film based on cadmium telluride (CdTe) and film selenide copper-indium-gallium (CuInGaSe₂, or CIGS). The use of such technology has allowed increasing the coefficient of performance (COP) solar cell with a significant reduction in costs. The solar batteries of third-generation based on nanotechnology, nanocrystals and nano-sized clusters of semiconductors. The creation of such solar cells requires availability of a low-dimensional composite structure. Low-dimensional nanocomposite structures that are constructed on quantum dots and nano-porous materials have new modified optoelectronic properties. They can be used in solar elements, where absorption bands can be optimally adapted to the wavelength of radiation light. These structures could theoretically can lead to increased efficiency of solar energy conversion more than 65%, which can double practically current efficiency of solar batteries.

Keywords: Nanotechnology, Nanocrystals, The porous silicon, The composite structure, Solar cells.

Солнечные батареи на основе низко-размерных нанокompозитных структур

С.Л. Хришко, В.В. Кидалов

Бердянський державний педагогічний університет, ул. Шмидта, 4, 71100, Бердянськ, Україна

Преобразования энергии солнца в электрическую энергию с помощью солнечных батарей является главной задачей для разработчиков и исследовательских групп. В этой статье мы рассмотрим развитие различных поколений солнечных батарей для создания нанокompозитной структуры. Изготовление солнечных батарей прошло через некоторые шаги с учетом технологических и экономических аспектов, что было связано с улучшением их параметров.

Так солнечные батареи первого поколения были основаны на подложках монокристаллов кремния (с-Si). Применение поли- и мульти- кристаллического кремния позволило снизить стоимость модулей, но за счет эффективности преобразования солнечной энергии. Солнечные батареи второго поколения были основаны на тонкопленочной технологии, использующие различные материалы: кремниевые пленки на основе аморфного кремния (а-Si), пленки на основе теллурида кадмия (CdTe) и пленки селенида меди-индия-галлия (CuInGaSe₂, или CIGS). Использование такой технологии позволило увеличить коэффициент полезного действия (КПД) солнечной батареи со значительным снижением затрат. Солнечные батареи третьего поколения основаны на нано-технологиях, нанокристаллах и наноразмерных кластерах полупроводников. Создание таких солнечных элементов требует наличия низко-размерной композитной структуры. Низко-размерные нанокompозитные структуры, построенные на квантовых точках и нанопористых материалах, имеют новые модифицированные опто-электронные свойства. Они могут быть применены в солнечных элементах, где полосы поглощения могут быть оптимально приспособлены к длине волны облучающего света. Такие структуры теоретически могут привести к повышению эффективности преобразования солнечной энергии более 65%, что может удвоить практически существующую эффективность солнечных батарей.

