

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ КАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ КОНСТРУКЦИЙ. ПОСТРОСТОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ КАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

(научно-образовательный курс)

Краткое описание курса/материала – выращивание каскадных солнечных фотопреобразователей различными эпитаксиальными методами, преимущества и недостатки каскадных солнечных фотопреобразователей разных конструкций.

1. Технологические методы формирования фотоэлементных структур, их достоинства и недостатки

Прогресс полупроводниковой электроники требует совершенствования методов выращивания полупроводниковых монокристаллических пленок, позволяющих создавать сложные приборные структуры с большим набором различных по толщине, составу и уровню легирования слоев.

Диффузионный способ формирования электронно-дырочных гомопереходов основан на введении в полупроводник некоторого количества атомов примеси, изменяющей тип электропроводности материала. В большинстве случаев он связан с термообработкой при высоких температурах, что может привести к уменьшению времени жизни неосновных носителей заряда или изменению параметров исходного полупроводника в результате, например, неконтролируемого загрязнения примесями из аппаратуры. При диффузионном легировании всегда имеет место перекомпенсация, что не позволяет получать низкую концентрацию примесей, а также слои с высокой подвижностью носителей. Долгие годы этот метод занимал первостепенное значение в технологии полупроводниковых приборов. В настоящее время он имеет ограниченное применение, хотя позволяет не только получать *p-n*-переходы на заданной глубине с требуемым градиентом концентрации, но и регулировать величину поверхностной концентрации. Для формирования фотоэлементных структур, как правило, используется диффузия цинка из газовой фазы, проводимая на установках ЖФЭ в реакторах проточного типа. Этим методом сегодня успешно создаются узкозонные фотопреобразователи на основе GaSb (см. далее §2), которые нашли свое применение в механически-стыкованных каскадных солнечных элементах (СЭ) и термофотоэлектрических генераторах.

Эпитаксия – ориентированное наращивание монокристаллического материала, в результате которого новая фаза закономерно продолжает кристаллическую решетку подложки, т.е. обеспечивается когерентное срастание двух решеток (слоя и подложки) по плоскостям и направлениям со сходной плотностью атомной упаковки. Гетероэпитаксия – процесс ориентированного наращивания вещества, отличающегося по химическому составу от вещества подложки.

В 70-х годах XX века успехи полупроводникового приборостроения были связаны с развитием и применением метода эпитаксии из жидкой фазы (ЖФЭ), который позволил впервые получить гетеропереходы и вытеснил предшествующие ему сплавные и диффузионные методы, непригодные для формирования многослойных планарных структур. В процессе ЖФЭ кристаллизация монокристаллических пленок полупроводниковых материалов осуществляется из растворов-расплавов полупроводника в легкоплавком металле-растворителе. Наибольшее распространение этот метод получил при изготовлении полупроводниковых приборов на основе соединений A^3B^5 , а создание солнечных элементов в системе AlAs-GaAs открыло новую страницу в фотоэнергетике. AlGaAs/GaAs-фотоэлементам с одним *p-n*-переходом, выращенным методом жидкофазной эпитаксии, до сих пор принадлежит рекордное значение КПД = 24.6% в условиях 100-кратного концентрирования солнечного излучения со спектром AM0 [1]. Для изготовления приборов

на основе германия и кремния метод ЖФЭ не нашел столь широкого применения, так как все легкоплавкие металлы-растворители (галлий, индий, свинец, олово и др.) электрически активны в этих полупроводниках, что не позволяет получать германий и кремний с низкой концентрацией примеси.

Долгое время жидкофазная эпитаксия была основным методом получения фотоэлектрических приборов на основе соединений A^3B^5 и их твердых растворов. Тем не менее, несмотря на свои достоинства (сравнительно невысокую стоимость и простоту аппаратного оформления, хорошую воспроизводимость и достаточную производительность), в 1990-х годах метод ослабил свои позиции из-за невозможности осаждения ультратонких слоев. Однако низкотемпературная модификация ЖФЭ позволяет снизить скорость кристаллизации до 0.1-1.0 нм/с. Это дает основание по-прежнему рассматривать метод как вполне конкурентоспособный при выращивании относительно простых гетероструктур фотоэлементов, которые нашли применение в механически-стыкованных каскадах, системах с расщеплением солнечного излучения или преобразуют узкополосное излучение лазеров.

В настоящее время для получения монокристаллических пленок и p-n-переходов наибольшее распространение получили метод газофазной эпитаксии из паров металлоорганических соединений (МОСГФЭ) и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Они стали доминирующими в технологии создания современных полупроводниковых приборов благодаря возможности воспроизводимого выращивания многослойных структур с предельно тонкими слоями и резкими изменениями состава.

В процессе молекулярно-лучевой эпитаксии рост эпитаксиального слоя происходит при попадании на нагретую поверхность подложки тепловых пучков молекул или атомов в условиях сверхвысокого вакуума. Установка МЛЭ содержит отдельные ячейки для основных компонентов и примесей. Пучки молекул и атомов создаются нагревом материала источника в контейнере, имеющим отверстие. Этот метод позволяет получать эпитаксиальные структуры с непрерывным изменением состава, что осуществляется регулировкой температуры печей. Получение резких гетерограниц и ступенчатого легирования достигается путем перемещения заслонок на пути молекулярных пучков.

Метод МЛЭ характеризуется контролируемой низкой скоростью роста (0.1-2 мкм/час), что позволяет с высокой точностью модулировать толщину эпитаксиального слоя. К недостаткам следует отнести невозможность выращивания «толстых» слоев, а также очень высокую стоимость установки. Молекулярно-лучевая эпитаксия применяется для получения сложных приборных структур (например, лазеров или СВЧ-транзисторов), когда необходимо вырастить пленки с низкой (не выше $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) концентрацией фоновой примеси, контролируемым профилем легирования и атомарно-резкими гетерограницами. Как правило, метод МЛЭ не используется для получения фотоэлектрических преобразователей (исключение могут составлять сложные многопереходные структуры с туннельными p-n-переходами или фотоэлементные структуры с самоорганизующимися квантовыми точками).

