

УДК 621.315.592

Бахадирханов М.К., Илиев Х.М., Кабулов Б.С., Турсунов О.,
Мухторова М., Шоабдурахимова М.М.

Ташкентский Государственный Технический Университет
(Узбекистан)

bahazeb@yandex.com

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ФОТОЭНЕРГЕТИКИ

Аннотация. В данной работе предлагается новый механизм повышения КПД фотоэлементы на основе кремния формированием в бинарных элементарных ячейках в решетке кремния. Управляя концентрацией, структурой, составом бинарных элементарных ячеек с участием примесных атомов с таблицы Менделеева 3-5 группы можно не только управлять шириной запрещенной зоны, но и его другие фундаментальные параметры. Показано, что существует определенное термодинамическое условия легирования кремния, при которой происходит самоорганизация бинарных элементарных ячеек. Особенность предлагаемой технологии заключается в том, что при формировании бинарных элементарных ячеек практически не нарушается химическая связь в кремнии, что позволять формированию различных ассоциаций бинарных элементарных ячеек вплоть до образования нанокристаллов полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$. Это и есть новый подход к получению более эффективных материалов для фотоэнергетики на основе кремния.

Ключевые слова: Солнечный элемент (СЭ), кремний, бинарные элементарные ячейки, КПД, примеси.

В настоящее время на основе различных полупроводниковых материалов разработаны и производятся следующие поколения Солнечные элементы (СЭ).

1. СЭ на основе монокристаллического кремния.
2. Многокаскадные тонкоплёночные СЭ на основе $A^{III}B^V$ и СЭ на основе аморфных материалов

3. СЭ на основе полимерных материалов.[1]

Каждое из этих поколений СЭ имеет свои преимущества и недостатки.

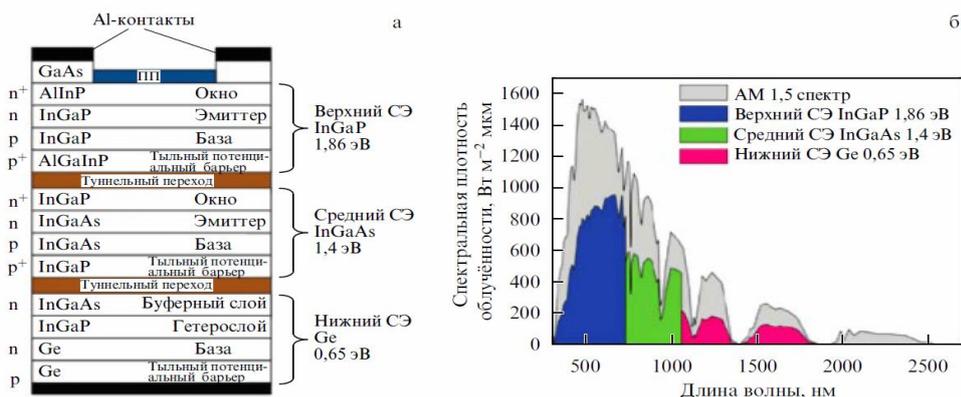
Первое поколение обладает неплохим КПД, стабильными параметрами и большим сроком службы более 50 лет. Однако для изготовления таких СЭ требуется слишком много полупроводникового материала, который в себестоимости готовой продукции занимает более 50 %, что затрудняет дальнейшее снижение цены данных СЭ.

Второе поколение СЭ на основе $A^{III}B^V$ (GaP, InP, GaAs) и особенно многокаскадные СЭ обладают максимальным КПД более 50 %, относительно стабильными параметрами, однако технология изготовления таких СЭ требует слишком больших расходов. Так для получения 1 кВт*ч энергии на основе данных СЭ требуется в 50 раз больше средств, чем для СЭ на основе кремния. Поэтому такие СЭ в основном используются для электропитания космических летательных аппаратов и находят весьма незначительное применение в наземных условиях.

А СЭ на основе аморфного кремния имеет КПД около 8-10%,, достаточно дешёвые, гибкие, пластичные, тонкие плёнки удобные для эксплуатации в различных условиях. Однако, главным их недостатком является существенная деградация параметров со временем.

А третье поколение СЭ на основе полимерных материалов имеет КПД около 12-15%. Однако, широкомасштабное применение таких элементов затруднено из-за технологии получения материалов.

СЭ II поколение



Поэтому возникает вопрос, что ожидает полупроводниковую фотоэнергетику. Здесь требуется разработка новых полупроводниковых материалов или управление фундаментальными параметрами существующих полупроводниковых материалов. Однако в настоящее время решение данного вопроса практически отсутствует.

