

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Кафедра комп'ютерної інженерії та електроніки

Левко Олександр Віталійович

УДК 004:681.5

Спеціальність 123 «Комп'ютерна інженерія»
(шифр та назва спеціальності)

Кваліфікаційна робота
на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня бакалавр
(бакалавр, спеціаліст, магістр)

Особливості формування структур сонячних елементів з високим коефіцієнтом корисної дії

Features of the formation solar cells structures with a high efficiency

Науковий керівник:
Доктор технічних наук,
професор Новосядлий С.П.

Рецензент:
д.ф.-м.н, професор
кафедри фізики та хімії
твердого тіла Горічок І.В.

Івано-Франківськ
2023

АНОТАЦІЯ

Використання відновлювальних джерел енергії до яких відносять і сонячні елементи (фотоелектричні перетворювачі) є досить перспективним. Проблемою є висока вартість фотоперетворювачів та відносно невеликий коефіцієнт корисної дії. У даній роботі проведено огляд принципів роботи фотовольтаїчних комірок. Розглянуто елементну базу для сонячних елементів: поряд з класичними матеріалами для ФЕП з ефективністю 20-25%, що виготовлені з монокристалічного чи полікристалічного кремнію, галій арсеніду, кадмій телуриду на перші позиції з ефективностями порядку 40% виходять сонячні елементи виготовлені на базі інноваційних матеріалів, зокрема, з кількома фотоелектричними переходами чи із застосуванням різного роду оптики і (або) фотоконцентраторів.

ABSTRACT

The use of renewable energy sources, which include solar cells (photoelectric converters), is quite promising. The problem is the high cost of photoconverters and a small efficiency factor. This paper reviews the principles of operation of photovoltaic cells. The element base for solar cells is considered: along with classic materials for FEP with an efficiency of 20-25%, made of monocrystalline or polycrystalline silicon, gallium arsenide, cadmium telluride, solar cells made on the basis of innovative materials take the first positions with efficiencies of about 40%. in particular, with several photoelectric transitions or with the use of various types of optics and (or) photoconcentrators.

					123.KI.41.8		
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>			
Розробив		Левко О.В.			<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Аркушіє</i>
Перевірив		Новосядлий С.П				3	1
Н. Контр.							
Затвердив							

Міністерство освіти і науки України
 Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
 Фізико-технічний факультет
 Кафедра «Комп'ютерної інженерії та електроніки»

Пояснювальна записка
 до кваліфікаційної роботи на тему:
**Особливості формування структур сонячних елементів з високим
 коефіцієнтом корисної дії**

					123.КІ.41.8			
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
Розробив		Левко О.В.			Пояснювальна записка	<i>Літ.</i>	<i>Арк.</i>	<i>Аркушів</i>
Перевірив		Новосядлий С.П.				4	45	
Н. Контр.		Павлюк М.Ф.						
Затвердив								

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1 ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ФОТОЕЛЕМЕНТІВ	7
1.1 Напівпровідники. Власна і домішкова провідність її залежність від температури і освітленості.....	7
1.2 Принцип функціонування фотоелектричних перетворювачів	11
1.3 Ефективність сонячних елементів	14
2 ФЕП НА ОСНОВІ ТОНКИХ ПЛІВОК СУЛЬФІДІВ МІДІ І КАДМІЮ	18
2.1 Технологія отримання сульфідів кадмію і міді та їх властивості	19
2.2 Методи формування структур $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$	20
2.3 Електрофізичні параметри і характеристики тонкоплівкових СЕ.....	23
2.4 Спектральна чутливість СЕ, сформованих на гетероструктурах $\text{Cu}_2\text{S-CdS}$.	26
3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУР СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ.....	30
3.1 Параметри для оцінки рівня ефективності ФЕП.....	30
3.2 Технічні методи підвищення ефективності.....	37
3.3 Формування високопродуктивних структур елементів третього покоління CIGS	44
ВИСНОВКИ.....	48
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	49

					123.КІ.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

ВСТУП

Будь яка діяльність вимагає затрат енергії. Діяльність людини — не виняток, тому для підтримки функціонування людського суспільства потрібні витрати енергії, які постійно зростають.

Традиційна енергетика базується на використанні викопних енергоносіїв (газ, нафта, вугілля), що рано чи пізно вичерпаються на Землі. Також використовується атомна енергетика, але розвідані запаси уранових руд також будуть виснажені згідно з прогнозами у найближчі 100 років. Альтернативою може бути термоядерний синтез, але керована термоядерна реакція поки що не реалізована і в найближчій перспективі навряд чи буде здійснена. Тому використання відновлювальних джерел енергії до яких відносять і сонячні елементи (фотоелектричні перетворювачі) є досить перспективним. Проблемою є висока вартість фотоперетворювачів та невеликий коефіцієнт корисної дії. Проте вчені у багатьох лабораторіях світу досліджують нові сполуки для підвищення ефективності ФЕП і зменшення їх вартості.

Видно що поряд з «класичними» матеріалами для ФЕП з ефективністю 20-25%, що виготовлені з монокристалічного чи полікристалічного кремнію, галій арсеніду, кадмій телуриду на перші позиції з ефективностями порядку 40% виходять сонячні елементи виготовлені на базі інноваційних матеріалів, зокрема, з кількома фотоелектричними переходами чи із застосуванням різного роду оптики і (або) фотоконцентраторів.

Метою даної роботи є:

- Вивчити принципи роботи фотоелектричних перетворювачів
- Дослідити фізичні та інженерні особливості формування структур ефективних фотовольтаїчних модулів (ФЕП).
- Ознайомитися з методами моделювання і діагностики ФЕП

					123.KI.41.8	Арк.
						6
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1 ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ФУНКЦІОНУВАННЯ ФОТОЕЛЕМЕНТІВ

1.1 Напівпровідники. Власна і домішкова провідність її залежність від температури і освітленості.

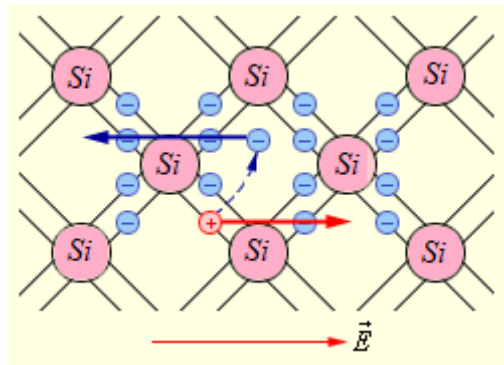
До групи атомних напівпровідників належать: *B, C, Si, P, S, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, I.*

На відміну від атомів металу атоми напівпровідників побудовані так, що їхні зовнішні електрони досить сильно зв'язані з ядрами. Тому при конденсації таких атомів у тверде тіло зовнішні електрони залишаються в складі своїх атомів.

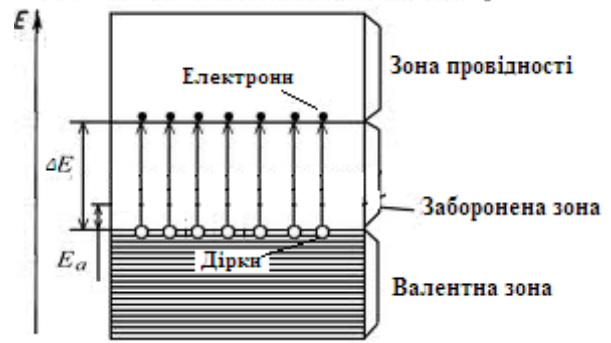
Розглянемо класичний напівпровідник – кремній Si. У атомів кремнію на зовнішніх електронних оболонках містяться по чотири валентних електрони, за допомогою яких між атомами здійснюються зв'язки.. Спрощену схему кристалічної ґратки зображено на рисунку 1.1. *а*. Зв'язок між сусідніми атомами здійснюється за допомогою двох електронів, що утворюють так званий ковалентний зв'язок.

У напівпровідниках при $T = 0 \text{ K}$ всі енергетичні рівні валентної зони повністю заповнені електронами, а рівні зони провідності вільні. Ці зони розділені забороненою зоною, ширина якої $\Delta E = 2 - 3 \text{ eV}$. Через відсутність електронів у зоні провідності (вільних електронів) при $T = 0 \text{ K}$ напівпровідник не проводить струму. З підвищенням температури напівпровідника відбуваються переходи електронів із валентної зони у зону провідності рисунок 1.1 *б*. Щоб відірвати найменш зв'язані електрони від атома напівпровідника, перетворивши їх в електрони провідності, треба надати цим електронам ззовні деяку енергію W_i , яка дорівнює енергії іонізації. Значна залежність концентрації носіїв заряду у напівпровідниках від температури свідчить про те, що електрони провідності виникають під дією теплового руху [3].

					123.KI.41.8	Арк.
						7
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



а



б

Рисунок 1.1 – Механізм власної провідності напівпровідника

Електрони, що перейшли у зону провідності, здатні створювати електричний струм. У валентній зоні звільняється один із квантових станів, який не зайнятий електроном. Такий стан називають діркою.

Дірка має позитивний заряд (нескомпенсований позитивний заряд атомів кристалічної ґратки, які втратили електрон зв'язку), який за величиною дорівнює заряду електрона

У чистому напівпровіднику при певній температурі встановлюється динамічна рівновага між кількістю пар носіїв заряду (електрон, дірка), що утворюються, і кількістю пар, що рекомбінують за одиницю часу.

Електронна і діркова електропровідності напівпровідників, в яких відсутні домішки атомів інших хімічних елементів, називають власною провідністю. У разі власної провідності концентрації вільних електронів і дірок однакові. Характерною ознакою напівпровідників є від'ємний температурний коефіцієнт опору, тобто з підвищенням температури напівпровідника його опір зменшується.

Питома електропровідність напівпровідників при нагріванні в певному температурному інтервалі зростає за експоненціальним законом

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

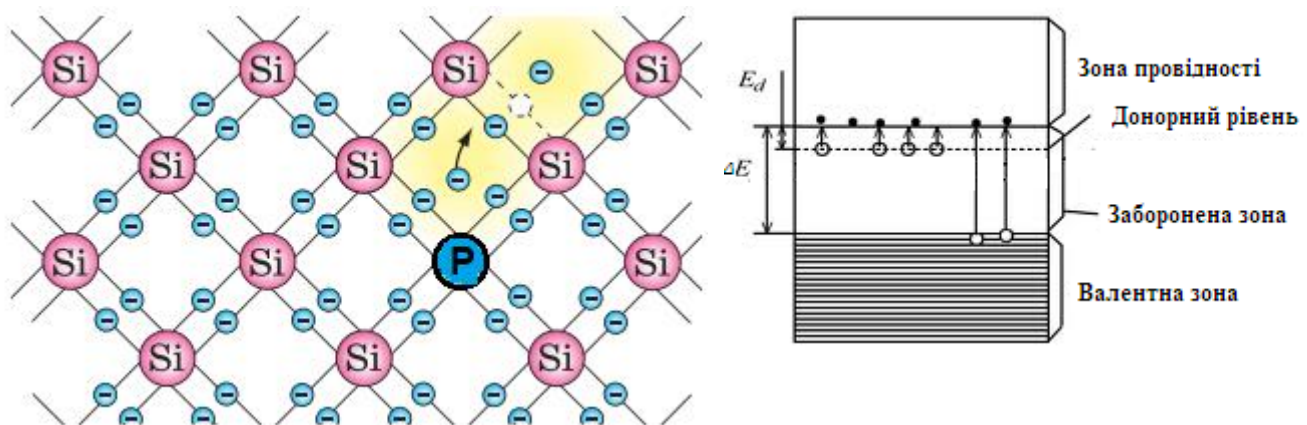
де ΔE —ширина забороненої зони. Коефіцієнт σ_0 —константа, характерна для даного напівпровідника.

						123.КІ.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			8

Введення в чистий напівпровідниковий кристал п'яти- або трьохвалентних домішкових атомів сильно впливає на властивості напівпровідника.

Нехай у напівпровідник введено домішку, атоми якої мають більше валентних електронів, ніж атоми силіцію (фосфору, миш'яку, сурми, в яких є п'ять валентних електронів). Чотири із п'яти електронів домішкових атомів беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків з чотирма найближчими атомами. П'ятий електрон атома домішки у зв'язках із сусідніми атомами участі не бере. Його енергія зв'язку з атомом домішки зменшується, оскільки кулонівські сили притягання цього електрона в кристалі зменшуються в ϵ разів (діелектрична проникність силіцію $\epsilon = 12$). Внаслідок цього атоми порівняно легко втрачають електрони, які не беруть участі у валентних зв'язках — у кристалі з'являються вільні електрони. Домішки, які зумовлюють додаткову появу електронів, називають донорними. Напівпровідники з донорною домішковою провідністю називають напівпровідниками n-типу [2].

У зонній теорії електропровідність напівпровідників n-типу пояснюється появою у забороненій зоні поблизу нижнього краю зони провідності домішкового донорного енергетичного рівня (рисунок. 1.2 б).



А

Б

Рисунок 1.2 – Напівпровідник n-типу

Різниця між значеннями енергії донорного рівня і нижнім рівнем зони провідності E_d являє собою енергію іонізації донорних домішок.

Коли у напівпровідник введено домішкові атоми, валентність яких менша від валентності атомів кристала, а для германію такими домішковими атомами можуть бути атоми бору (B), галію (Ga), індію (In), один із ковалентних зв'язків буде незаповненим, оскільки домішковий атом має тільки три валентних електрони. Внаслідок теплового руху деякі валентні електрони атомів силіцію здатні перейти на незаповнений ковалентний зв'язок біля домішкового атома. Для цього необхідна значно менша енергія, ніж енергія для подолання забороненої зони. В місцях розривання ковалентних зв'язків між атомами германію виникає дірка, якій відповідає некомпенсований позитивний заряд (рис. 1.3). Домішки, які зумовлюють діркову провідність, називають акцепторними.

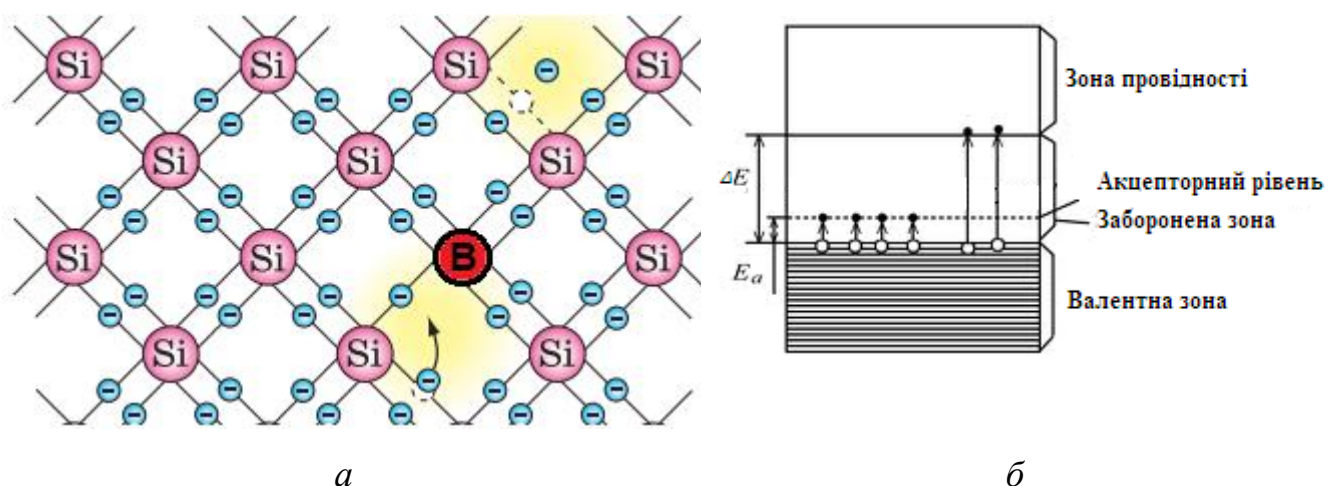


Рисунок 1.3 – Напівпровідник р-типу

Домішкова провідність напівпровідників, зумовлена рухом дірок, називається дірковою, або провідністю р-типу. Провідність р-типу зонна теорія пояснює так. При введенні в кристал акцепторних домішок у забороненій зоні поблизу верхнього рівня валентної зони розташовується домішковий акцепторний енергетичний рівень (рис. 1.3 б). Різниця між значеннями енергії акцепторного рівня і верхнім рівнем валентної зони являє собою енергію іонізації акцепторних домішок, яка значно менша ширини забороненої зони.