В технологии усложненных высокоэффективных фотоэлементных структур, а также при возрастании объема их промышленного производства, где необходимо обеспечение высокой производительности при снижении стоимости, метод МОСГФЭ становится наиболее предпочтительным и широко распространенным. Его основным недостатком являются особые требования к чистоте химических веществ, а также использование токсичных газов. Успеху метода в значительной мере способствуют достижения в повышении чистоты МОС (в настоящее время чистота производимых на коммерческой основе источников соответствует по сумме металлических примесей уровню $< 1 \text{ ppm}$) и прогресс в развитии высокопроизводительного технологического оборудования. Существенным достоинством МОС-гидридной эпитаксии, необходимым при производстве многопереходных СЭ, является высокая воспроизводимость результатов от процесса к процессу и высокая однородность параметров на подложках диаметром до 100 мм. Рекордные значения КПД для двух- и

трехпереходных монокристаллических солнечных элементов принадлежат фотопреобразователям, выращенным именно методом МОСГФЭ.

2. Каскадные солнечные элементы: типы, особенности, применяемые материалы и методы получения

Эффективность фотоэлектрических преобразователей солнечного излучения с одним р-п переходом близка к теоретическому пределу. Существенное повышение коэффициента полезного действия (КПД) может быть достигнуто при создании каскадной системы из нескольких (как правило, от двух до пяти) солнечных элементов с различной шириной запрещенной зоны, расположенных один за другим с убыванием E_g по ходу солнечного луча. В этом случае солнечное излучение преобразуется сначала фотопреобразователем с большей шириной запрещенной зоны, а затем непоглощенная часть света попадает на элемент (элементы) с меньшей E_g . Введение узкозонного СЭ позволяет увеличить общее число поглощенных фотонов за счет дополнительного вклада длинноволнового излучения и, следовательно, обеспечить высокий ток короткого замыкания $I_{кз}$. Широкозонный элемент уменьшает термические потери за счет эффективного преобразования высокоэнергетичного излучения, а большая E_g обеспечивает высокие $U_{ох}$. Оптимальный выбор полупроводниковых материалов, каждый из которых преобразует излучение в своей части спектра, позволяет значительно повысить КПД такой каскадной многопереходной системы. В настоящий момент практический интерес представляют лишь двух- и трехэлементные каскады, так как возрастающие потери (за счет увеличения числа гетерограниц и коммутационных туннельных диодов) и усложнение системы пока не окупаются замедленным ростом эффективности при дальнейшем увеличении числа р-п-переходов.

Идея каскадных систем обсуждалась с начала 1960-х годов и рассматривалась как очевидная, но далекая перспектива для повышения КПД. Ситуация стала меняться в конце 1980-х годов, когда многие исследовательские группы сконцентрировали свои усилия на разработке различных типов двухкаскадных солнечных элементов (рис. 1). Предлагалось две возможности реализации данного подхода: механически стыкованные каскады, более простые в технологическом исполнении, и монокристаллические двухпереходные фотопреобразователи, в которых элементы с разной шириной запрещенной зоны выращиваются последовательно на одной подложке и соединяются обратнo-смещенным туннельным р-п переходом (рис. 2).

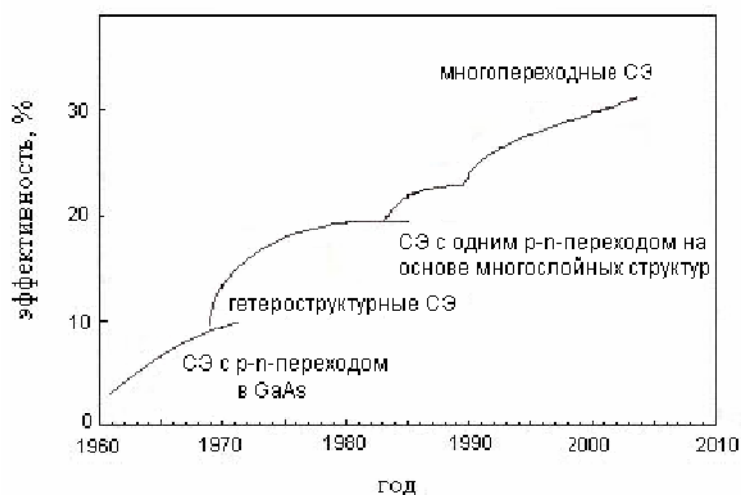
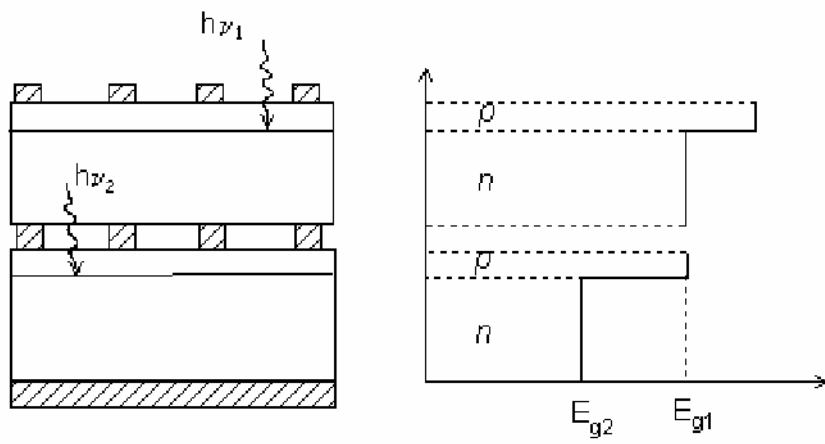
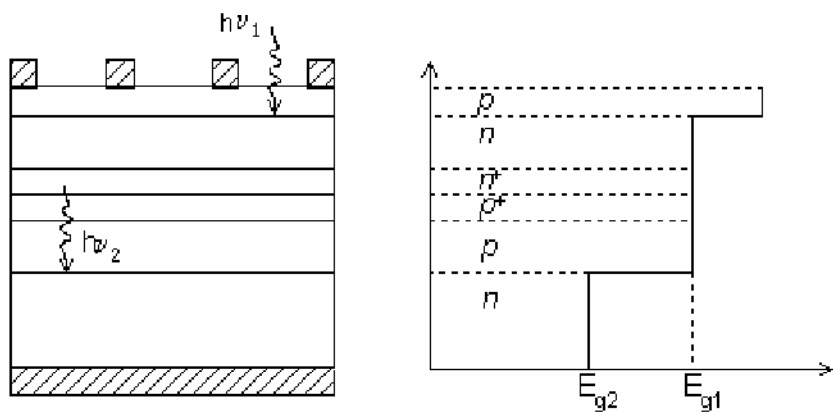