Одним из реальных способов повышения параметров фотоэлементов является использование части спектра солнечного излучения с энергией $h\nu < E_g$ для фотогенерации носителей тока. Как известно, существенная доля (44%) спектра солнечного излучения находится в инфракрасной области $\lambda = 0,75 \div 3$ мкм.

Основная часть этой энергии не используется при преобразовании фотоэнергии в электрическую в существующих кремниевых солнечных элементах.

Наша научная школа в последние 15-20 лет занимается разработкой физических основ и технологии объемнонаноструктурированного полупроводникового кремния на основе формирования кластеров примесных атомов в решетке, с управляемой структурой, составом, размером и концентрацией. [2], [3], [4]. Сущность данной идеи заключается в определении оптимальных термодинамических условий формирования кластеров с максимальным участием всех введенных примесных атомов в процессе кластерообразования. Это достигается на основе разработанной нами технологии «низкотемпературного» легирования с последующей термообработкой при определенных условиях. [5], [6].

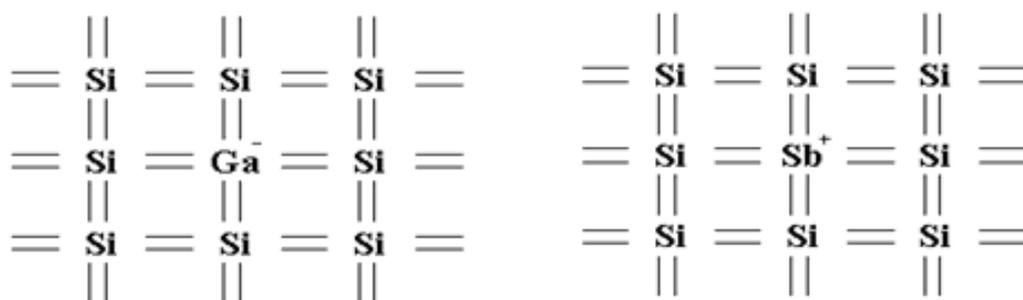
Такая технология позволяет формировать в решетке кремния простые атомные, бинарные (мономолекулярные), и более сложные полимолекулярные кластеры, образующие квантовые точки с новыми физическими свойствами.

В этом плане представляет большой научный и практический интерес формирование бинарных кластеров с участием элементов третьей, пятой и второй, шестой групп.

Как известно, элементы третьей и пятой групп при их введения по отдельности в основном находятся в узлах решетки, образуя твердые растворы замещения и выступают в качестве акцепторов и доноров соответственно.

Поэтому эти элементы являются технологическими примесями и широко используются для получения *n* и *p* типа проводимости кремния с заданными физическими параметрами слоев.

Максимальная растворимость этих примесей в кремнии составляет $10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$.



Кремний p-тип

кремний n-тип

В условиях последовательного легирования кремния с последующей термообработкой при определенных термодинамических условиях можно сформировать в решетке кремния бинарные кластеры с участием этих примесных атомов.

При этом атомы третьей и пятой групп будут находиться рядом и занимать два соседних узельных положения в решетке (образуя электронейтральные молекулы $(A^{III}B^{V+})$). В результате этого формируется новая элементарная ячейка типа $(Si_2A^{III}B^{V+})$.

Формирование таких элементарных ячеек практически не нарушает тетраэдрические связи решетки кремния и молекулы $A^{III}B^{V}$ встраиваются в решетку, не нарушая ее структуры.

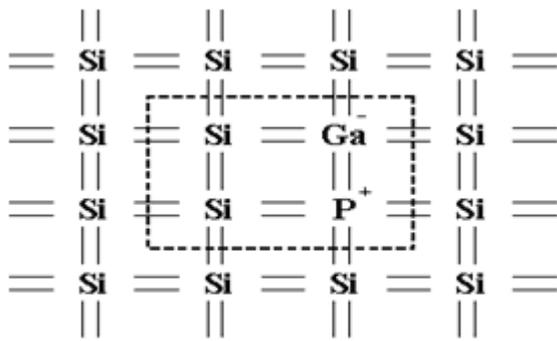
Формирование таких ячеек обеспечивает более выгодное термодинамическое состояние системы, т.е. система при этом переходит к минимуму энергии.