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

Енергії іонізації донорів і акцепторів мають майже однаковий порядок і за величиною близькі до значення kT при кімнатній температурі ($kT = 0,026$ еВ). Тому теплова іонізація донорних і акцепторних домішок істотно впливає при кімнатній температурі на величину електропровідності кремнію. З підвищенням температури концентрація домішкових носіїв струму швидко досягає насичення, тобто практично звільняються всі донорні або заповнюються електронами всі акцепторні рівні. При дальшому підвищенні температури все більше проявляється власна провідність напівпровідника. Якщо в напівпровіднику є одночасно домішки n - і p -типів, то характер провідності залежить від того, які з цих домішок створюють підвищену концентрацію носіїв струму.

1.2 Принцип функціонування фотоелектричних перетворювачів

Розглянемо явища, які відбуваються в місці контакту двох напівпровідників з різними типами провідності. Такий контакт називається p - n -переходом.

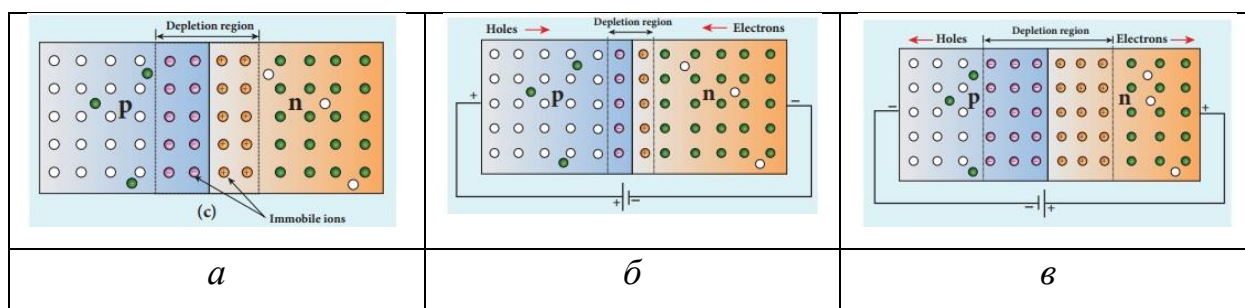


Рисунок 1.4 – Провідність p - n переходу

Для отримання p - n -переходів у пластинку чистого напівпровідника вводять дві домішки — донорну і акцепторну. Перша надає напівпровіднику електронну провідність, а друга — діркову.

Розглянемо механізм основних процесів, які відбуваються в p - n -переході. Внаслідок теплового руху електрони з n -області переходять у p -область і там

рекомбінують з дірками, а дірки з p -області переходять в n -область і там рекомбінують з електронами. При цьому в n -області біля межі поділу з'явиться позитивний об'ємний заряд, а в p -області — негативний (рисунку 1.4.а) Отже, на межі поділу областей утвориться подвійний електричний шар некомпенсованих зарядів, електричне поле якого напрямлене від напівпровідника n -типу до p -типу. Це поле перешкоджатиме дальшому переходу носіїв струму з однієї області в другу.

Розподіл зарядів у p - n -переході змінюється під впливом зовнішнього електричного поля. Коли зовнішнє поле напрямлене від p - до n -області, то p — n -перехід пропускає струм (рисунку 1.4.б), коли ж напрям поля протилежний, то струм практично не проходить (рисунку 1.4.в). Таким чином, контакт двох напівпровідників має односторонню провідність або вентильну властивість. Його вольт-амперна характеристика нелінійна. При вмиканні p — n -переходу в коло змінного струму він діятиме як випрямляч.

Елементарний фотоелектричний перетворювач у своїй сутності є фотодіодом, що виготовлений на базі p — n -переходу який можна освітлювати. У рівноважному стані, за відсутності світлового потоку, концентрація носіїв, розподіл потенціалу такі ж як і у звичайному p - n -контакті. При наявності світлового потоку p — n -перехід поглинає фотони з енергією, більшою за ширину забороненої зони, в n -області виникають електрони і дірки (фотоносії). Фотоносії йдуть до межі p - n -переходу і розділяються електричним полем p - n -переходу: дірки переходять в p -область, а електрони залишаються біля границі p - n -переходу і n -області. Таким чином, дірки дають позитивний заряд p —області, а електрони n -області, виникає різниця потенціалів — фотоЕРС [4]. Величина фотоЕРС буде залежати від освітленості. ВАХ освітленого p - n -переходу зображено на рисунку 1.5. Видно, що фотогальванічний режим роботи реалізовується у IV квадранті координатної площини.

						123.KI.41.8	Арк.
							12
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

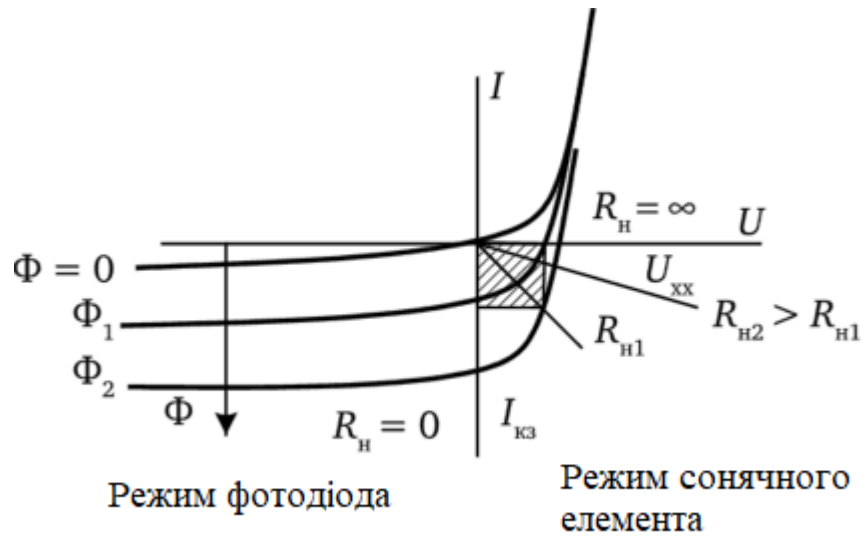


Рисунок 1.5 – Режими роботи освітленого р-п-переходу

Фотовольтаїчний модуль – конструкція, яка складається з набору взаємозв’язаних фотоелектричних комірок (cell – англ. комірка). Кожна комірка є р-п переходом, що генерує фотоЕРС. Коли фотон сонячного світла генерує електронно-діркові пари, то формується струм. Для цього кожна комірка оснащується струмознімними шинами.

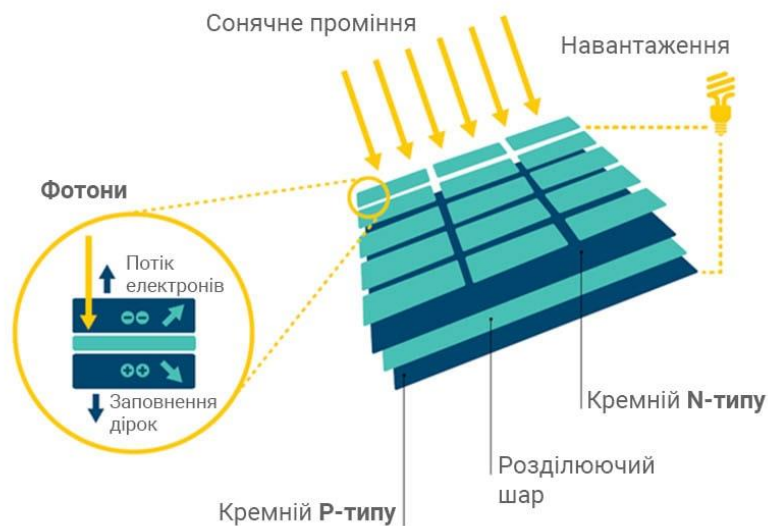


Рисунок 1.6 – Фотовольтаїчні модулі

1.3 Ефективність сонячних елементів

Ефективність сонячної батареї – це частина енергії сонячного випромінювання, яку сонячна батарея може перетворити в електрику.

Ефективність сонячних елементів, що використовуються у ФЕП, у поєднанні з широтою та кліматом визначає річну вироблену системою енергію. Наприклад, сонячна панель з ефективністю 20% і площею 1 м² буде виробляти 200 кВт·год/рік за стандартних умов випробувань. Стандартними умовами є опромінення 1000 Вт/м² протягом 2,74 годин на день. Зазвичай сонячні батареї упродовж дня піддаються впливу сонячного світла, але сонячне опромінення протягом більшої частини дня становить менше 1000 Вт/м². Сонячна панель може виробляти більше, коли сонце високо в небі, і буде виробляти менше в хмарних умовах, або коли сонце знаходиться низько над горизонтом, зокрема взимку.

Два фактори, які впливають на ефективність сонячної фотоелектричної системи і залежать від місця розташування – це дисперсія та інтенсивність сонячного випромінювання. Регіони з високим рівнем випромінювання протягом року – це Близький Схід, Північне Чилі, Австралія, Китай і Південний Захід США [6][7]. У високопродуктивній сонячній зоні, як-от центральний Колорадо, де річне випромінювання становить 2000 кВт·год/м²/рік [8], можна очікувати, що панель вироблятиме 400 кВт·год енергії на рік. Однак у штаті Мічиган, який отримує лише 1400 кВт·год/м²/рік [8], річний вихід енергії впаде до 280 кВт·год для тієї ж панелі. У більш північних європейських широтах продуктивність значно нижча: 175 кВт/год річної виробленої енергії в південній Англії чи центральній Україні за тих же умов [9].

Фактори, що впливають на ефективність ФЕП включають: відбивну здатність, термодинамічну ефективність, ефективність поділу носіїв заряду, ефективність збору носіїв заряду та провідність [10,11]. Оскільки ці параметри важко виміряти безпосередньо, замість них вимірюються інші параметри, зокрема квантова ефективність, коефіцієнт напруги холостого ходу і коефіцієнт

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

заповнення. Втрати на відбиття враховуються значенням квантової ефективності, оскільки вони впливають на "зовнішню квантову ефективність". Втрати на рекомбінацію враховуються квантовою ефективністю, коефіцієнтом напруги холостого ходу і значеннями коефіцієнта заповнення. Резистивні втрати в основному враховуються значенням коефіцієнта заповнення, але також вносять свій внесок у значення квантової ефективності та коефіцієнта напруги холостого ходу. У 2019 році світовий рекорд ефективності сонячних елементів у 47,1% був досягнутий завдяки використанню багатоперехідних концентраторних сонячних елементів, розроблених у Національній лабораторії відновлюваної енергії, Голден, Колорадо, США [12].

Також, користуючись методами класичної термодинаміки можна оцінити максимально можливу термодинамічну ефективність ФЕП.

Якщо є джерело тепла при температурі T_1 і холодильник при температурі T_2 , максимальне теоретично можливе значення відношення отриманої роботи до підведеного тепла становить визначається за законом Карно

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Якщо взяти $T_1=6000$ К для температури сонця і $T_2=300$ К для умов навколишнього середовища на землі, це становитиме 95%. У 1981 році Алексіс де Вос і Герман Пауельс показали, що це можливо за допомогою стека з нескінченної кількості комірок із забороненою зоною від нескінченності (перші комірки, на які натрапляють вхідні фотони) до нуля. Розрахована максимальна теоретична ефективність становить 86,8% для стека з нескінченної кількості комірок, використовуючи вхідне концентроване сонячне випромінювання [14]. Коли вхідне випромінювання надходить лише з ділянки неба розміром із Сонце, межа ефективності падає до 68,7% [15].

Фактори, що впливають на ефективність перетворення енергії, викладені в статті Вільяма Шоклі та Ганса Квайсера в 1961 році [13].

Ефективність сонячного елемента пов'язана з тим, що сонячне випромінювання має спектр частот, а отже світлові кванти, які падають на

						123.KI.41.8	Арк.
							15
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

фотоелемент мають різну енергію. Цей спектр енергій не завжди співпадає з шириною забороненої зони напівпровідникового елемента.

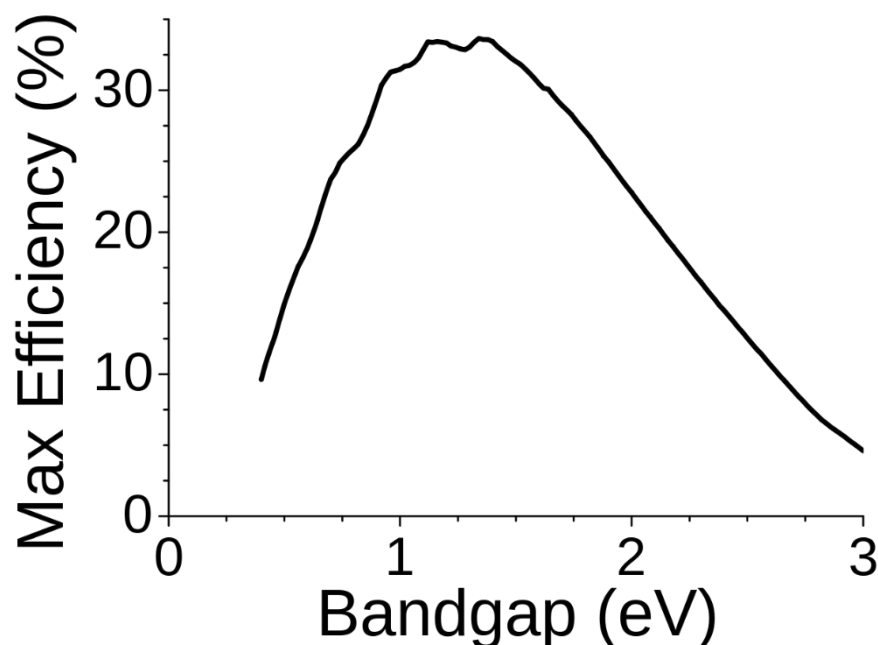


Рисунок 1.7 – Обмеження Шоклі–Квайсера ефективності сонячної батареї з одним переходом при 273 К.