Рис. 1. Изменение эффективности фотоэлектрического преобразования солнечных элементов различных типов (солнечный спектр AM0*, неконцентрированное излучение) [1]

* Атмосферная масса AM – является параметром, который отражает влияние атмосферы на интенсивность и спектральный состав солнечного излучения, доходящего до земной поверхности. Интенсивности солнечного излучения в космосе соответствует нулевая воздушная масса, наземным условиям - величина AM1.5.



a)



ширина запрещенной зоны

б)

Рис. 2. Схемы конструктивного оформления каскадных преобразователей излучения с последовательным соединением фотоэлементов через сетчатый контакт (а) и через туннельный *p-n*-переход (б).

В механически-стыкованной конструкции верхний и нижний фотоэлементы изготавливаются отдельно, а затем соединяются друг с другом через сетчатый омический контакт (рис. 2, а). Типичным представителем такой модификации каскадных СЭ являются тандемы на основе GaAs/GaSb [2-5] и GaAs/Si. К достоинствам такого варианта следует отнести высокую степень отработанности технологических процессов при создании каждого элемента каскада. Однако в этом случае возникают дополнительные оптические потери при прохождении света из верхнего СЭ в нижний, а также затруднен отвод тепла от верхнего фотоэлемента. Снижение потерь может быть достигнуто просветлением тыльной поверхности верхнего элемента и лицевой поверхности нижнего элемента (рис. 3), соединением их через оптическую иммерсионную среду, уменьшением уровня легирования и толщины подложки широкозонного элемента.

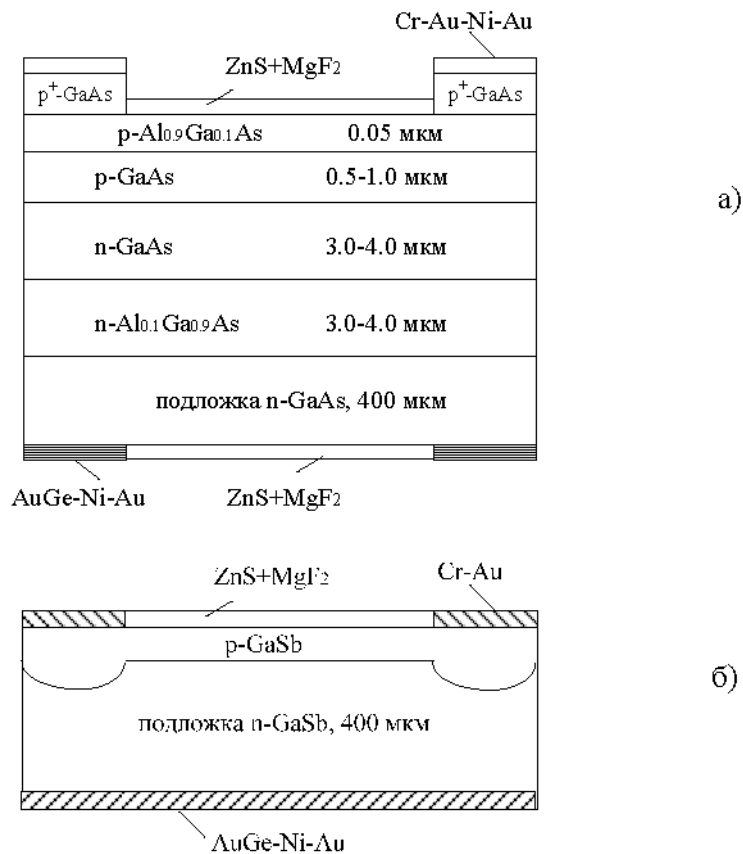


Рис. 3. Структура механически стыкованного солнечного элемента на основе GaAs и GaSb, разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе .

В каскадах на основе GaAs/GaSb потенциально возможно достижение эффективности преобразования солнечного излучения на уровне 38% (AM1.5), а реализованные на практике тандемы имеют КПД ~31-32% (AM1.5) [2-6]. Как правило, фотопреобразователи на основе GaAs изготавливают методом эпитаксии из жидкой фазы (рис. 3, а) или МОСГФЭ, субэлементы на основе GaSb – диффузией цинка из газовой фазы в подложку антимонида галлия (рис. 3, б). Рекордные значения эффективности в 32.6% достигнуты в Boeing [4, 6] при кратности концентрирования 100х.

На первом этапе разработок тандемов лучшие результаты по КПД были получены именно в механически стыкованных СЭ, хотя уже в то время было понятно, что фотоэлементы с монолитной конструкцией являются более перспективными.