Изменение свободной энергии системы можно описать в виде:

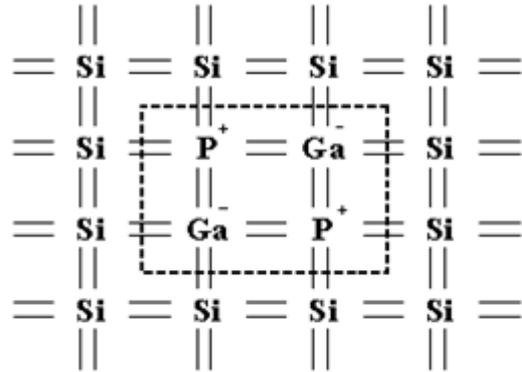
$$\Delta E = -\Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

В данном случае значение ΔE_3 практически равно нулю, ΔE_2 имеет малую величину. Поэтому изменение свободной энергии системы в основном определяется величиной ΔE_1 .

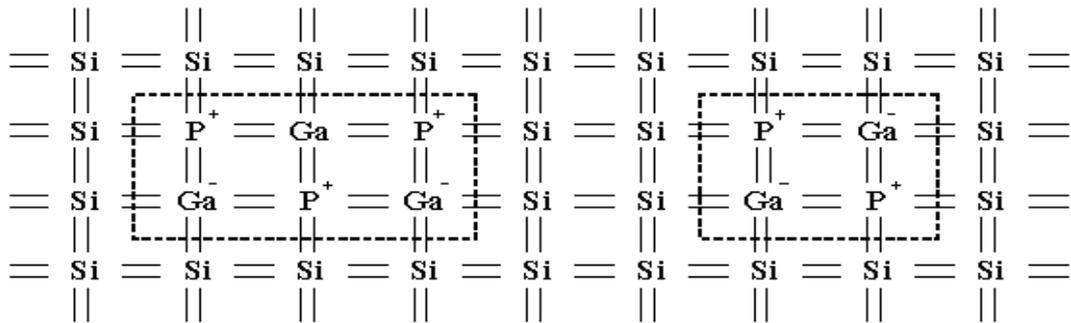
Все это стимулирует самоорганизацию и самоперестройку.



Новая элементарная ячейка
 $\text{Si}_2\text{GaP}^+(\text{Si}_2\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})$ в кремнии



Новая элементарная ячейка
 $\text{GaP}^+(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})$ в кремнии



Ассоциация элементарных ячеек $\text{GaP}^+(\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}})$ в кремнии

Как показали результаты исследования, с ростом концентрации введенных примесных атомов происходит ассоциация молекул с образованием более сложных структур, в конце концов образующих зародыши новой фазы полупроводникового соединения, то есть происходит формирование нанокристаллов полупроводниковых соединений $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ в решетке кремния.

При этом возникает вопрос можно ли сформировать элементарные ячейки всех полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$?

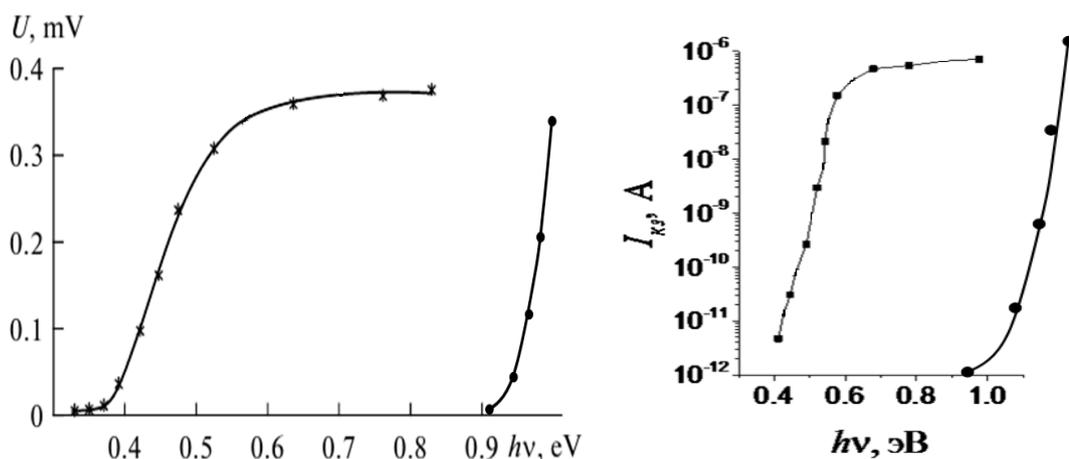
Как показывают расчеты и анализ экспериментальных данных, при этом существенную роль играют физические, химические и диффузионные параметры примесных атомов.