Ключевые слова: Нанокристаллы, Пористый кремний, Композитная структура, Солнечный элемент.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.N. Shmyreva, *Ele Com. Eng.* **39**, 56 (2005).
2. М.Б. Каган, А.А. Полисан, *Материалы электронной техники* **3**, 15 (2003) (M.B. Kagan, A.A. Polisan, *Materialy elektronnoy tekhniki* **3**, 15 (2003)).
3. А.М. Васильев, А.П. Ландсман *Полупроводниковые преобразователи* (Москва: Советское радио: 1971) (A.M. Vasil'yev, A.P. Landsman, *Poluprvodnikovyye preobrazovateli* (Moskva: Sovetskoye radio: 1971)).
4. М.С. Соминский, *Солнечная энергетика* (Москва: Наука: 1965) (M.S. Sominskiy, *Solnechnaya energetika* (Moskva: Nauka: 1965)).
5. S.L. Khrypko, *Photoelectronics* **17**, 45 (2008).
6. Н.Л. Дмитрук, И.Б. Мамонтова, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* **35**, 67 (2000) (N.L. Dmitruk, I.B. Mamontova, *Optoelektronika i poluprovodnikovaya tekhnika* **35**, 67 (2000)).
7. S.L. Khrypko, *Sensor. Electronics. And Microsystem. Technologies* **2**, 24 (2007).
8. S.L. Khrypko, G.K. Zholudev, *J. Nano- Electron. Phys.* **3**, No 3, 84 (2011).
9. D. Rech, H. Wagner, *Appl. Phys. A* **69**, 155 (1999).
10. S.L. Khrypko, D.I. Levinson, G.K. Zholudev, *4-th Internat. Symp. On Space Means for Power Utilities* (Montreal: 1997).
11. V.M. Aroutionian, K. Martirosyan, P. Soukissian, *J. Phys. D* **37** No 19, 25 (2004).
12. P. Panek, *Appl. Phys. Lett.* **12** No 1, 45 (2004).
13. G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, *Phys. Rev. B* **61** No 15, 10206 (2000).
14. C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, *Thin Solid Films* **480**, 466 (2005).
15. J.Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **45** No 2, 558 (2004).
16. V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58** No 9, 856 (1991).
17. Yu.A. Nikolaev, V.Yu. Rud, Yu.V. Rud, E.I. Terukov, *Semiconductors* **36** No 10, 1128 (2002).
18. G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, M.B. Zaks, A.M. Sitnikov, O.I. Solodukha, *Semiconductors* **42** No 4, 415 (2008).
19. M.N. Levin, V.N. Semenov, O.V. Ostapenko, *Tech. Phys. Lett.* **28** No 10, 19 (2002).
20. S. Ngamsinlapasthian, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90** No 14, 2129 (2006).
21. A.N. Tiwari, *Prog. Photovoltaics.* **12**, 33 (2004).
22. G.S. Khrypunov, *Functional Mater.* **12** No 3, 1 (2005).
23. A. Morales-Acevedo, *Sol. Energy* **80** No 6, 675 (2006).
24. A. Bosio, et al., *Cryst. Res. Technol.* **40** No 10-11, 1048 (2005).
25. M.A. Contreras, *Prog. Photovoltaic.* **7**, 311 (1999).
26. И.И. Марончук, В.В. Цыбуленко, А.Г. Воронин, А.И. Марончук, *Нові технології* No 2, 99 (2006) (I.I. Maronchuk, V.V. Tsybulenko, A.G. Voronin, A.I. Maronchuk, *Novi tekhnologii* No 2, 99 (2006)).
27. С.Л. Хришко, *Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка* **1**, 157 (2007) (S.L. Khrypko, *Visnyk SumDU. Seriya Fizyka, matematyka, mekhanika* **1**, 157 (2007)).
28. V. Yerokhov, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **3** No 4, 291 (1999).
29. С.Л. Хришко, *Інженерна фізика* **4**, 44 (2014) (S.L. Khrypko, *Inzhenernaya fizika* **4**, 44 (2014)).
30. P. Menna, S. Tsuo, *Properties of porous silicon* (London: INSPEC: 1997).
31. N. Memarian, I. Concina, A. Braga, S.M. Rozati, A. Vomiero, G. Sberveglieri, *Angew. Chem-Ger. Edit.* **123**, 12529 (2011).
32. A.A. Dakhel, F.Z. Henary, *Cryst. Res. Technol.* **38** No 11, 979 (2003).
33. T. Nakao, T. Nakada, Y. Nakayama, K. Miyaatani, Y. Kimura, Y. Saito, C. Kaito, *Thin Solid Films* **370**, 155 (2000).
34. R. Jayakrishnan, S. Tina, S.T. Theresa, K.C. Sudha, K.P. Vijayakumar, *J Appl. Phys.* **102**, No 4 043109 (2007).
35. Б.И. Козыркин, Н.А. Голованов, В.Г. Минкина, В.П. Попов, И.Л. Захаров, *Электронная техника. Сер. Материалы* No 3, 46 (1989) (B.I. Kozyrkin, N.A. Golovanov, V.G. Minkina, V.P. Popov, I.L. Zakharov, *Elektronnaya tekhnika. Ser. Materialy* No 3, 46 (1989)).
36. С.Л. Хришко, *Ученые записки Таврического национального университета им.В.И. Вернадского. Серія Фізика* **20(59)** No 1, 147 (2007) (S.L. Khrypko, *Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im.V.I. Vernadskogo. Seriya Fizika* **20(59)** No 1, 147 (2007)).
37. Г.К. Жолудев, С.Л. Хришко. *Нові технології.* **17** No 3, 17