Как отмечалось выше, в монолитной модификации последовательное соединение фотоэлементов осуществляется через обратно-смещенный туннельный диод, который образуется специально формируемыми для этой цели сильнолегированными слоями n^+ и p^+ -типа (рис. 2, б). При последовательном соединении элементов (в двухтерминальной двухпереходной pn - pn или pn - pn конструкции) ширину запрещенной зоны каждого из компонентов «ансамбля» необходимо выбирать таким образом, чтобы в обоих СЭ генерировался примерно равный ток. В противном случае максимальный ток преобразования ограничивается значением максимального тока одного из элементов каскада. Согласование по току должно соблюдаться на протяжении всей «жизни» многопереходного элемента. Следовательно, и коэффициент радиационного повреждения материалов верхнего и нижнего СЭ должны быть соизмеримы. Условия равенства генерируемых фототоков в верхнем и нижнем фотоэлементах снижает предельное значение КПД каскадного солнечного преобразователя.

Ввиду того, что верхний и нижний фотоэлементы генерируют различные напряжения, их параллельное соединение невозможно. Независимое включение таких элементов на

самостоятельные нагрузки неудобно с практической точки зрения, хотя такой режим иногда подразумевается при теоретической оценке максимального суммарного КПД преобразователя.

При разработке монокристаллических конструкций чрезвычайно важно учитывать параметры решетки и коэффициенты термического расширения исследуемых материалов. При эпитакциальном осаждении рассогласование параметров решетки широкозонного и узкозонного полупроводников будет оказывать сильное влияние на качество верхнего элемента. Поэтому выбор оптимальных материалов для монокристаллического преобразователя сравнительно ограничен. На рис. 4 показана взаимосвязь между шириной запрещенной зоны и периодом кристаллической решетки для ряда соединений и твердых растворов A^3B^5 . Заштрихованные области соответствуют оптимальным значениям ширины запрещенной зоны для верхнего и нижнего элементов каскадов (дополнительно показан диапазон E_g для четырехпереходных тандемов). Для двухэлементной конструкции в диапазон E_{g1} для широкозонных материалов попадают твердые растворы AlInAs, InGaP, AlInP, AlGaAsSb, AlInPAs, а для создания узкозонного элемента могут быть использованы InGaAs, GaAsSb, AlGaSb, InGaAsP.

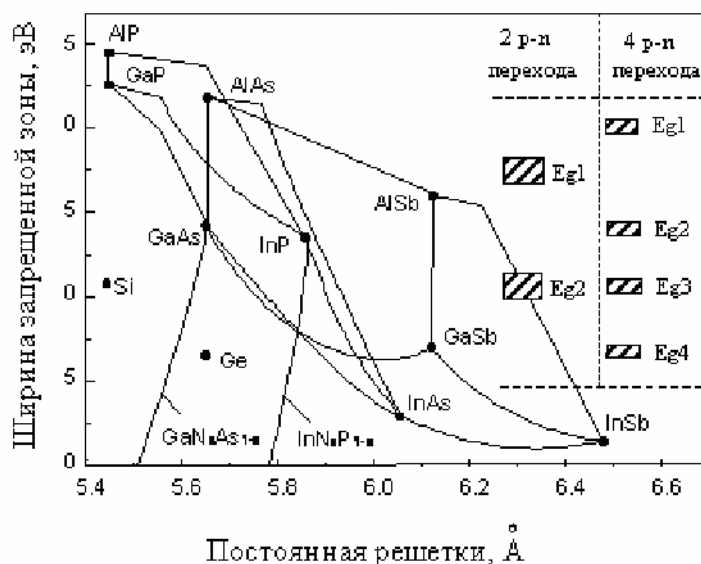


Рис. 4. Взаимосвязь между шириной запрещенной зоны и периодом кристаллической решетки для соединений A^3B^5 и твердых растворов на их основе.

Монокристаллические каскадные структуры ранее других разработали сотрудники NREL (США). Используя германиевые подложки, они вырастили методом МОСГФЭ многослойные согласованные по периоду решетки структуры, в которых верхний фотоэлемент имел p-n переход в твердом растворе $In_{0.5}Ga_{0.5}P$, а нижний фотоэлемент — в GaAs. В настоящее время высокоэффективные монокристаллические двухпереходные элементы, как правило, создаются методом МОСГФЭ на основе гетероструктур InGaP/GaAs, InP/GaInAs. Структура монокристаллического СЭ, полученного в ФТИ им.А.Ф.Иоффе, показана на рис. 5.

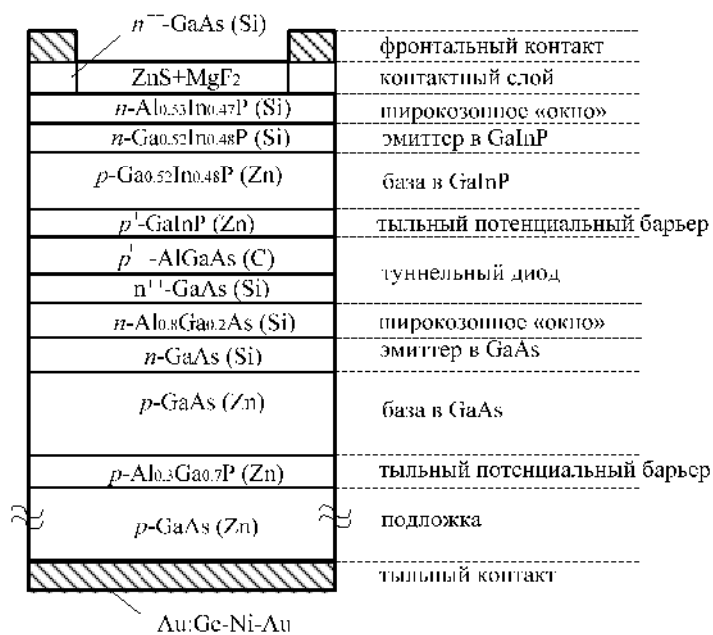


Рис. 5. Общий вид структуры монолитного тандема в системе GaInP/GaAs, полученного в ФТИ им.А.Ф.Иоффе методом МОС ГФЭ.