На основе расчета и анализа экспериментальных данных определены возможности формирования молекул из атомов третьей и пятой групп:

- Наиболее подходящие пары – BBi; AlP; GaP;
- Подходящие пары – BSb; AlAs; GaAs;
- Возможные пары – BAs; GaSb; InP ;
- Не подходящие пары – остальные соединения.
- В новых бинарных элементарных ячейках Si_2GaP^+ валентные электроны участвующие в ковалентных связях, в зависимости от значения электроотрицательности атомов Si, а также атомов III и V групп должны иметь различные энергии связи.

Зонная структура кремния с бинарными ячейками $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$

- I обогащенная область кремния с нанокристаллами $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (0,7 – 1 мкм).
- II обогащенная область кремния с элементарными ячейками $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (0,7 – 3 мкм).
- III область кремния с элементарными ячейками $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ (1 – 5 мкм).



1 - спектральная зависимость фотоЭДС и $I_{кз}$ изготовленных лабораторных экземпляров фотоэлементов на основе кремния с элементарными ячейками GaSb при мощности ИК излучения 5×10^{-6} Вт на 1 см^2

2 – промышленные фотоэлементы на основе кремния.

Аналогичные результаты были получены в фотоэлементах с другими типами бинарных кластеров. В этом случае область спектральной фоточувствительности расширяется до $\lambda=3,8$ мкм.

Wavelength, μm	1	1.05	1.2	1.42	1.85	2.25	2.65	3.05	3.45	3.85
$I, \mu\text{A/mW}$	231.8	55.6	4.3	0.6	0.6	0.99	4.4	16.74	13.25	11.6

Для подтверждения этих идей ниже приводятся некоторые наши экспериментальные данные.

Спектральная зависимость снималась при наличии кремниевых фильтров, чтобы ограничить возможность попадания фонового света с $h\nu > E_g$. Как видно из рисунка, в этих образцах фотоответ начинается при $\lambda=2,5$ мкм и фототок быстро непрерывно растет и достигает аномально большого значения уже при $\lambda=1,5 - 1,6$ мкм. Величина фототока при этом практически не отличается от фототока в области собственного поглощения

В этом случае практически весь спектр инфракрасного излучения Солнца будет участвовать в фотогенерации носителей, то есть появляется возможность создания не только более эффективных фотоэлементов, но и фотоэлементов, работающих в основном в ИК области спектра (например, для термофотоэлектрического преобразования тепловой энергии).

Это означает, что в ближайшем будущем на основе кремния с бинарными нанокластерами можно создать многокаскадные «кремниевые» фотоэлементы, заменяющие дорогостоящие многокаскадные фотоэлементы на основе полупроводниковых твердых растворов элементов третьей, пятой, и второй, шестой групп.

На основе таких материалов можно решить многие другие проблемы фотоники и оптоэлектроники.

В таких материалах можно предсказать существенное расширение спектральной области фоточувствительности как в ультрафиолетовую, так и в инфракрасную области спектра.

Следует отметить, что поглощение света в таких материалах может происходить путем прямых межзонных переходов, так как атомы элементов II и VI группы в этом случае действуют не как легирующие примеси, а вступают в качестве основы новых элементарных ячеек.

Прямозонность нанокристаллов является залогом их высокой фоточувствительности в широком спектральном диапазоне.

Таким образом, создавая путем простой технологии диффузии примесные кластеры с необходимыми параметрами в решетке распространенного и дешевого материала электронной техники - кремния, можно получить совершенно новый класс полупроводниковых материалов. Это дает начало новому научному направлению в области полупроводникового материаловедения.

Список литератур

1. В.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский журнал «Успех физических наук» том 186 №8. Август, 2016г.
2. Bahadirxanov M.K., Askarov Sh.I., Norkulov N. Phys. Stat. Sol. (a) 1994, 142, p. 339
3. Bahadirxanov M.K., Iliyev X.M., Saparniyazova Z.M. Inorganic Materials 2015, 51(8): 767
4. Bahadirxanov M.K., Toshboyev T.U.. Inorganic Materials 2011, 47(5): 479
5. Bahadirxanov M.K., Isamov S.B, Mavlyanov G.X. Technical Physics Letters 2009, 35(8): 741-744
6. Bahadirxanov M.K, Abduraxmonov B.A.. ДАН РУз 2013, 3: 29-33