Ця розрахована крива використовує фактичні дані сонячного спектру. Межа ефективності ~34% може бути перевищена багатоперехідними сонячними елементами

Звичайні фотоелектричні системи, однак, мають лише один р–n-перехід і, отже, підпадають під нижню межу ефективності, яку Шоклі та Кейссер називають «максимальною ефективністю». Фотони з енергією, нижчою за ширину забороненої зони напівпровідника, не можуть генерувати електронно-діркову пару, тому їхня енергія не перетворюється на корисний вихід і генерує лише тепло. Для фотонів з енергією, що перевищує енергію забороненої зони, тільки частина енергії, може бути перетворена на електрику. Коли фотон більшої енергії поглинається, надлишкова енергія перетворюється на кінетичну енергію носіїв. Надлишок кінетичної енергії перетворюється на тепло через фононну взаємодію. Традиційні одноперехідні комірки з оптимальною шириною

забороненої зони для сонячного спектру мають максимальну теоретичну ефективність 34%, це називають обмеженням Шоклі-Квайсера [16].

Сонячні батареї з декількома поглиначами з різними забороненими зонами мають вищу ефективність [17]. На коефіцієнт корисної дії безпосередній вплив мають такі параметри, як напруга холостого ходу V_{oc} (open circuit)— напруга на ненавантаженому сонячному елементі, і струм короткого замикання I_{sc} (short circuit) —струм при нульовому навантаженні. Детальніше про це буде у третьому розділі.

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

2.1 Технологія отримання сульфідів кадмію і міді та їх властивості

До складу гетеропереходу Cu_2S-CdS входять наноструктуровані матеріали, у яких такий важливий параметр, як питомий опір, може змінювати на 9 порядків величини. Питомий опір сульфіда кадмію навіть за відсутності легуючих домішок складає величини від 10^{-4} до значень 10^5 Ом·м. Питомий опір сульфідів міді, який має максимальне значення 10^{-2} Ом·м, може зменшуватися на 2-3 порядки. За такого широкого діапазону зміни властивостей матеріалів і різноманітності процесів виготовлення СЕ можна також отримувати високоефективні ФЕП. Спочатку зупинимося на технології отримання цих матеріалів.

Сульфід кадмію (CdS). Плівки CdS зазвичай отримують за допомогою фізичних методів осадження з парової фази, використовуючи в ролі вихідної речовини необхідну сполуку в порошкоподібній формі заданого класу

Електрична провідність нелегованих плівок CdS зумовлене дефектами, які являють собою атоми Cd , що знаходяться в міжвузлях. Питома провідність плівок, осаджених з парової фази, регулюється зміною швидкості їх населення й температури підкладки. Як правило, температура випаровування складає $120^\circ - 250^\circ C$. При температурі підкладки $+150^\circ C$ питомий опір осадженої плівки буде на рівні від 10^{-4} до 10^{-2} Ом·м. За більш високих температур підкладки буде отримана структура CdS ($Cd + H_2S = CdS + H_2\uparrow$) зі значною фотопровідністю і опором $>10^2$ Ом м. Швидкість осадження плівки CdS у таких умовах осадження складає >1 мкм/хв. Сьогодні вже розроблено багато інших методів осадження плівок CdS і $(CdZn)S$, а саме: пульверизацію з наступним піролізом, електрофорез, іонне розчинення (реактивне), трафаретний друк з термообробкою.

Значний інтерес досліджень до плівок $(CdZn)S$, $(Cd + Zn + H_2S) = (CdZn)S + H_2$, які почали використовувати у високоефективних СЕ, зумовлений тим, що за даної структури збільшується ширина забороненої зони у CdS і складає 2,4 eV. Нестабільність сульфідів міді Cu_2S і зумовлює нестабільність СЕ.

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

Дослідженнями було встановлено, що сульфід міді легко окислювати на вологому повітрі і його властивості суттєво змінюються. Дослідження, проведені фірмою «*Philips*», показали, що окислення Cu_2S забезпечує зменшення струму короткого замикання.

Зараз широко використовується метод отримання сульфідів міді, що ґрунтується на хімічній реакції заміщення, яка протікає в поверхневому шарі сульфідів кадмію, який занурений у розчин хлориду міді. Згідно з даною технологією, на поверхню CdS наносять плівку хлориду міді ($CuCl_2$) і далі при заданій температурі $>1000^{\circ}C$ проходить реакція заміщення з утворенням плівки Cu_xS .

При нанесенні сульфідів міді магнетронним методом на плівки $(CdZn)S$, виготовлені СЕ із К.К.Д. $>8\%$.

Результати моделювання СЕ на основі Cu_2S-CdS показують, що за відсутності яких-небудь неоднорідностей усередині шару сульфідів міді він містить дуже вузьку область об'ємного заряду і в ньому майже не проходить падіння напруги, а вся різниця потенціалів припадає на CdS . Виходячи із цього, бачимо, що Cu_2S може розпадатись у тих областях, де через неоднорідності й дефекти локальні значення напруги можуть перевищувати 0,3 В.

У цьому й проявляється нестабільність СЕ. Це вказує на те, що технологія формування шарів не є оптимальною для забезпечення низького рівня дефектності ($<0,05\text{см}^2$). Тут перспективним з точки зору зниження дефектності є метод ВЧ-магнетронного розчеплення мішені в плазмі чистого сірководню, за якого звільнений водень, відновлюючи оксиди, буде суттєво зменшувати дефектність [2].

2.2 Методи формування структур Cu_2S-CdS

Тонкоплівкові СЕ на основі гетероструктур Cu_2S-CdS і $Cu_2S-Zn_xCd_{1-x}S$ сьогодні формують різними методами, у тому числі випаровуванням з подальшим зануренням у розчин; випаровуванням сумісно з реакцією заміщення у твердій фазі; виключно випаровуванням; пульверизацією з наступним піролізом

					123.KI.41.8	Арк.
						20
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

сумісно з окуванням; пульверизацією з наступним піролізом; іонним розчиненням сумісно з реакцією заміщення; послідовним охолодженням шарів за допомогою іонного розпилення; використанням трафаретного друку сумісно з хімічним осадженням розчину; за допомогою електрофорезу сумісно з реакцією заміщення або вакуумним випаровуванням. Вибір технології формування гетероструктури повинен забезпечити максимальне значення К.К.Д. (>15%). Найбільш досконалі тонкоплівкові СЕ зі структурою $Cu_2S - Zn_xCd_{1-x}S$ отримують методом випаровування сумісно з окуванням або хімічною реакцією заміщення у твердій фазі, а також іонним (магнетронним) розпиленням мідної мішені в сірководневій плазмі з наступним окуванням. Розглянемо особливості формування таких гетероструктур і найбільш ефективні методи їх формування. Почнемо з теоретичних положень, за допомогою яких можна якісно пояснити властивості високоефективних СЕ на основі Cu_2S-CdS і $Cu_2S- Zn_xCd_{1-x}S$. Енергетичну зонну діаграму такої структури подано на рис. 11.4 а, що дозволяє виявити характерні особливості елементів зі структурою $Cu_2S - CdS$.

Вираз для густини струму, який протікає при освітленості через СЕ структури $Cu_2S - CdS$, якій відповідає ВАХ (рис. 3.1), має вигляд:

$$I = \frac{V}{R_{sh}A_i} + qA_iN_{Cd}S_l \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \left[\left(\frac{V - IR_S A_i}{n_R kT} \right) - 1 \right] - I_L \quad (2.1)$$

де V - зовнішня прикладена напруга; R_{sh} - шунтуючий (паралельний) опір; A_i - площа; A — площа переходу, яка в текстурованих структурах може бути збільшена в 10 разів; N_{Cd} - густина станів у зоні провідності CdS ; S_l - швидкість рекомбінації на межі двох шарів (незбіг ґраток); ϕ - ефективна висота бар'єра, що не дозволяє електронам переходити через межу розділу із CdS в Cu_2S ; R_S - послідовний опір СЕ; n_R - діодний коефіцієнт, що визначає генераційно-рекомбінаційний процес; I_L - густина фотоструму.

					123.KI.41.8	Арк.
						21
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

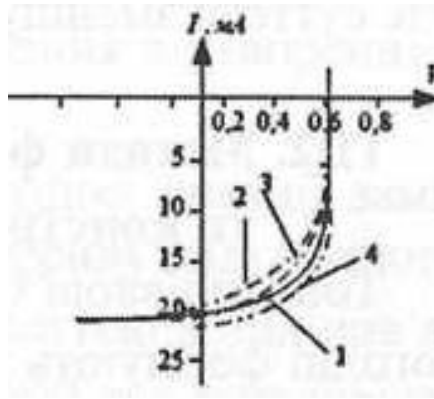


Рисунок 2.1 – ВАХ в умовах АМІ при червоному, оранжевому і синьому світлі

Розв'язуючи рівняння (2.1) у режимі холостого ходу, коли $J=0$, і $R_{sh} \rightarrow \infty$, отримаємо вираз для напруги холостого ходу:

$$V_{OC} = n_R \left[\varphi + kT \ln \left(\frac{I_S A_i}{q A_i N_{Cd} S_l} \right) \right] \quad (2.2)$$

Із цього виразу видно, що на напругу холостого ходу впливає площа переходу, яка в гетероструктурованій структурі може збільшуватися в 10 разів, і температура.

Сьогодні існує дві основні конструкції тонкоплівкових СЕ: фронтально-бар'єрна і тильно-бар'єрна. Під час роботи фронтально-бар'єрних СЕ падаюче світло спочатку поступає в поглинаючий шар Cu_2S ($E_g = 2eV$), тоді як тильно-бар'єрні елементи освітлюються з боку шару оптичного вікна (CdS або $Zn_xCd_{1-x}S$). Якщо тильний контакт має високу відбивну здатність, то світло, зазнаючи багатократного відбивання, може декілька разів проходити через елемент. Тобто до даної назви слід додати "з відбивним контактом". Високоєфективні СЕ як фронтально-, так і тильно-бар'єрної конструкції зазвичай мають сильну відбиваючу поверхню, причому її коефіцієнт відбивання й товщина поглинаючого шару Cu_2S , а також будь-які параметри технологічного процесу, які впливають на ці дві величини, значною мірою визначають вихідні параметри і характеристики СЕ.

					123.KI.41.8	Арк.
						22
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Тут потрібні обов'язково моделювання й оптимізація електрофізичних параметрів технологічного процесу формування СЕ. Схеми конструкції тонкоплівкових СЕ на основі гетеропереходу Cu_2S-CdS подані на рис. 2.2, зокрема фронтально-бар'єрна з відбивним контактом на основі Cu_2S-CdS зображена на рис. 2.2 а, а тильно-бар'єрна - на рис. 2.2 б. При виготовленні фронтально-бар'єрних ТПЕ Cu_2S-CdS шар CdS , як правило, наносять вакуумним випаровуванням (Cu_2S -магнетронним, CdS -термоіонним).

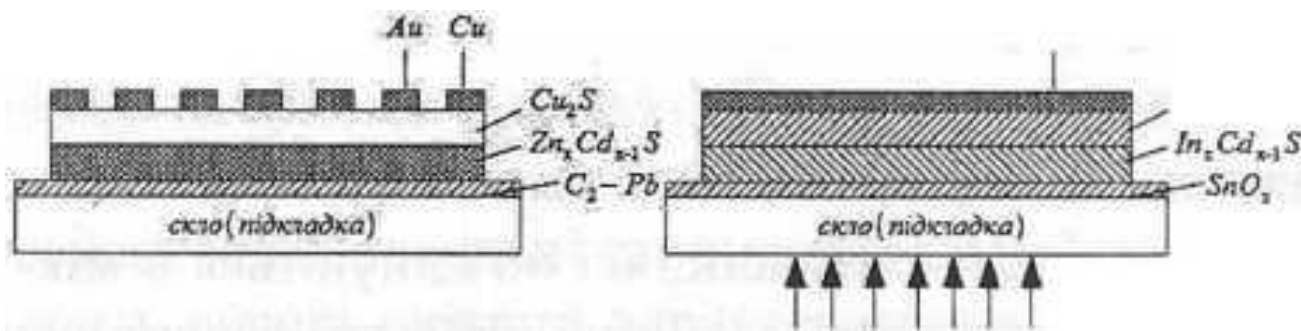


Рисунок 2.2 –Варіанти конструкцій тонкоплівкових СЕ на основі гетероструктури Cu_2S-CdS : а) фронтально-бар'єрна; б) тильно-бар'єрна [2]

Розглянуті виконання тонкоплівкових СЕ на гетероструктурі Cu_2S-CdS , мають свої технологічні варіанти процесів формування структур, які сьогодні найбільш уживані, - вакуумне випаровування та пульверизація з наступним піролізом, і забезпечують виготовлення високоефективних структур СЕ (з К.К.Д. > 12%).

2.3 Електрофізичні параметри і характеристики тонкоплівкових СЕ

Вважається, що найбільш ефективними є тонкоплівкові СЕ із просвітлюючим покриттям, сформованим на гетероструктурі $Cu_2S - Zn_xCd_{1-x}S$, де шар $ZnCdS$ осаджується методом вакуумного випаровування на мідну підкладку з покриттям із Zn , а шар Cu_2S формується мокрим процесом. Такі СЕ в умовах інтенсивності сонячного випромінювання на імітаторі величиною $81,2 \text{ мВт/см}^2$ при площі $0,98 \text{ см}^2$ мають: К.К.Д. = 10,2%, напругу холостого $V_{oc} = 0,6 \text{ В}$, густину струму

					123.КІ.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

короткого замикання $J_{sc} = 8,5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ з коефіцієнтом заповнення $FF = 0,75$. Параметр x , тобто Zn , який використовувався при формуванні шару $ZnCd$ складав 0,16. При зростанні x (тобто вмісту Zn) $x = 0,3-0,35$ за рахунок збільшення напруги холостого ходу К.К.Д. зростає до 15%. Для такої конструкції слід оптимально підібрати електрофізичні параметри просвітлюючого покриття, яке могло б підвищити К.К.Д. до 20%.

На рисунку 2.3 зображені ВАХ високоефективних фронтально-бар'єрних тонкоплівкових СЕ на основі гетероструктур $Cu_2S - ZnCdS$ і Cu_2S-CdS з просвітлюючим покриттям і відбивним контактом, які виготовлені за допомогою вакуумного випаровування.