Расчетная зависимость максимальной эффективности преобразования солнечной энергии от ширины запрещенной зоны материалов субэлементов двухпереходного каскада показана на рис. 6. Предельно возможное значение КПД (43.5%) соответствует значениям $E_{g1}=1.6\text{-}1.7\text{ эВ}$ и $E_{g2}= 1.0\text{ эВ}$. Однако плавный характер зависимости приводит к тому, что отклонение от оптимальных значений E_g ведет к незначительному уменьшению КПД.

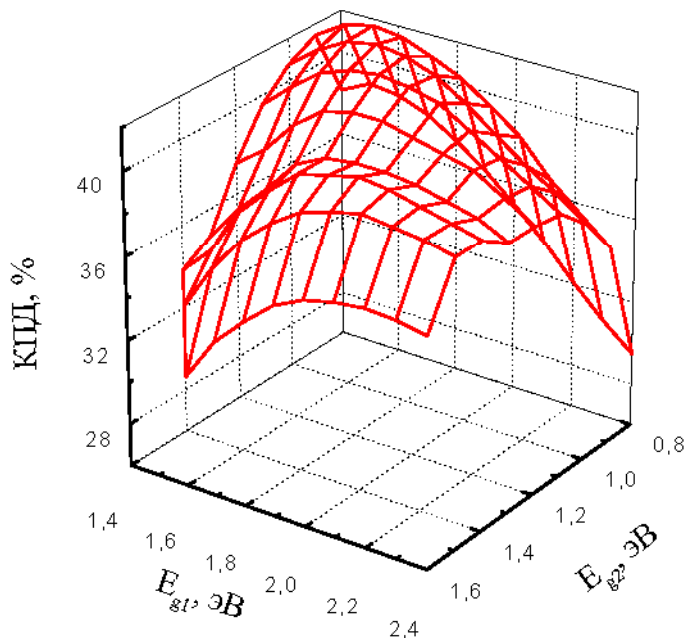


Рис. 6. Трехмерное изображение расчетных зависимостей КПД двухкаскадных солнечных элементов от E_{g1} и E_{g2} в условиях AM2.3 и 1000-кратной концентрации солнечного излучения.

Суммированные данные о максимально возможных, ожидаемых и реализованных значениях КПД каскадных СЭ приведены на рис. 7 и в таблице 1. Ввиду сложности конструкции и, как следствие, высокой стоимости тандемов особый интерес представляет их применение для преобразования концентрированного светового потока.

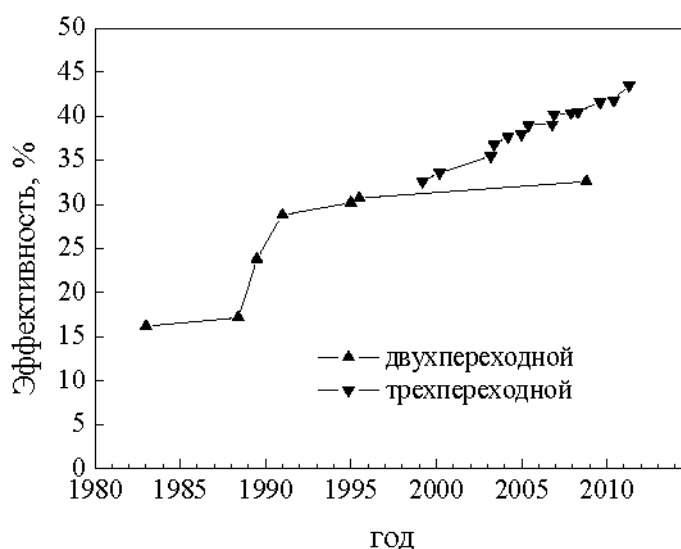


Рис. 7. Изменение достигнутой на практике эффективности монолитных двух- и трехпереходных каскадных солнечных элементов (солнечный спектр AM1.5D, концентрированное излучение) [13]

Таблица 1. Теоретические, ожидаемые и достигнутые значения КПД каскадных солнечных элементов

Спектр солнечного излучения	КПД	количество p-n переходов в каскаде				
		1	2	3	4	5
В условиях околосреднего космоса (AM0)	теоретический [1]	28	33	38	42	45
	ожидаемый [1]	23	28	33	36	38
	реализованный	21.8 [7]	27.2 [9]	29.8 [12]	-	-
В наземных условиях (AM1.5)	теоретический [1]	30	36	42	47	49
	ожидаемый [1]	27	33	38	42	44
	реализованный	28.8 [8]	30.3 [10]	37.7 [8]	-	-
В наземных условиях с концентрацией (AM1.5)	теоретический [1]	35	42	48	52	54
	ожидаемый [1]	31	38	43	47	49
	реализованный	29.1 [8]	32.6 [11]	44.0 [8]	-	-

Структура трехпереходного гетерофотоэлемента (примеры практических разработок и данные о КПД показаны на рис. 8 и в таблице 2) очень сложна, и она еще более усложнится при создании четырех-, пяти- и шестикаскадных СЭ (рис. 9). Тем не менее, сегодняшний опыт позволяет ожидать их успешную практическую реализацию, если будут найдены подходящие материалы для промежуточных каскадов. Среди соединений A^3B^5 это, например, полупроводниковые нитриды и бориды, а также узкозонные твердые растворы GaInNAs. Интересно отметить, что усложнение структуры фотоэлементов, а именно, переход к многокаскадным структурам, ослабляет требования к объемным свойствам используемых материалов. Действительно, чем больше каскадов, тем тоньше фотоактивная область в

каждом из них и тем меньше влияние на КПД такого параметра, как диффузионная длина неосновных носителей.