- (2007) (G.K. Zholudev, S.L. Khrypko, *Novi tehnolohii* 17 No 3, 17 (2007)).
38. Г.К. Жолудев, С.Л. Хрипко, *ФХТТ*. 10 No1, 149 (2009) (G.K. Zholudev, S.L. Khrypko, *Phys. Chem. Solid State* 10 No 1, 149 (2009)).
39. K. Daoudi, C.S. Sandu, A. Moadhen, C. Ghica, B. Canut, V.S. Teodorescu, M.G. Blanchin, J.A. Roger, M. Oueslati, B. Bessaïns, *Mater. Sci. Eng.* 101, 262 (2003).
40. С.Л. Хрипко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* 7 No 3, 833 (2009) (S.L. Khrypko, *Nanosystemy, nanomaterialy, nanotekhnologii* 7 No 3, 833 (2009)).
41. С.Л. Хрипко, Г.К. Жолудев, *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, Серия «Физика»* 21(60) No 1, 139 (2008) (S.L. Khrypko, G.K. Zholudev, *Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsionalnogo universiteta im. V.I. Vernadskogo, Seriya «Fizika»* 21(60) No 1, 139 (2008)).
42. S.L. Khrypko, O.Ye. Kudina, *Ele. Com. Eng.* No 5, 19 (2010).
43. S.L. Khrypko, *J. Nano- Electron. Phys.* 1 No 1, 92 (2009).
44. H. Kawazoe, K. Ueda, *J. Am Ceram. Soc.* 82, No 12, 3330 (1999).
45. A.M. Orlov, B.M. Kostishko, L.I. Gonchar, *Tech. Phys. Lett+*. 24 No 3, 1 (1998).
46. Ü. Özgür, Y.I. Alivoy, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikoy, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* 98, 41301 (2005)
47. S.A. Khaldoun, O. Khalid, Z. Hassan, *Superlattice. Microst.* 5, 517 (2011).
48. Y.S. Kim, W.P. Tai, S.J. Shu, *Thin Solid Films* 491, 153 (2005).
49. J.L. Zhao, X.W. Sun, H. Ryu, Y.B. Moon, *Opt. Mater.* 33, 768 (2011).
50. V.V. Siva Kumar, P. Singh, A. Kumar, D.K. Avasthi, *Nucl. Instrum. Meth. B* 244, 91 (2006).
51. Y.M. Tao, S.Y. Ma, H.X. Chen, J.X. Meng, L.L. Hou, Y.F. Jia, X.R. Shang, *Vacuum* 85, 744 (2011).
52. W. Zhaoyang, S. Liyuan, H. Lizhong, *Vacuum* 85, 397 (2010).
53. W. Shena, Y. Zhao, T. Zhang, *Thin Solid Films* 483, 382 (2005).
54. O. Lupan, T. Pauport, V.V. Ursaki, I.M. Tiginyanu, *Opt. Mater.* 33, 914 (2011).
55. U.N. Maiti, P.K. Ghosh, S.Nandy, K.K. Chattopadhyay, *Physica B* 387, 103 (2007).
56. Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов, *Квантовая физика* (Москва: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана: 2004) (L.K. Martinson, Ye.V. Smirnov, *Kvantovaya fizika* (Moskva: Izd-vo MG TU im. N.E. Bauman: 2004)).
57. T. Coutts, D. Young, X. Li, *J. Vac. Sci. Technol.* 18 No 6, 2646 (2000).
58. K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34 No 21, 3097 (2001).
59. B. Szyszka, V. Sittinger, X. Jiang, R. Hong, W. Werner, A. Pflug, M. Ruske, A. Loppb, *Thin Solid Films* 442, 179 (2004).
60. S.L. Khrypko, *J. Crystalliz. Proc. Techn.* 3 No 3, 81 (2013).