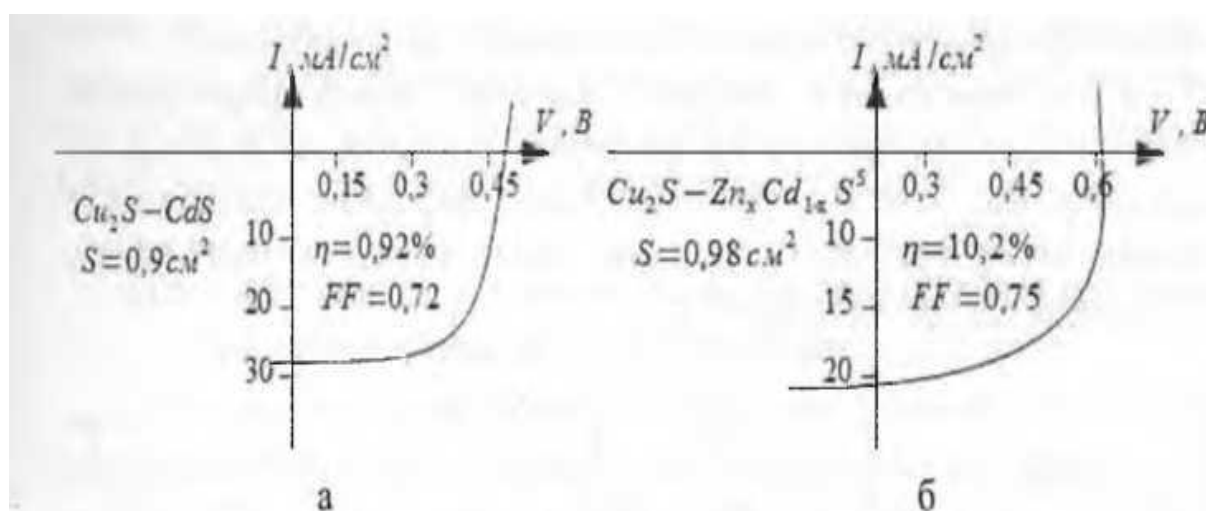


Рисунок 2.3 – Вольт-амперні характеристики високоефективних тонкоплівкових СЕ на основі гетероструктур $Cu_2S - CdS$ а) і $Cu_2S - ZnCdS$ б), виготовлених методом вакуумного випаровування сумісно з мокрим хімічним процесом [2]

Тильно-бар'єрні СЕ на основі Cu_2S-CdS площею 1,7 см з відбивним контактом, виготовлені методом вакуумного випаровування, мали такі параметри: К.К.Д. > 7,2% при $V_{oc} = 0,51 \text{ V}$, $J_{sc} = 19 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,68$.

Тут слід звернути увагу на чистоту хімічних реактивів та їх можливу фільтрацію.

При зменшенні інтенсивності опромінення К.К.Д. СЕ, як показано на рисунку 2.4 а, суттєво знижується. Збільшення інтенсивності випромінення супроводжується плавним зменшенням шунтового опору R_{sh} та ростом послідовного опору R_s .

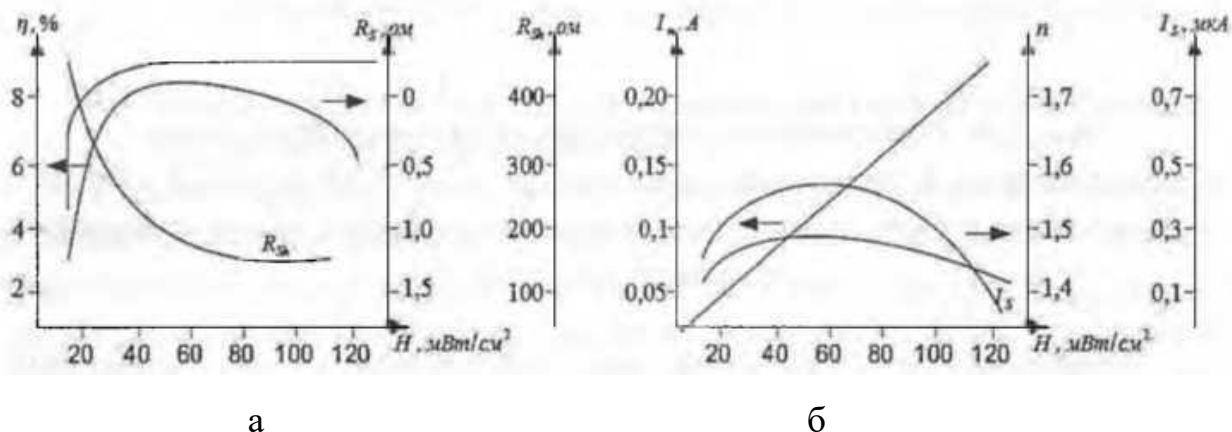


Рисунок 2.4 – Залежність електрофізичних параметрів СЕ зі структурою $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$, сформованих пульверизацією з подальшим піролізом: К.К.Д., послідовного R_s і шунтуючого опорів R_{sh} а), фотоструму I_L , діодного коефіцієнта $n(A)$ оберненого струму I_s гетеропереходу б), від інтенсивності опромінення [2]

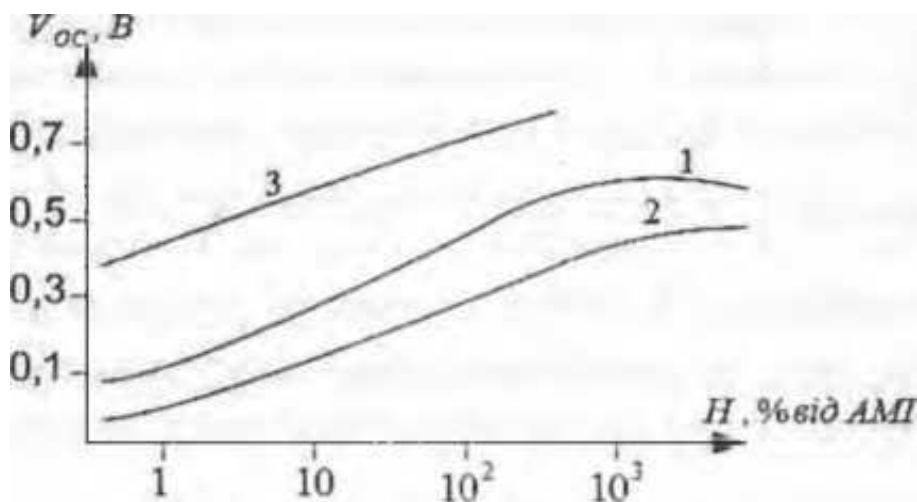


Рисунок 2.5 – Залежність напруги холостого ходу V_{oc} від інтенсивності опромінення H для СЕ на основі структур $\text{Cu}_2\text{S} - \text{ZnCdS}$ (1), $\text{Cu}_2\text{S} - \text{CdS}$ (2), отриманих методом пульверизації, і структур $\text{Cu}_2\text{S}-\text{CdS}$, сформованих вакуумним випаровуванням (3) [2]

Цікавим є розміщення залежностей СЕ, сформованих на різних гетероструктурах і різними технологіями, що ілюструє рис. 2.5. Це дозволяє на основі моделювання й оптимізації вибрати: вид технології і структури, режим формування СЕ. Звичайно, для проведення оптимізації необхідно впровадити технологічну САПР тестових структур як елемент системної технології.

2.4 Спектральна чутливість СЕ, сформованих на гетероструктурах Cu_2S-CdS

Особливістю спектральних характеристик чутливості всіх СЕ зі структурою Cu_2S-CdS є наявність явно вираженого гістерезису, який проявляється в тому, що при вимірюваннях, починаючи з великих довжин хвиль і закінчуючи в короткохвильовій частині спектра, чутливість елементів є помітно нижчою, ніж при проходженні того ж спектрального діапазону в протилежному напрямі. При довжинах хвиль 0,65 нм чутливість знижується. Ці ефекти пов'язані з явищем гасіння фоточутливості, обумовленим залежністю напруженості поля в гетеропереході від довжини хвилі та інтенсивності світла. Такі ефекти легко усуваються підсвіткою короткою хвилею чи білого світла. Тут слід відзначити, що при вимірюванні спектральної чутливості СЕ на основі гетероструктури $Cu_2S - CdS$ поряд з монохроматичним випромінюванням додатково використовується біле світло, то гістерезис щезає, а фотопровідник стає більш виразно високим по всьому спектру. Саме завдяки підсвітці в гетеропереході підтримується висока напруженість електричного поля, що сприяє ефективному збиранню носіїв заряду.

На рисунку 2.6 а) ілюструється вплив інтенсивності випромінювання, за допомогою якого створюється підсвітка, на коефіцієнт збирання носіїв заряду у високоефективних сонячних тонко-плівкових елементах на основі гетероструктури $Cu_2S - CdS$.

Як бачимо, спектральні характеристики тильно-бар'єрних та фронтально-бар'єрних СЕ, різні і вказують, що товщина шару CdS впливає на спектральний

					123.KI.41.8	Арк.
						26
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

- $CuInS_2$, $CuInSe_2$ можуть бути сформовані у вигляді матеріалів як *n*-, так і *p*-типу провідності, що дозволить створити різкий тип гетеропереходу;
- коефіцієнти поглинання світла надзвичайно великі ($3 \cdot 10^7$ — $6 \cdot 10^7$ м⁻¹), завдяки присутності тривалентного індію атоми міді міцно зв'язуються в ґратці халькопіриту, що й запобігає тому виду деградації, який є у структури Cu_2S - CdS , зумовленої міграцією *Cu*.

На базі описаних у цьому розділі багатокомпонентних напівпровідникових сполук створені сонячні елементи структури GIGS, які зараз займають друге місце (10%) на ринку СЕ.

Таблиця 1.1 – Електрофізичні параметри структур $CuInS_2$, $CuInTe$

Напівпровід. тип	Ширина забор. зони, eV	Тип оптичного переходу	Пост. кр. ґрат.		Степінь невідповідності CdS , %	Рухливість см ² /В-с		Енергія подібності до електрона, eV
			a, нм	c, нм				
$CuInS_2$	1,55	прямі	0,5523	1,112	5,56	300	15	-
$CuInSe_2$	1,04	-	0,5782	1,162	1,16	320	20	4,58
$CuInTe_2$	0,69	-	0,6179	1,236	5,62	100	25	-

Типові структури одноперехідних сонячних елементів на основі багатокомпонентних напівпровідників показані на рисунку 2.7 Хоча для виробництва таких структур потрібно значно менше сировини ніж для виробництва СЕ на основі кремнію, але їх виробництво є досить токсичним. Дані ФЕП використовуються переважно для виробництва енергії в космосі [18]. Приклади таких структур показані на рисунку 2.7.

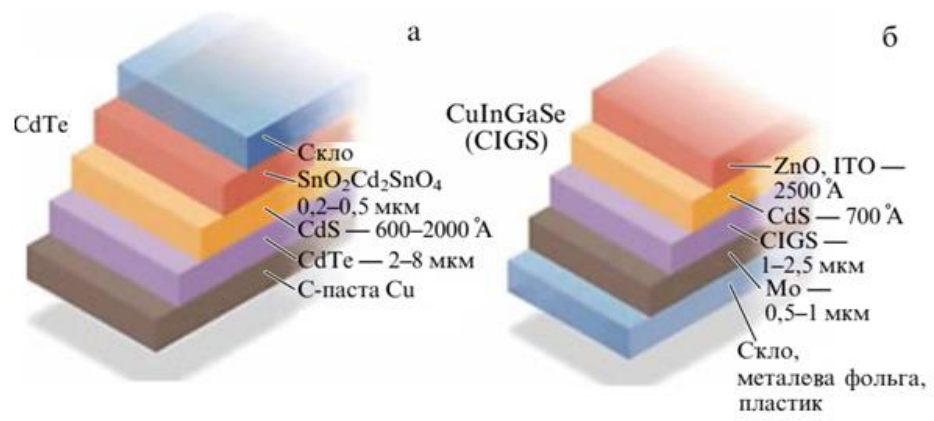


Рисунок 2.7 – Структури багатокомпонентних СЕ на основі CdTe і CIGS [19, 20]

					123.КІ.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУР СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

3.1 Параметри для оцінки рівня ефективності ФЕП

Важливою характеристикою ФЕП є ефективність перетворення енергії. Цей параметр для різних сонячних батарей визначається при стандартних умовах: температурі 25°C , і опроміненні світлом з модельним спектром AM1.5 потужністю 100 мВт см^{-2} . Стандартний спектр сонячного випромінювання AM1.5 відповідає середній потужності і спектральним характеристикам сонячного світла біля поверхні Землі при кутах зеніта $41,5^{\circ}$ і $48,2^{\circ}$ відповідно. На рис 3.1. показана вольт амперна характеристика і еквівалентна схема ФЕП. Вітки ВАХ апроксимовані прямими, кути нахилу яких α_1 і α_2 пропорційні до ефективного паралельного (R_p) і послідовного (R_s) опорів.

Нижче наведено приклад ВАХ ФЕП і його спрощена еквівалентна схема

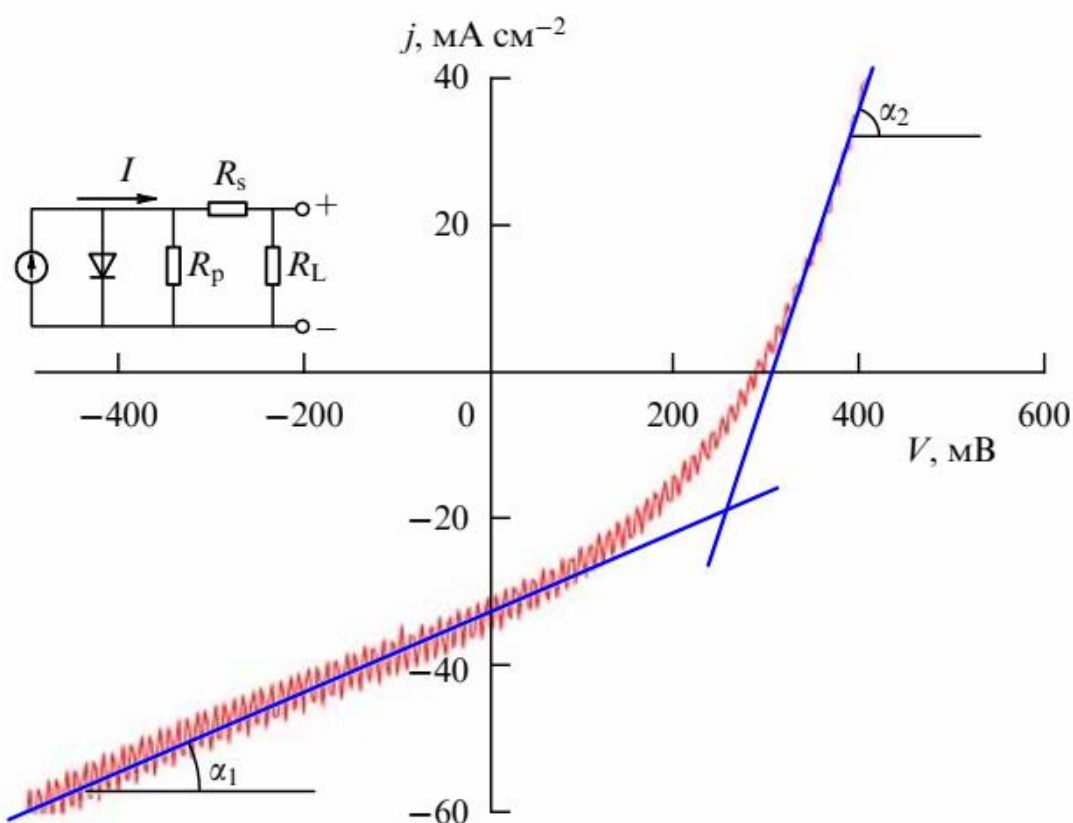


Рисунок 3.1 – Вольт-амперна характеристика ФЕП і його еквівалентна схема

При збільшенні навантаження R_L) потенціал комірки СЕ змінюється від нуля до потенціалу відкритого кола - open circuit- (інакше напруги холостого ходу). Напруга холостого ходу V_{oc} (open circuit)

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(1 + \frac{J_{ph}}{J_0} \right)$$

J_{ph} — густина фотоструму, J_0 — густина темнового струму, $k_B T/q$ — «тепловий потенціал», k_B — стала Больцмана, T — температура, q — заряд.