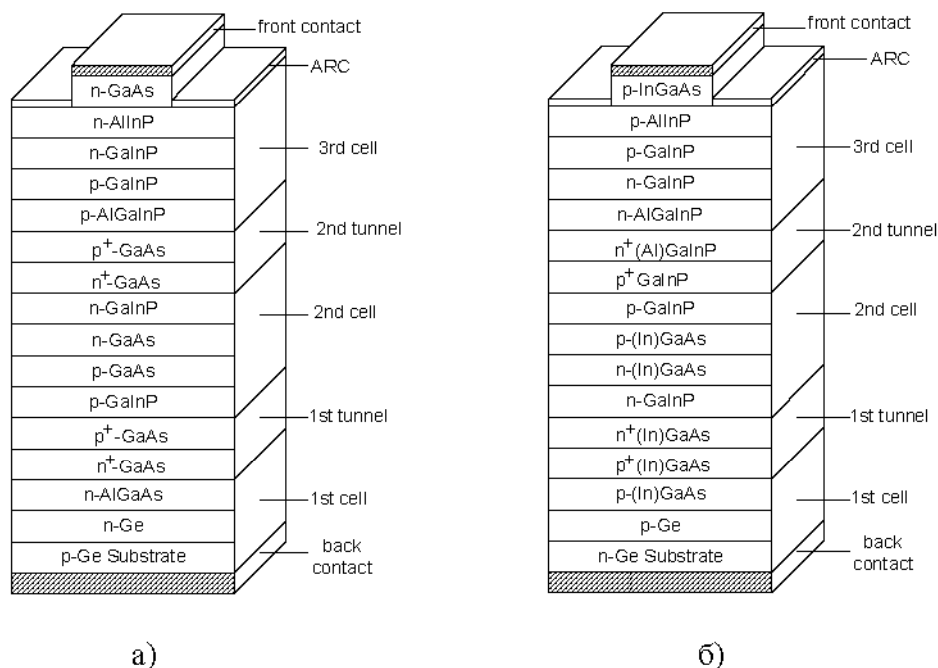


Рис. 8. Поперечный разрез трехпереходных солнечных элементов:

а – гетероструктура (Al)GaInP/GaAs/Ge, в которой второй элемент, а также первый и второй туннельные переходы выполнены из GaAs;

б – гетероструктура (Al)GaInP/(In)GaAs/Ge, в которой первый туннельный переход выполнен из InGaAs, в то время как второй элемент и второй туннельный переход выполнены из (Al)GaInP.

Таблица 2. Рекордные значения КПД для трехпереходных фотоэлектрических преобразователей.

Используемые соединения	КПД	Jsc	Центр тестирования	Компания-разработчик	Литературный источник
GaInP/GaAs/GaInNAsSb	44.0%	944	NREL	Solar Junction	[8, 14]
GaInP/GaAs/GaInNAsSb	43.5%		NREL	Solar Junction	[15]
GaInP/GaAs/GaInAs	43.5	306	Fraunhofer ISE	Sharp	[10]
GaInP/Ga(In)As/GaInAs	42.6	327	NREL	NREL	[13]
GaInP/Ga(In)As/GaInAs	42.4	325	NREL	Emcore	[13]
GaInP/GaAs/GaInAs	42.3	406	NREL	Spire	[16]
GaInP-Ga(In)As-Ge	41.6	364	NREL	Spectrolab	[10, 17]
GaInP-GaInAs-Ge	41.1	454	Fraunhofer ISE	Fraunhofer ISE	[18]

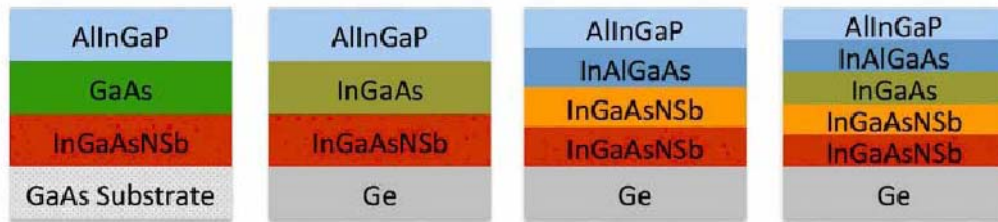


Рис. 9. Примеры четырех-, пяти- и шестипереходных СЭ.

Сегодня развивается новый подход, дополняющий концепцию многoperеходных солнечных элементов на гетеропереходах [19-22]. Он основан на применении полупроводниковых структур с самоорганизующимися квантовыми точками, которые формируются методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Управляя размерами, формой квантовых точек и составом матрицы (слой, их окружающий), можно расширить спектральный диапазон чувствительности и увеличить фототок СЭ. Пример реализованной на практике структуры с квантовыми точками приведен на рис. 10.

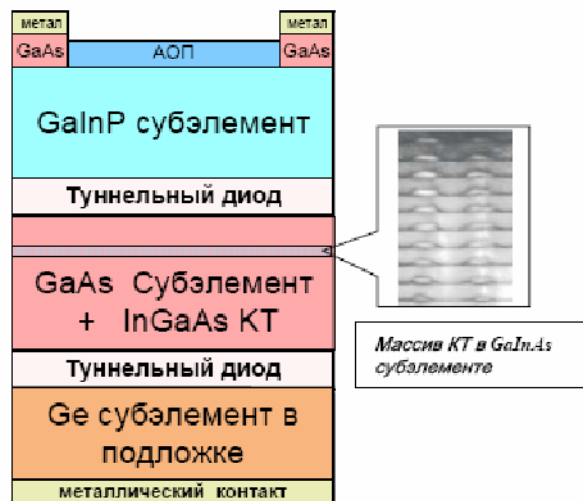


Рис.10. Фотоэлементная многoperеходная гетероструктура с квантовыми точками [22].

Своеобразной разновидностью концентраторных модулей СЭ с несколькими р-п-переходами можно считать системы с расщеплением спектра, где солнечный свет пространственно разделяется на световые потоки с разной длиной волны, каждый из которых преобразуется фотоэлементом с соответствующей шириной запрещенной зоны. Модули данного типа - это новое и актуальное направление фотовольтаики, дающее возможность упростить как сами фотопреобразователи, так и способы их коммутации.