Струм короткого замикання I_{sc} (short circuit) В ідеальному сонячному елементі фотострум це це максимальний струм, що в під дію сонячного світла, тобт стум кортког замиканя I_{sc} , який створюється коли освітлений СЕ коротко зкнений. I_{sc} залежить від площі СЕ, а також від інтенсвності і спектрального складу випромінювання. Густина струму змінюється від максимального струму короткого замикання J_{sc} до нуля.

$$J_{sc} = q \mu_d n E.$$

n — концентрація згенерованих носіїв заряду, μ_d — їх рухливість, E — напруженість електричного поля.

Сонячна батарея може працювати в широкому діапазоні напруг (V) і струмів (I). Безперервно збільшуючи навантаження на комірку від нуля (коротке замикання) до нескінченності (розрив кола), можна визначити точку максимальної потужності, тобто навантаження, при якому комірка може видавати максимальну електричну потужність при даному рівні опромінення. (Вихідна потужність дорівнює нулю як при короткому замиканні, так і при розімкнутому колі).

Максимальна потужність сонячної батареї залежить від її температури. Знаючи технічні дані певної сонячної батареї, можна отримати її потужність при певній температурі

$$P(T) = P_{STC} + \frac{dP}{dT} (T_{cell} - T_{STC}),$$

P_{STC} — потужність, що генерується за стандартних умов тестування;

					123.KI.41.8	Арк.
						31
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

T_{cell} – фактична температура сонячної батареї.

Високоякісний монокристалічний кремнієвий сонячний елемент при температурі 25 °С може створювати 0,60 В розімкнутого кола (V_{OC}). Температура комірки при повному сонячному світлі, навіть при температурі повітря 25 °С, ймовірно, буде близькою до 45 °С, при цьому напруга холостого ходу зменшиться до 0,55 В. З цим типом елемента напруга падає помірно, доки не наблизиться до струму короткого замикання (I_{SC}).

Максимальна потужність (при температурі комірки 45 °С) зазвичай оцінюється виходяч з 75% — 80% напруги холостого ходу (близько 0,43 В) і 90% струму короткого замикання. Результат може становити до 70% добутку $V_{OC} \times I_{SC}$. Струм короткого замикання (I_{SC}) сонячного елемента майже пропорційний освітленості, тоді як напруга холостого ходу (V_{OC}) може впасти лише на 10% при падінні освітленості на 80%.

Елементи нижчої якості мають більш швидке падіння напруги зі збільшенням струму і можуть виробляти лише 1/2 V_{OC} при 1/2 I_{SC} . Таким чином, корисна вихідна потужність може впасти з 70% добутку $V_{OC} \times I_{SC}$ до 50% або навіть до 25%. Постачальники, які оцінюють «потужність» своїх сонячних елементів лише як $V_{OC} \times I_{SC}$, не надаючи кривих навантаження, можуть серйозно спотворювати їх фактичні характеристики.

Іншим визначальним терміном у загальній поведінці сонячної батареї є коефіцієнт заповнення (FF).

Цей фактор є показником якості сонячної батареї. Це доступна потужність у точці максимальної потужності (P_m), поділена на напругу холостого ходу (V_{OC}) і струм короткого замикання (I_{SC}):

$$FF = \frac{P_m}{V_{OC} \times I_{SC}} = \frac{\eta \times A_c \times G}{V_{OC} \times I_{SC}} \cdot$$

Коефіцієнт заповнення може бути представлений графічно (рис. 3.2) як співвідношення площ прямокутників.[21]

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

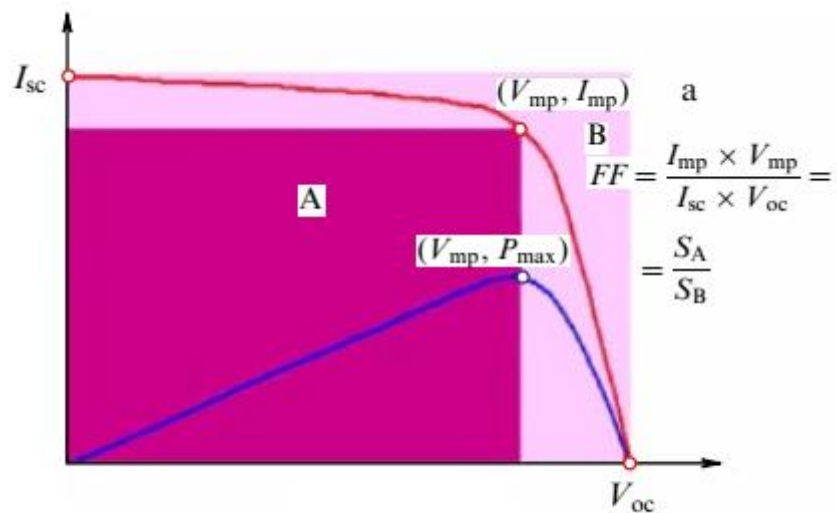


Рисунок 3.2 – Вольт-амперна і ват –амперна характеристики ФЕП.
Коефіцієнт заповнення FF чисельно рівний площі прямокутника, який можна вписати у ВАХ

Коефіцієнт заповнення FF (Fill factor) показує наскільки форма ВАХ відрізняється від прямокутної (ідеальної)

Коефіцієнт корисної дії — ефективність перетворення енергії випромінювання η — відношення потужностей на виході ФЕП до потужності випромінювання, що падає на сонячний елемент.

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = FF \frac{V_{oc} |J_{sc}|}{P_s}$$

P_m – максимальна електрична потужність, P_s – потужність світла, що падає на фотоелемент

Як було сказано у першому розділі для класичного ФЕП ефективність перетворення енергії обмежується межею Шоклі-Квайзера (30%) і залежить від ширини забороненої зони напівпровідника. Це було змодельовано ще у 1961 році.

Макимум ккд (рисунок.1.7) відповідає діапазону ширин забороненої зони 1,1 – 1,6 еВ. Слід зазначити, що використовуючи складні поєднання різних типів ФЕП к.к.д. може бути більшим. Наявність межі у 30 % можна пояснити тим, що

сонячне світло не є монохроматичне, воно складається з випромінювання різних довжин хвиль (рисунок.3.3) (спектру).

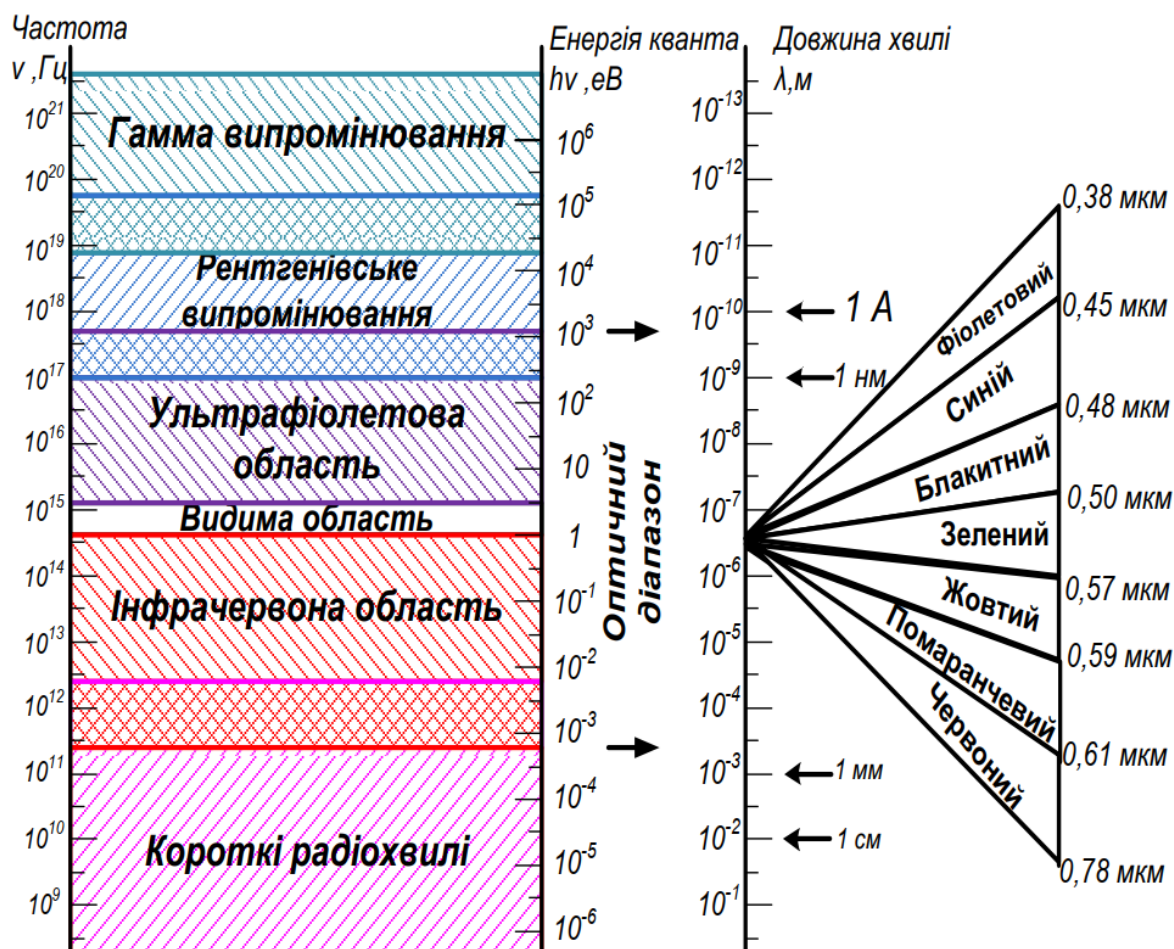


Рисунок 3.3 – Шкала електромагнітних випромінювань. Довжини хвиль видимого світла від 0,38 мкм до 0,78 мкм

Нижче (рисунок 3.4) наведено спектр на широті 50° (1), на позаземній орбіті (2) і спектр абсолютно чорного тіла для порівняння (3).

Коефіцієнт заповнення безпосередньо залежить від значень послідовних опорів комірки, шунтових опорів і втрат на діодах. Збільшення опору шунта (R_p) і зменшення послідовного опору (R_s) призводять до більш високого коефіцієнта заповнення, що призводить до більшої ефективності та наближення вихідної потужності елемента до теоретичного максимуму [21].

Типовий коефіцієнт заповнення коливається від 50% до 82%. Коефіцієнт заповнення звичайного кремнієвого фотоелемента становить 80%.

Ефективність сонячних елементів коливається від 6% для сонячних елементів на основі аморфного кремнію до 44,0% для багатоперехідних елементів і 44,4% для кількох матриць, зібраних у гібридний пакет.[22] Ефективність перетворення енергії сонячних елементів для комерційно доступних мультикристалічних кремнієвих сонячних елементів становить близько 14–19%.[23] Елементи з найвищою ефективністю не завжди були найекономічнішими – наприклад, 30% ефективний багатоперехідний елемент на основі екзотичних матеріалів, таких як арсенід галію або селенід індію, вироблений у малому обсязі, цілком може коштувати в сто разів більше, ніж 8% ефективний аморфний кремній.

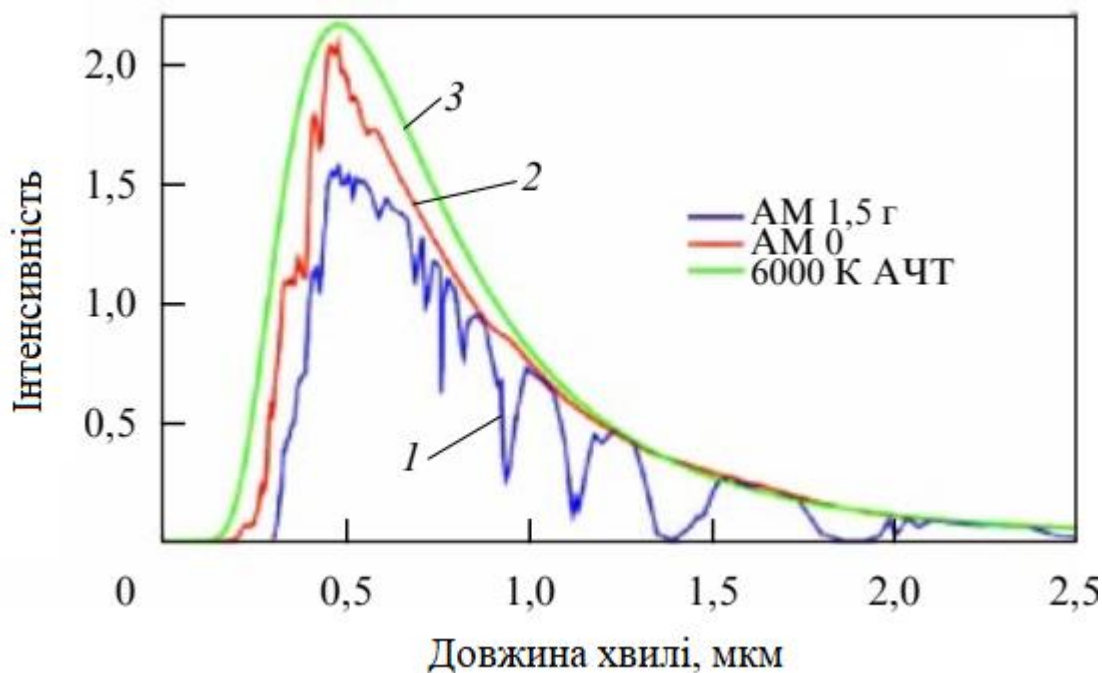


Рисунок 3.4 – Спектр на широті 50° (1), на позаземній орбіті (2) і спектр абсолютно чорного тіла для порівняння (3)

Однак є спосіб «підвищити» сонячну енергію. Збільшуючи інтенсивність світла, типово фотогенеровані носії збільшуються, підвищуючи ефективність до 15%. Ці так звані «концентраторні системи» лише почали ставати економічно конкурентоспроможними в результаті розробки високоефективних GaAs

елементів. Збільшення інтенсивності зазвичай досягається за допомогою концентруючої оптики. Типова система концентратора може використовувати інтенсивність світла, яка в 6–400 разів перевищує природню сонячну, і підвищити ефективність односонячної GaAs-елементу з 31% при AM 1,5 до 35%.

Поширеним методом вираження економічних витрат є розрахунок ціни за поставлену кіловат-годину (кВт·год). Ефективність сонячної батареї в поєднанні з доступним опроміненням має великий вплив на витрати, але загалом важлива загальна ефективність системи. Комерційно доступні сонячні батареї (станом на 2006 рік) досягли системної ефективності від 5 до 19%.

Нелеговані кристалічні кремнієві пристрої наближаються до теоретичної граничної ефективності 29,43%.[23] У 2017 році ефективність 26,63% була досягнута в гетероперехідній комірці з аморфного кремнію/кристалічного кремнію, яка розміщує як позитивні, так і негативні контакти на задній частині комірки.[24]

Час окупності енергії визначається як час відновлення, необхідний для генерації енергії, витраченої на виготовлення сучасного фотоелектричного модуля. У 2008 році він становив від 1 до 4 років[25] залежно від типу модуля та місця розташування. При типовому терміні служби від 20 до 30 років це означає, що сучасні сонячні батареї будуть чистими виробниками енергії, тобто вони будуть генерувати більше енергії протягом свого життя, ніж енергії, витраченої на їх виробництво.[25]. Загалом тонкоплівкові технології, незважаючи на порівняно низьку ефективність перетворення, забезпечують значно коротший час окупності енергії, ніж звичайні системи (часто менше 1 року) [26].

Дослідження, опубліковане в 2013 році, згідно з наявною літературою, показало, що час окупності енергії становить від 0,75 до 3,5 років, причому тонкоплівкові елементи знаходяться на нижньому рівні, а мульти-Si-елементи мають час окупності 1,5-2,6 років. Огляд 2015 року оцінював час окупності енергії та ефективність інвестицій сонячної фотоелектричної енергії. У цьому метадослідженні, яке використовує інсоляцію 1700 кВт·год/м²/рік і термін служби системи 30 років, було знайдено середнє гармонізоване значення EROI

					123.KI.41.8	Арк.
						36
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

від 8,7 до 34,2. Середній гармонізований час окупності енергії коливався від 1,0 до 4,1 року. Пристрої з кристалічного кремнію окупають енергію в середньому за 2 роки.[26]

3.2 Технічні методи підвищення ефективності

Освітлена сторона деяких типів сонячних елементів, тонких плівок, має прозору провідну плівку, яка дозволяє світлу проникати в активний матеріал і збирати генеровані носії заряду. Як правило, для цієї мети використовуються плівки з високим коефіцієнтом пропускання та високою електропровідністю, такі як оксид індію, олова, провідні полімери або провідні нанодротяні мережі. Існує баланс між високим коефіцієнтом пропускання та електричною провідністю, тому для високої ефективності слід вибрати оптимальну структуру провідних нанодротяних мережі [27].

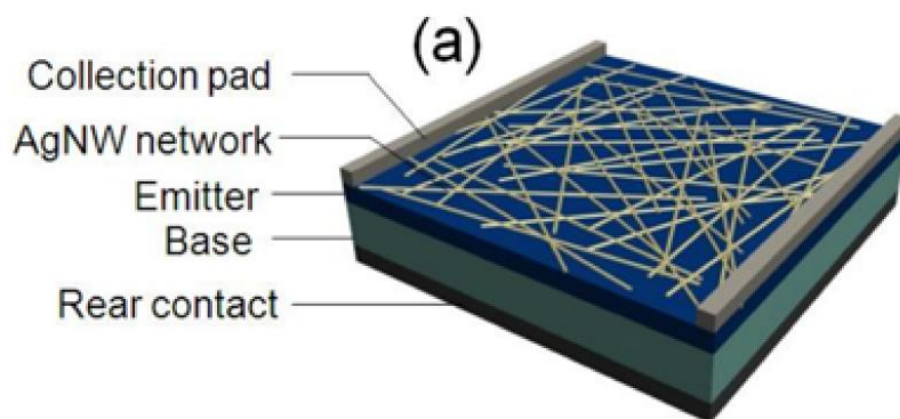


Рисунок 3.5 – Структура з мережі нанодротів AgNW на поверхні комірки сонячного елемента [28].

Включення ефектів розсіювання світла в сонячних елементах є фотонною стратегією збільшення поглинання фотонів сонячного світла з нижчою енергією (головним чином у ближньому інфрачервоному діапазоні), для яких фотоелектричний матеріал має знижений коефіцієнт поглинання. Така схема

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

захоплення світла здійснюється за рахунок відхилення променів світла від напрямку падіння, тим самим збільшуючи довжину їх шляху в поглиначі клітин.

Традиційні підходи, що використовуються для реалізації дифузії світла, базуються на текстурованих тильній/фронтальній поверхнях, але було продемонстровано багато альтернативних оптичних конструкцій із багатообіцяючими результатами, заснованими на дифракційних ґратках, масивах металевих або діелектричних нано/мікрочастинок, хвильово-оптичному мікроструктуруванні тощо [29]. При нанесенні на передню частину пристроїв ці структури можуть діяти як геометричні антиблікові покриття, одночасно зменшуючи відбиття світла, що виходить.

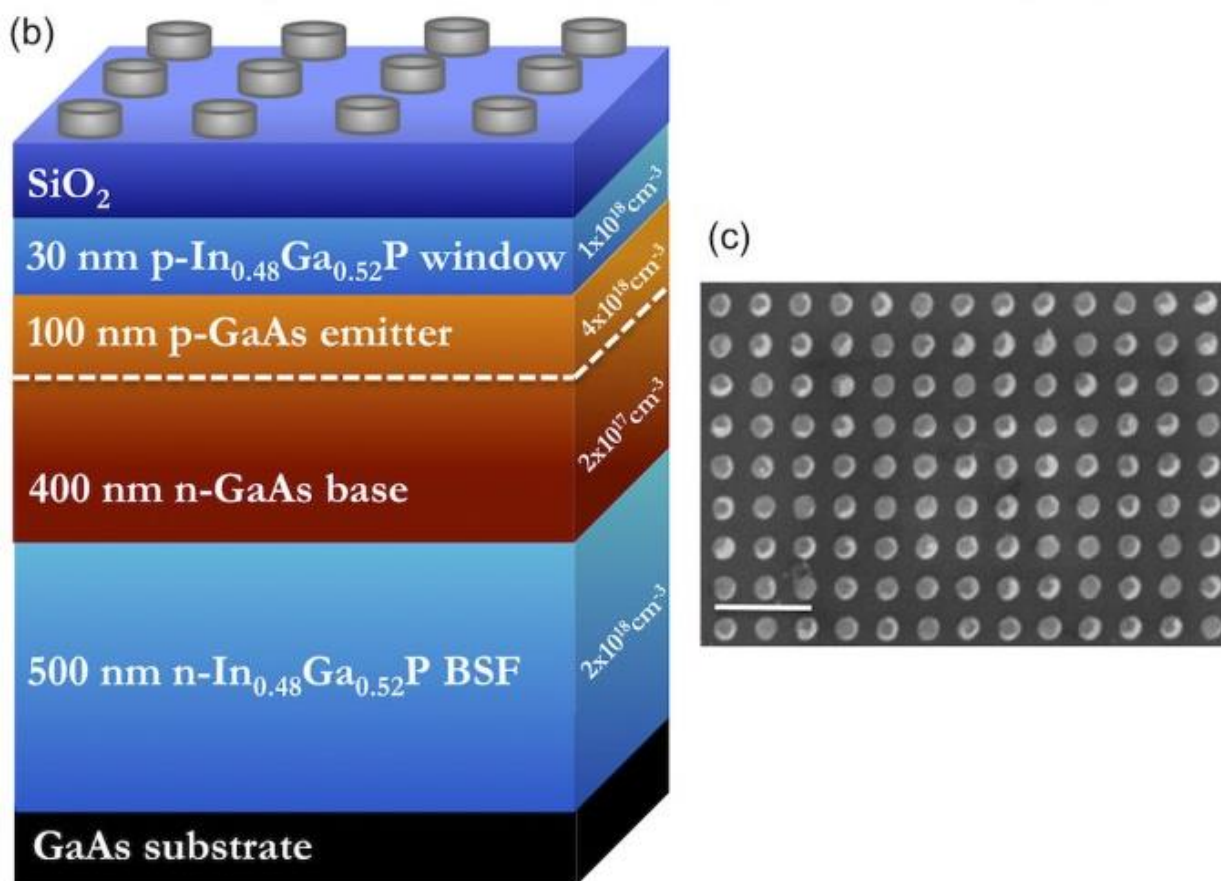


Рисунок 3.6 – Схематичне зображення p-n-переходу з масивом наноциліндрів на фронтальній поверхні та SEM зображення періодичного масиву Al наноциліндрів, виготовлених електронно променевою літографією (масштаб 500 нм)) [30].

Наприклад, покриття світлоприймаючої поверхні комірки металевими шпильками нанорозміру може істотно підвищити ефективність. Світло відбивається від цих шпильок під косим кутом до комірки, збільшуючи довжину шляху світла через комірку. Це збільшує кількість фотонів, поглинених клітиною, і кількість генерованого струму. Основними матеріалами, які використовуються для наношпильок, є срібло, золото та алюміній. Золото і срібло не дуже ефективні, оскільки вони поглинають велику частину світла у видимому спектрі, який містить більшу частину енергії, присутньої в сонячному світлі, зменшуючи кількість світла, що досягає комірки. Алюміній поглинає лише ультрафіолетове випромінювання та відбиває як видиме, так і інфрачервоне світло, тому втрати енергії зводяться до мінімуму. Алюміній може збільшити ефективність комірок до 22% (в лабораторних умовах) [30].

Антиблікові покриття розроблені для зменшення сонячного світла, відбитого від сонячних елементів, таким чином посилюючи світло, що пропускається в фотоелектричний поглинач. Це може бути досягнуто шляхом викликання інтерференції відбитих світлових хвиль, наприклад, з покриттями на основі передньої (багатошарової) композиції, та/або геометричним узгодженням показника заломлення, викликаним рельєфом поверхні, з багатьма архітектурами, натхненними природи. Наприклад, масив сосків, шестикутний масив субхвильових конічних наноструктур, можна побачити на поверхні очей метелика. Повідомлялося, що використання такого типу поверхневої архітектури мінімізує втрати від відбиття на 25%, перетворюючи додатковий захоплений фотон на 12% збільшення енергії сонячного елемента [31, 32].

Використання передніх мікроструктур, таких як ті, що досягаються за допомогою текстурування або інших фотонних функцій, також може використовуватися як метод досягнення антивідблиску, коли поверхня сонячної батареї змінюється таким чином, що падаюче світло зазнає поступового освітлення. Ці поверхні можуть бути створені травленням або за допомогою літографії. Одночасно вони сприяють ефекту розсіювання світла, що ще більше посилює поглинання, особливо фотонів сонячного світла з довшою довжиною

						123.KI.41.8	Арк.
							39
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

хвилі [29]. Додавання плоскої тильної поверхні на додаток до текстурування передньої поверхні сприяє уловлюванню світла в камері, таким чином забезпечуючи довший оптичний шлях.

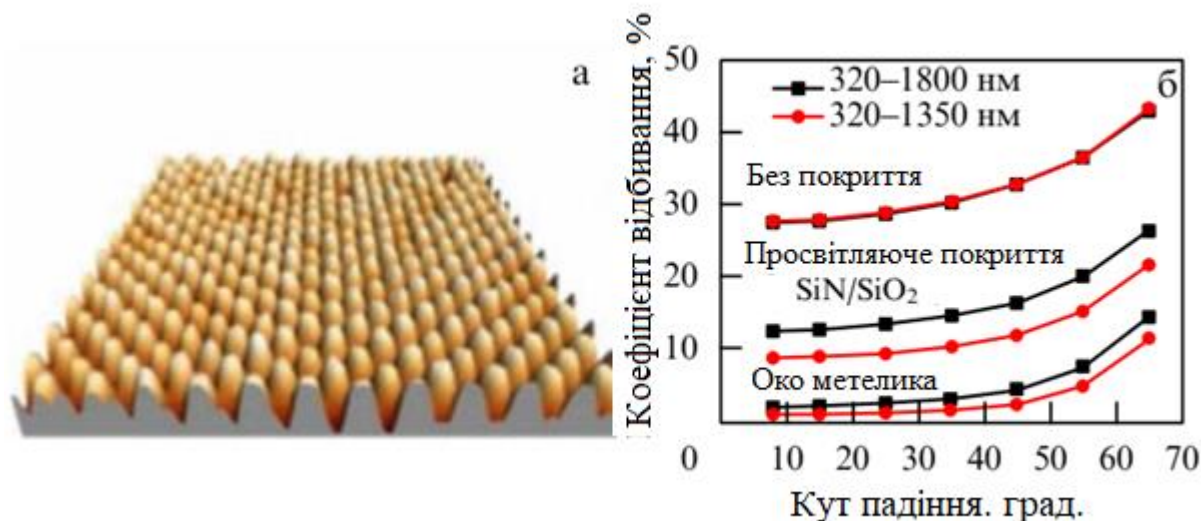


Рисунок 3.7 – Текстуроване покриття типу «око метелика» на основі AlInP (а) і коефіцієнт відбивання на Землі (чорний колір) і в космосі (червоний колір) (б) порівняно з просвітлюючою плівкою з нітриду кремнію/діоксид кремнію [31, 32].

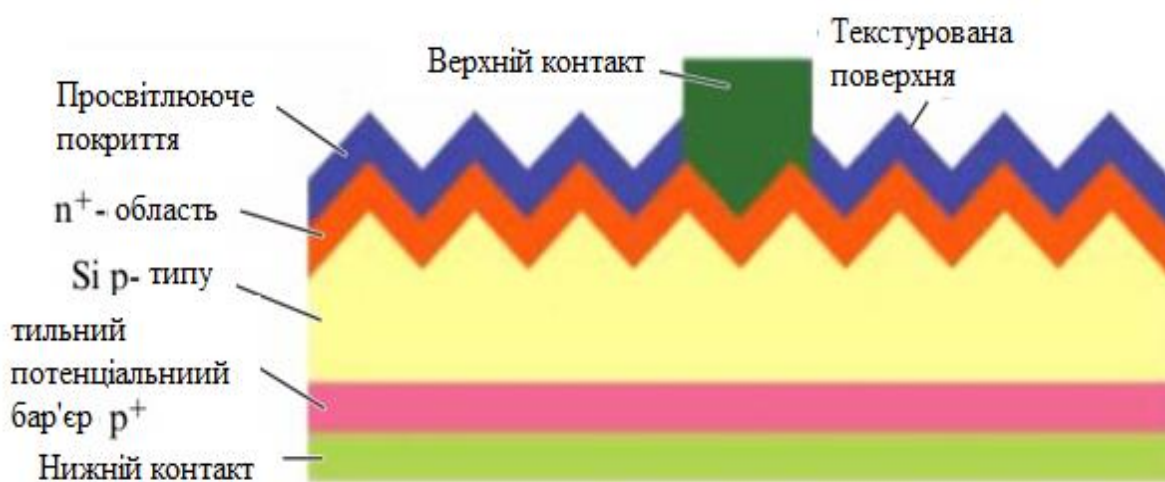


Рисунок 3.8 – Структурована комірка СЕ з тильним потенціальним бар'єром [32]

Підвищення температури сонячного елемента приблизно на 1 °С призводить до зниження ефективності приблизно на 0,45%. Щоб запобігти цьому, на сонячні панелі можна нанести прозорий шар кристалів кремнезему. Шар діоксиду кремнію діє як теплове чорне тіло, яке випромінює тепло у вигляді інфрачервоного випромінювання в космос, охолоджуючи комірку до 13 °С. Таким чином радіаційне охолодження може продовжити термін служби сонячних батарей. Повна системна інтеграція сонячної енергії та радіаційного охолодження називається комбінованою системою SE-RC, яка продемонструвала більший приріст енергії на одиницю площі порівняно з неінтегрованими системами.[34]

Пасивація поверхні має вирішальне значення для ефективності сонячних батарей. Багато вдосконалень було зроблено на передній стороні сонячних елементів масового виробництва, але алюмінієва задня поверхня перешкоджає підвищенню ефективності. Ефективність багатьох сонячних елементів підвищилася завдяки створенню так званих пасивованих емітерних і задніх елементів (PERC). Хімічне осадження діелектричного пасивуючого шару задньої поверхні, який також складається з тонкої плівки з кремнезему або оксиду алюмінію, покритої плівкою з нітриду кремнію, допомагає підвищити ефективність кремнієвих сонячних елементів. Це допомогло підвищити ефективність комірки для комерційного матеріалу для пластин Si з трохи більше ніж 17% до понад 21% до середини 2010-х років [35], а ефективність комірки для квазі-моно-Si до рекордних 19,9%.