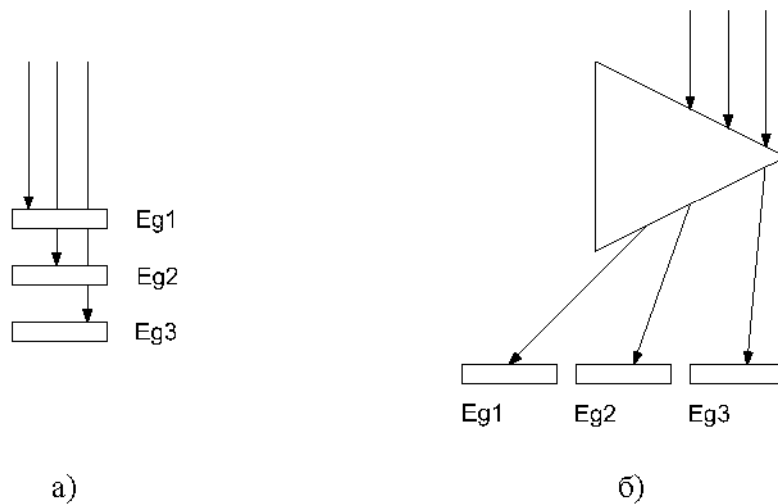


Рис. 11. Схематическое изображение распределения светового потока в традиционных каскадных фотоэлементах и модулях со спектральным расщеплением светового потока

В «традиционных» каскадных конструкциях (рис. 11, а) р-п-переходы сами работают как оптические элементы, пропускающие излучение от более широкозонного полупроводника к СЭ с меньшей E_g . В модулях со спектральным расщеплением света (рис. 11, б) требуется установка дополнительных призм или зеркал, разделяющих падающие на них фотоны на требуемые диапазоны длин волн.

В ФТИ им.А.Ф.Иоффе были разработаны и созданы опытные модели (рис. 12) таких модулей, оптическая система которых состояла из линзы Френеля и дихроичного зеркала (зеркал), пространственно расщепляющих солнечное излучение на два (рис. 12, а) или три (рис. 12, б) спектральных диапазона [23, 24].

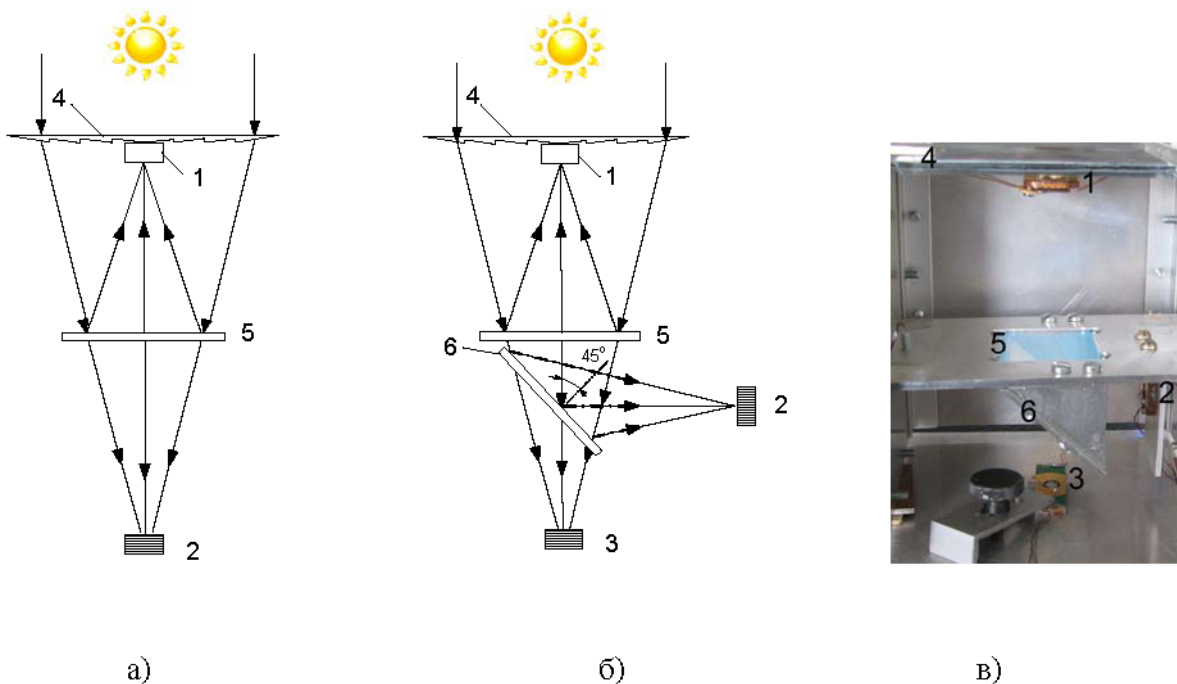


Рис. 12. Оптическая схема и фотография фотоэлектрического модуля с расщеплением солнечного спектра: 1, 2 3 – фотоэлементы, 4 – линза Френеля; 5, 6 - дихроичные фильтры. Стрелками показан ход падающего излучения, а также лучей, прошедших селективные оптические элементы и отраженных ими.

В первом варианте конфигурации модуля (рис. 12, а) использовался один фильтр и два фотоэлемента – широко распространенный и технологически отработанный монокристаллический каскад на основе GaInP/GaAs и однопереходный СЭ на основе InGaAs, преобразующий

излучение инфракрасного диапазона. Такая комбинация близка к описанному выше подходу механической стыковки двух фотопреобразователей, но исключает необходимость повышения прозрачности широкозонного элемента в ИК-области.

Во второй модификации с двумя дихроическими зеркалами (рис. 12, б, в) также использовался широкозонный монокристаллический СЭ на основе GaInP/GaAs, но ИК часть солнечного спектра преобразовывалась двумя фотоэлементами на основе InGaAsP ($E_{g2} \sim 1$ эВ) и InGaAs ($E_{g3} = 0.75$ эВ).