Концепції пасивації тильної поверхні для кремнієвих сонячних елементів також були реалізовані для сонячних елементів CIGS [35]. Пасивація тильної поверхні демонструє потенціал підвищення ефективності. Al₂O₃ і SiO₂ були використані як пасиваційні матеріали. Нанорозмірні точкові контакти на шарі Al₂O₃ і лінійні контакти на шарі SiO₂ [36] забезпечують електричне з'єднання поглинача CIGS із молібденовим заднім електродом. Точкові контакти на шарі Al₂O₃ створені за допомогою електронно-променевої літографії, а лінійні контакти на шарі SiO₂ створені за допомогою фотолітографії. Крім того, впровадження шарів пасивації не змінює морфологію шарів CIGS.

					123.KI.41.8	Арк.
						41
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

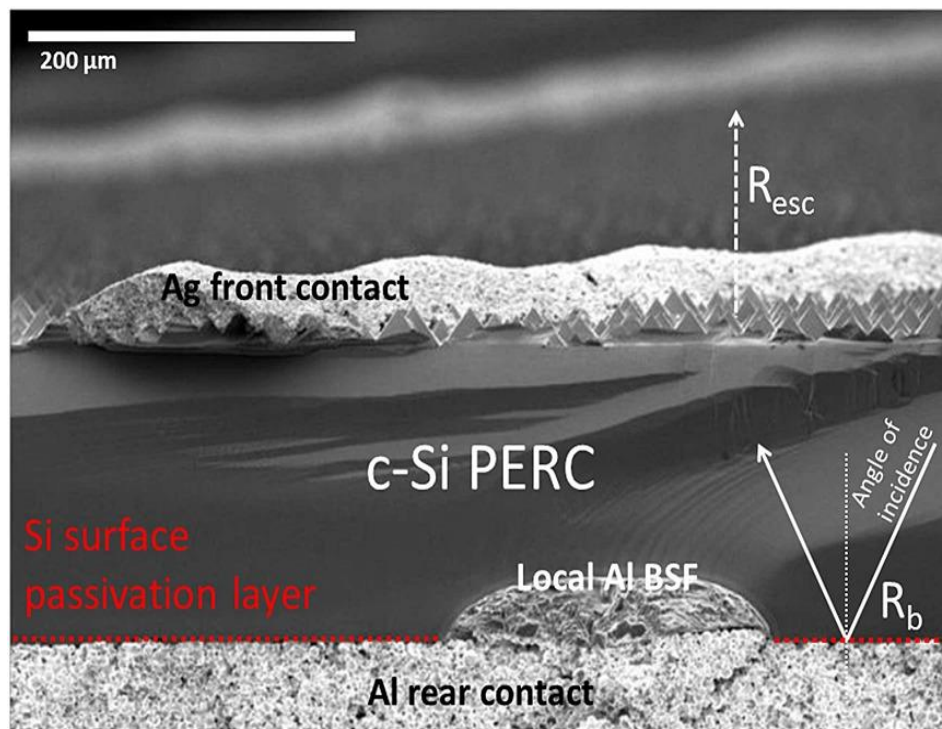
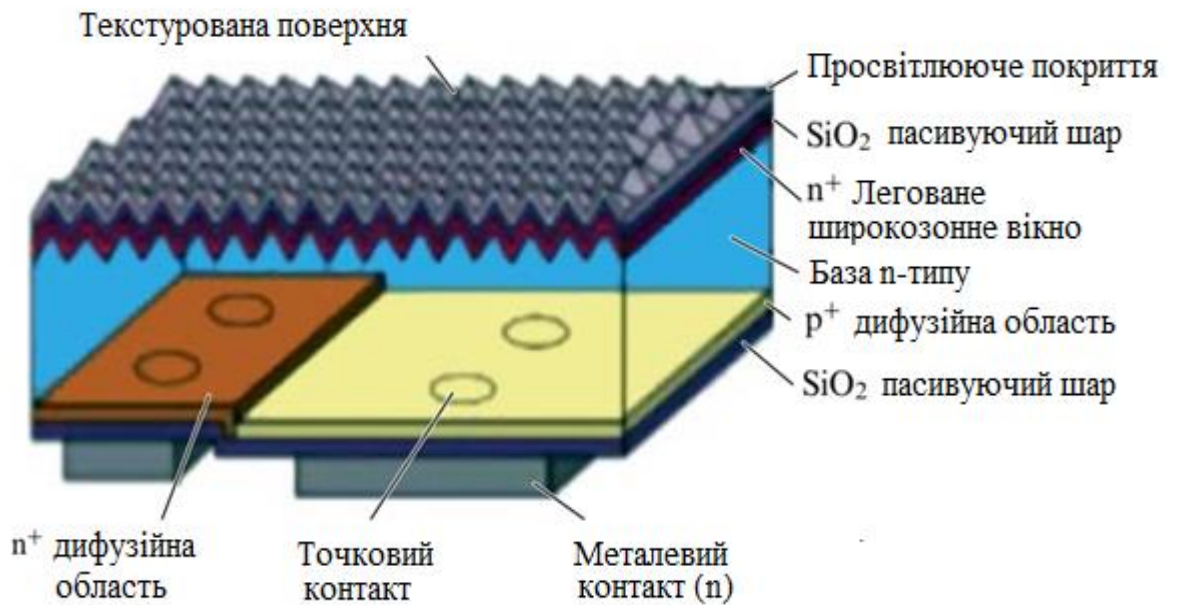


Рисунок 3.9 – Принципова схема (а) і СЕМ зображення (б) поперечного перерізу сонячної батареї c-Si з пасивованою тильною поверхнею. Текстурування передньої поверхні видно, а шар пасивації тильної поверхні вказано (оскільки шар занадто тонкий, щоб його було видно в цьому масштабі).[35]

Хоча тонкоплівкові матеріали не є прямою стратегією підвищення ефективності, вони багатообіцяючі для сонячних елементів з точки зору низької вартості та адаптованості до існуючих структур і рамок у технології. Оскільки

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

матеріали дуже тонкі, їм не вистачає оптичного поглинання об'ємних сонячних елементів.

Були продемонстровані спроби виправити це, наприклад схеми уловлювання світла, які сприяють розсіюванню світла [29]. Також важливою є поверхнева рекомбінація тонкої плівки.

Оскільки це домінуючий процес рекомбінації нанорозмірних тонкопліткових сонячних елементів, він має вирішальне значення для їх ефективності. Додавання пасивуючого тонкого шару діоксиду кремнію може зменшити рекомбінацію.

Тандемні сонячні батареї поєднують два матеріали для підвищення ефективності. У 2022 році було оголошено про пристрій, який поєднує кілька перовскітів із кількома шарами кремнію. Перовскіти збирають синє світло, а кремній – червоні та інфрачервоні хвилі. Комірка досягла 32,5% ефективності [37].

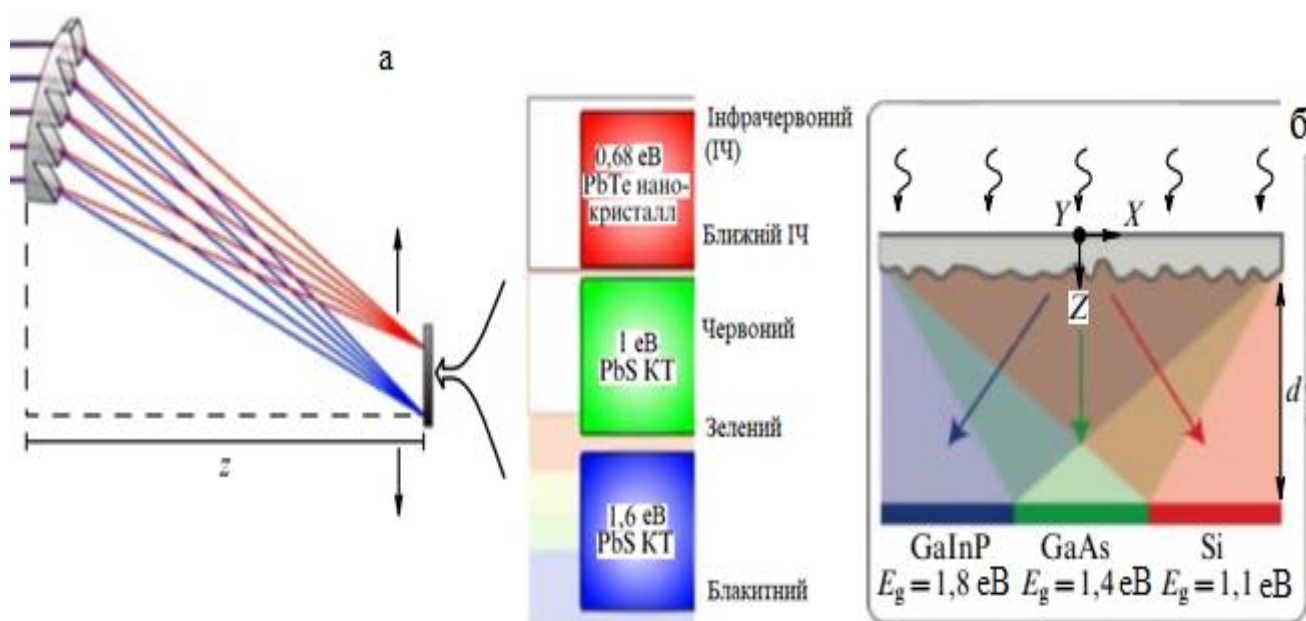


Рисунок 3.10 – Сонячна батарея суміщена з трьох фотоелементів з різними ширинами забороненої зони, кожен з яких реагує на світло визначеної частоти.

(а) Світловий потік розділяється аперіодичною фазовою дифракційною ґраткою [38]. (б) Світловий потік розділяється плоскою фазовою голограмою [39].

3.3 Формування високопродуктивних структур елементів третього покоління CIGS

Фотоелектричні перетворювачі третього покоління мають потенціал для зменшення вартості енергії яку генерують. До таких елементів відносять, зокрема, токоплівкові ФЕП на основі сполуки Cu-In-Ga-(S, Se) (CIGS) [40], які у майбутньому можуть стати дешевою альтернативою ФЕП на основі кремнію. У роботі [41] оцінено вартість виробленої енергії (0,67 USD) і собівартості виготовлення самих батарей (0,49 USD) на основі структур CIGS.

Ефективність ФЕП створених у лабораторії досягає 20 %, промислові зразки мають дещо нижчий ККД — 11% [42, 43]. Конструкція комірки СЕ на основі шарів CIGS Показана на рис.3.11.

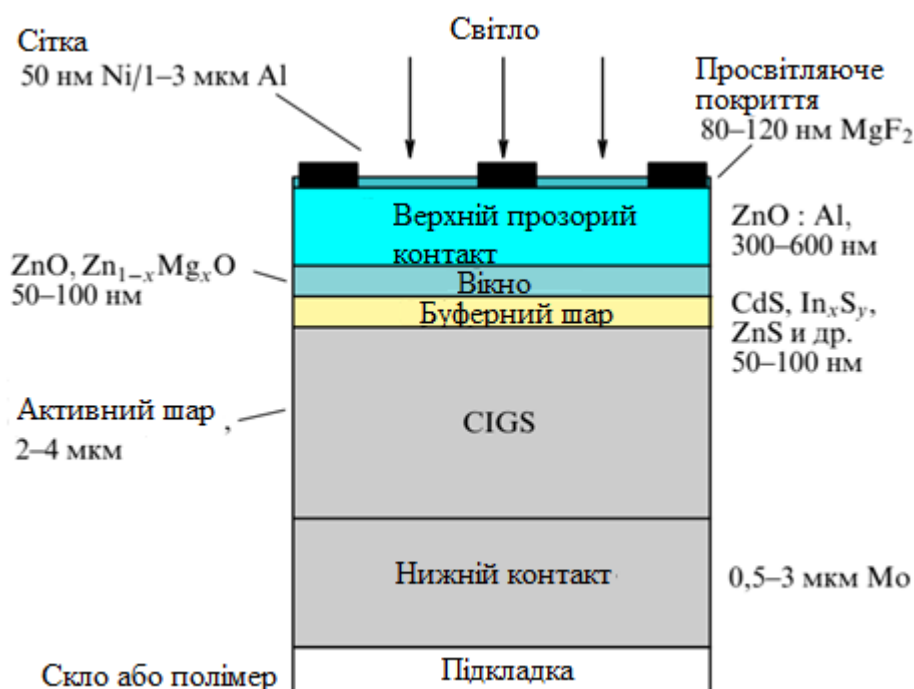


Рисунок 3.11 – Конструкція комірки СЕ на основі шарів CIGS [44].

Перші елементи виготовлені на основі CuInSe_2 (CIS) Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) з'явилися у першій половині 1990 років, це були складні багатшарові структури отримані за допомогою вакуумного напилення. ККД сягало $\sim 10\%$ при потужності 24 Ват комірки площею 3100 см^2 . [45, 42]. Упродовж наступних 20

років технології удосконалювалися і зараз кращі лабораторні зразки СЕ з гетеропереходом CIGS/CdS мають ККД 17-20% і можуть бути впроваджені у виробництво.

Фактори які збільшують ефективність СЕ на основі плівок (CIGS) наступні [46]:

- Краще узгодження з спектром сонячного випромінювання.
- Підвищення ступеня поглинання фотоніві дифузії носіїв заряду за рахунок оптимізації ширини забороненої зони.
- Підвищення ефективності за рахунок покращення вольт-амперних характеристик комірок сонячних елементів напруги холостого ходу (V_{oc}) і струму короткого замикання (J_{sc}).

Один із способів, що може підвищити ККД елементів на основі $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGSe) полягає в тому, щоб отримати матеріал зі змінною шириною забороненої зони за допомогою просторового керування розподілу галію і сірки. Створений таким чином градієнт ширини забороненої зони, як показують результати комп'ютерного моделювання, позитивно впливає на характеристики фотоелектричних перетворювачів [47].

Ключовим моментом у виготовленні високоефективних ФЕП, зокрема на основі сполук (CIGS), ефективного поглинання сонячного випромінювання, що залежить від товщини шару (CIGS) і співвідношення вмісту галію і індію [48]. Оптимальний коефіцієнт поглинання змодельований у цій роботі 10^5 — 10^6 cm^{-1} , а отже товщина плівки повинна мати кілька мікрметрів.

На рисунку 3.12. наведено залежність ширини забороненої зони від вмісту індію і галію., що плавно змінюється від 1,04 eV у $CuInSe_2$ до 1,68 eV у $CuGaSe_2$.

Оскільки на ширину забороненої зони у $CuIn_{1-x}Ga_xS$ впливає співвідношення $x = N(Ga)/(N(In)+N(Ga))$, то можна змодельувати роботу ефективного фотоелектричного перетворювача.

					123.KI.41.8	Арк.
						45
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

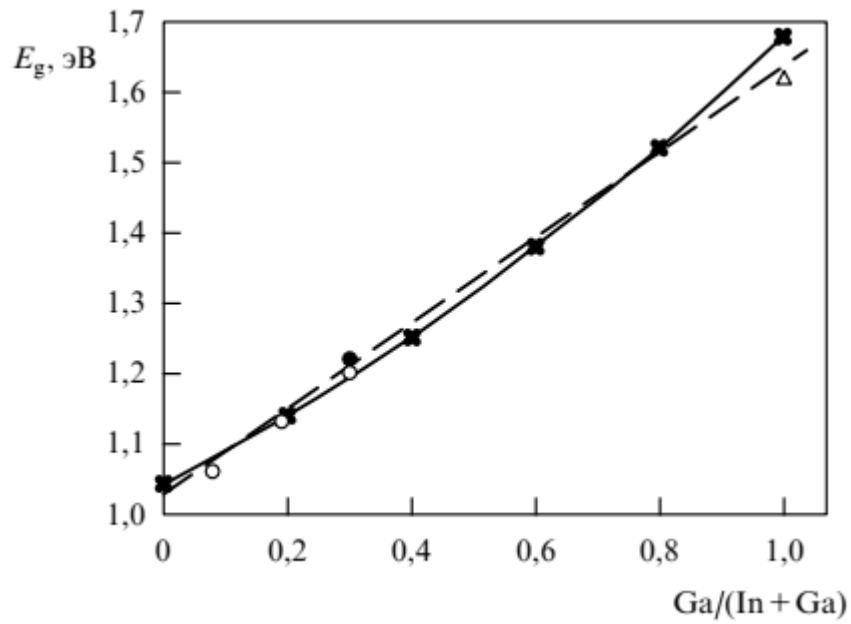


Рисунок 3.12 – Залежність ширини забороненої зони у CIGS від вмісту індію та галію. Суцільна лінія з роботи [49] , штрихова - [50].

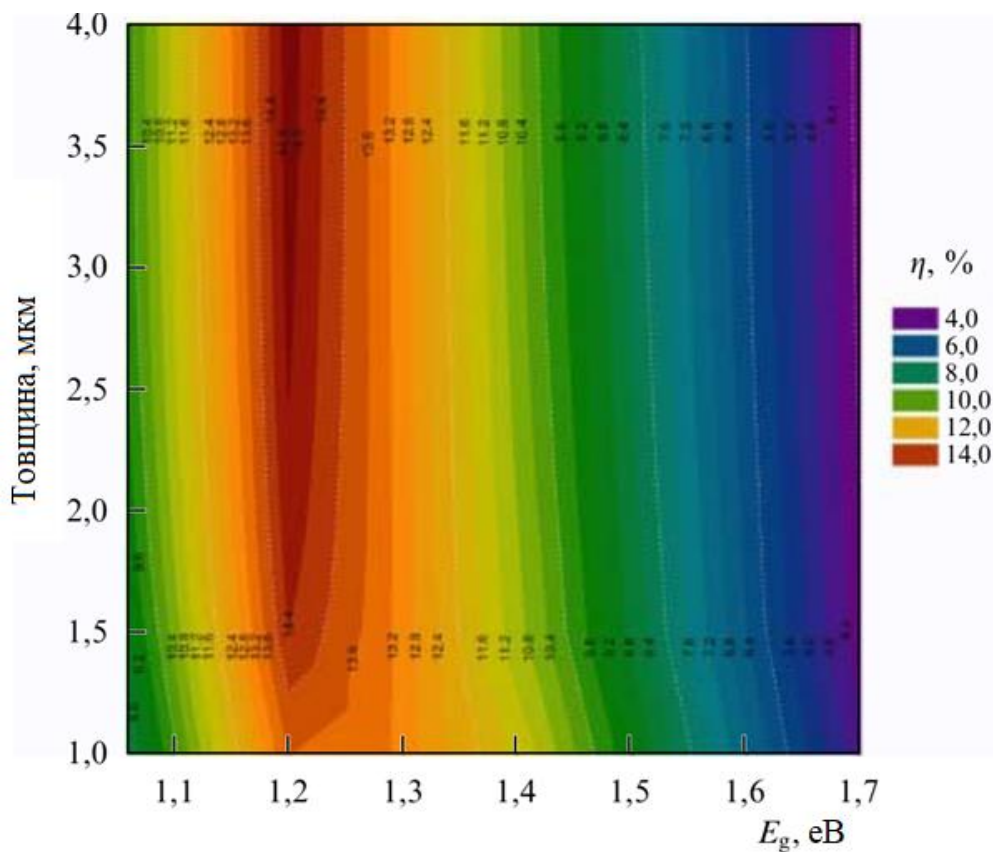


Рисунок 3.12 – Залежність ККД комірки сонячного елемента від ширини забороненої зони і товщини шару напівпровідника CIGS змодельовано із використанням програми SCAPS [48]

Автори [48] для моделювання впливу ширини забороненої зони і товщини шару ФЕП застосували програму SCAPS яка чисельними методами моделює роботу комірки ФЕП. Найперше визначалась ширина забороненої зони як функція відносного вмісту індію-галлію x . Потім моделювалася робота комірки СЕ. Результати моделювання наведені на рис. 3.13. Видно, що найкраща ширина забороненої зони при ККД 14 % становить 1,2 еВ, а це відповідає значенню $x=0,3$ (рис.3.12).

Товщина шару теж відіграє не останню роль. Аналізуючи рис.3.13 бачимо, що в межах ширини забороненої зони E_g 1,4 —1,7 еВ, при зміні товщини шару ККД веде себе по різному. Видно, що ККД зменшується при збільшенні товщини шару ФЕП для великих значень ширини забороненої зони. Оптимальною є товщина напівпровідникової сполуки 2-3 мкм.

Результати такого моделювання узгоджуються з наведеними у першому розділі граничними значеннями ефективності СЕ від ширини забороненої зони (обмеження Шоклі –Квайсера) (рис.1.7). Оптимальне значення E_g міститься у діапазоні 1,2 —1,5 еВ. Тепер, якщо порівняти величини енергії забороненої зони з наведеними даними рис.3.12, можна зробити висновок, що оптимальними є сполуки з вмістом галлію $x= 0,3 —0,7$.

Отже застосування комп'ютерного моделювання може значно знизити затрати на виготовлення СЕ на основі CIGS.

										123.KI.41.8	Арк.
											47
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата							

ВИСНОВКИ

Вивчено принципи функціонування фотоелектричних перетворювачів, які використовуються для перетворення світла в електричний струм. Основними типами фотоелектричних перетворювачів є сонячні елементи (фотоелектричні сонячні панелі), фотодіоди, фототранзистори та фотоплитки.

Розглянуто оптимальні роботи фотоелектричних перетворювачів, а саме наступні параметри:

– Коефіцієнт пропускання: Впливає на ефективність перетворення світла. Чим більше світла проходить через перетворювач, тим більше енергії може бути перетворено на електричний струм.

– Коефіцієнт відбивання: Важливий параметр для мінімізації втрат світла. Чим менше світла відбивається від поверхні перетворювача, тим більше світла може бути поглинуто і перетворено на електричний струм.

– Ефективність квантового перетворення: Визначає, яка частина поглинутого світла перетворюється на електричний струм. Висока ефективність квантового перетворення означає більшу кількість енергії, яка може бути використана.

– Чутливість до спектра світла: Фотоелектричний перетворювач повинен бути чутливим до бажаного спектра світла. Різні матеріали та структури можуть мати різну чутливість до різних діапазонів світла.

Також розглянуто програма SCAPS, яка використовується для оптимізації технології виготовлення фотоелектричних перетворювачів з максимальною ефективністю. SCAPS дозволяє моделювати різні параметри та властивості перетворювачів, такі як ширина забороненої зони, оптичні властивості матеріалів, електричні характеристики та інші. Це допомагає дослідникам та інженерам покращити технологію виготовлення фотоелектричних перетворювачів шляхом встановлення оптимальних параметрів та структур.

					123.KI.41.8	Арк.
						48
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

12. Geisz, John F.; France, Ryan M.; Schulte, Kevin L.; Steiner, Myles A.; Norman, Andrew G.; Guthrey, Harvey L.; Young, Matthew R.; Song, Tao; Moriarty, Thomas (April 2020). "Six-junction III–V solar cells with 47.1% conversion efficiency under 143 Suns concentration". *Nature Energy*. 5 (4): 326–335.

13. Shockley William; Queisser Hans J (1961). "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells". *Journal of Applied Physics*. 32 (3): 510–519.

14. De Vos, A. (1980). "Detailed balance limit of the efficiency of tandem solar cells". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 13 (5): 839–846

15. A. De Vos & H. Pauwels (1981). "On the Thermodynamic Limit of Photovoltaic Energy Conversion". *Appl. Phys*. 25 (2): 119–125.

16. Rühle, Sven (8 February 2016). "Tabulated Values of the Shockley–Queisser Limit for Single Junction Solar Cells". *Solar Energy*. 130: 139–147.

17. Cheng-Hsiao Wu & Richard Williams (1983). "Limiting efficiencies for multiple energy-gap quantum devices". *J. Appl. Phys*. 54 (11): 6721.

18. Wesoff E "Nanosolar, thin-philm solar hype firm, officially dead", <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Nanosolar-Thin-Film-Solar-Hype-Firm-Officially-Dead>

19. Reinhard P, Buecheler S, Tiwari A N *Solar Energy Mater. Solar Cells* 119 287 (2013)

20. Bonnet D, Meyers P J. *Mater. Res.* 13 2740 (1998)

21 Jenny Nelson (2003). *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press. ISBN 978-1-86094-340-9.

22 "Solar Cell Efficiency World Record Set By Sharp — 44.4%". 28 July 2013. Retrieved 28 July 2013.

23 Schultz, O.; Mette, A.; Preu, R.; Glunz, S. W. (2007). "Silicon Solar Cells with Screen-Printed Front Side Metallization Exceeding 19% Efficiency"

23. A. Richter; M. Hermle; S.W. Glunz (Oct 2013). "Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells". *IEEE J. of Photovoltaics*. 3 (4): 1184–1191

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		50

24. K. Yoshikawa; H. Kawasaki & W. Yoshida (2017). "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%". Nature Energy. 2 (5): 17032. Bibcode:2017NatEn...217032Y..

25. M. Ito; K. Kato; K. Komoto; et al. (2008). "A comparative study on cost and life-cycle analysis for 100 MW very large-scale PV (VLS-PV) systems in deserts using m-Si, a-Si, CdTe, and CIS modules". Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 16: 17–30

26. Bhandari, Khagendra P.; Jennifer, M. Collier; Ellingson, Randy J.; Apul, Defne S. (2015). "Energy payback time (EPBT) and energy return on energy invested (EROI) of solar photovoltaic systems: A systematic review and meta-analysis". Renewable and Sustainable Energy Reviews. 47: 133–141. doi:10.1016/j.rser.2015.02.057.

27. Kumar, Ankush (3 January 2017). "Predicting efficiency of solar cells based on transparent conducting electrodes". Journal of Applied Physics. 121 (1): 014502.

28. Shouyi Xie, Zi Ouyang, Baohua Jia, and Min Gu, "Large-size, high-uniformity, random silver nanowire networks as transparent electrodes for crystalline silicon wafer solar cells," Opt. Express 21, A355-A362 (2013)

29. Mendes, M. J.; Sanchez-Sobrado, O.; Haque, S.; Mateus, T.; Águas, H.; Fortunato, E.; Martins, R. (1 January 2020), Enrichi, F.; Righini, G. C. (eds.), "Chapter Nine - Wave-optical front structures on silicon and perovskite thin-film solar cells", Solar Cells and Light Management, Elsevier, pp. 315–354,

30. Hylton, Nicholas; Li, X. F; Giannini, K. H.; Lee, N. J; Ekins-Daukes, N. J.; Loo, J.; Vercruyssen, D.; Van Dorpe, P.; Sodabanlu, H.; Sugiyama, M.; Maier, S. A. (7 October 2013). "Loss mitigation in plasmonic solar cells: aluminium nanoparticles for broadband photocurrent enhancements in GaAs photodiodes". Scientific Reports. 3: 2874.

31. Boden S A, Bagnall D M Prog. Photovolt. Res. Appl. 18 195 (2010)

32. Raut H K et al. Energy Environ. Sci. 4 3779 (2011)

33. Saga T NPG Asia Mater. 2 96 (2010)

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		51

34. Heo, Se-Yeon; Ju Lee, Gil; Song, Young Min (June 2022). "Heat-shedding with photonic structures: radiative cooling and its potential". *Journal of Materials Chemistry C*. 10 (27): 9915–9937

35. Vermang, Bart; Wätjen, Jörn Timo; Fjällström, Viktor; Rostvall, Fredrik; Edoff, Marika; Kotipalli, Ratan; Henry, Frederic; Flandre, Denis (2014). "Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu(In, Ga)Se₂ solar cells". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 22 (10): 1023–1029

36. Bose, S.; Cunha, J.M.V.; Borme, J.; Chen, W.C.; Nilsson, N.S.; Teixeira, J.P.; Gaspar, J.; Leitão, J.P.; Edoff, M.; Fernandes, P.A.; Salomé, P.M.P. (2019). "A morphological and electronic study of ultrathin rear passivated Cu(In, Ga) Se₂ solar cells". *Thin Solid Films*. 671: 77–84.

37. Irving, Michael (20 December 2022). "Perovskite/silicon tandem solar cell advance breaks efficiency record". *New Atlas*. Retrieved 26 December 2022.

38. Maragliano C, Chiesa M, Stefancich M J. *Opt*. 17 105901 (2015)

39. Mohammad N et al. *Opt. Express* 22 A1519 (2014)

40. Paire M et al., in *Solar Cell Materials. Developing Technologies* (Eds G Conibeer, A Willoughby) (Chichester: Wiley, 2014) p. 215

41. Horowitz K A W, Fu R, Woodhouse M *Solar Energy Mater. Solar Cells* 154 1 (2016)

42. Dhere N G *Solar Energy Mater. Solar Cells* 95 277 (2011)

43. Repins I et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl*. 16 235 (2008)

44. Metzger W K et al. *Thin Solid Films* 517 2360 (2009)

45. Miles R W, Zoppi G, Forbes I *Mater. Today* 10 (11) 20 (2007)

46. Song J et al. *Solid-State Electron*. 48 73 (2004)

47. Decock K, Lauwaert J, Burgelman M *Energy Procedia* 2 49 (2010)

48. Khoshsirat N et al. *Optik* 126 681 (2015)

49. Brown G et al. *Appl. Phys. Lett*. 96 022104 (2010)

50. Tsai W-T et al., in *23rd Photovoltaic Science and Engineering Conf., PVSEC-23, Taiwan, China, October 28 – November 1, 2013*, p. 21

					123.KI.41.8	Арк.
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		52