В третьем варианте системы световой поток разделяется на три диапазона, но для преобразования солнечного излучения использовались только однопереходные солнечные элементы на основе $Al_xGa_{1-x}As$ ($x=0.3-0.35$, $E_{g1}=1.80-1.86$ эВ), GaAs ($E_{g2}=1.42$ эВ) и GaSb ($E_{g3}=0.72$ эВ). Преимуществом такого подхода является применение наиболее дешевых и простых технологических методов получения полупроводниковых структур – жидкофазной эпитаксии и диффузии из газовой фазы.

Теоретическая оценка КПД модуля первого типа в предположении идеальных элементов Шокли и идеальных концентраторов с кратностью концентрирования 300х дает величину максимальной эффективности 48.5%. Результаты компьютерного моделирования эффективности для системы из трех однопереходных фотопреобразователей со средним элементом на основе GaAs представлены на рис.13. Благодаря отсутствию туннельного перехода в структуре максимальная величина эффективности (49.4%) немного выше, чем в первом варианте модуля.

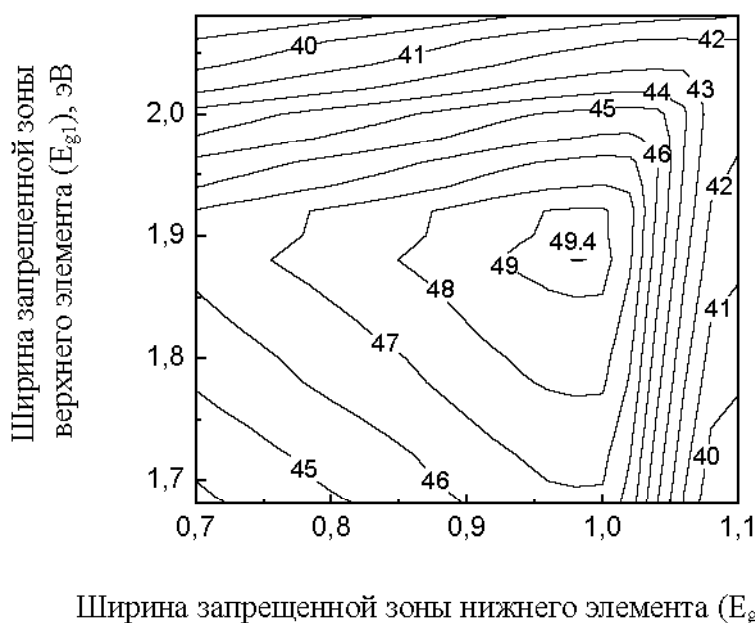


Рис. 13. Расчетный КПД модуля со спектральным расщеплением солнечного излучения (AM1,5D, кратность концентрирования $K_c = 300$) на основе трех однопереходных элементов (средний элемент с $E_{g2} = 1.42$ эВ) в зависимости от значений E_{g1} и E_{g3} .

Суммарный КПД элементов, разработанных и изготовленных для различных модификаций модуля со спектральным расщеплением света, в условиях AM1.5D составил:

- в варианте 1 – $27.5+7.4=34.9\%$ (для кратности концентрирования $K_c \sim 500$);
- в варианте 2 – $27.5+4.1+0.5*7.4=35.3\%$ (для $K_c \sim 500$);
- в варианте 3 – $17.6+12.1+8.4=38.1\%$ (для $K_c \sim 200$).

Современный уровень научно-технических разработок в данной области отражает таблица 3, однако сравнение технических характеристик систем с расщеплением светового потока затруднено в силу относительной новизны тематики, ограниченного количества

публикаций об их практической реализации, а также в связи с большой вариативностью исполнения как по числу используемых р-п-переходов, так по применяемым полупроводниковым материалам и рабочим кратностям концентрирования солнечного излучения. Основные разработки в данном направлении в настоящее время ведутся группой из University of Delaware. Однако разрабатываемые ими модули оптимизированы на низкую (~30х) кратность концентрирования солнечного излучения, что существенно снижает перспективы коммерческого применения таких систем в будущем. Разработанный в ФТИ им. А.Ф.Иоффе модуль на основе трех однопереходных фотоэлементов – это достаточно простой, экономичный, и, следовательно, наиболее близкий к промышленной реализации вариант в сравнении с известными аналогами, ориентированными на прибавку эффективности за счет усложнения конструкции и увеличения числа субэлементов.

Таблица 3. Технические и расчетные характеристики модулей с расщеплением солнечного излучения (AM1.5D)

используемые фотоэлементы	суммарный КПД фотоэлементов, %	K_c	количество рабочих р-п-переходов в модуле	максимальный расчетный КПД, %	ожидаемый КПД, %	литература
тандемный GaInP/GaAs и однопереходной GaInAs	34.9	500	3	48.5		[23]
однопереходные - GaAs, AlGaAs, GaSb.	38.1	200	3	49.4		[24]
тандемные – GaInP/GaAs и GaInAsP/GaInAs	44.3	30.48	4			[25]
тандемные - GaInP/GaAs и GaInAsP/GaInAs, однопереходной – Si	42.9	20	5			[26]
тандемные - GaInP/GaAs и GaInAsP/GaInAs, однопереходной – Si	43.0		5			[27]
тандемные - GaInP/GaAs и GaInAsP/GaInAs, однопереходной – Si	42.7	~40	5			[28]
тандемный - GaInP/GaAs однопереходные – Si, GaSb			4	64.4		[29]
трехпереходной GaInP/GaInAs/Ge и Si.			4		46	[30]
однопереходные – GaP, GaInP, GaAs, Si, SiGe.			5		50.85	[31]
элемент с $E_g=2.4$ эВ, GaInP, GaAs, Si, элементы с $E_g=0.95$ эВ и $E_g=0.70$ эВ		20	6	64.2		[28]

3. Постростовая технология каскадных солнечных фотопреобразователей (научно-популярные материалы)

Постростовая технология фотоэлементных структур в первую очередь связана с формированием контактов и нанесением просветляющих покрытий.

В общем виде металлизация подразумевает создание сетки из токосъемных полос различной конфигурации на освещаемой поверхности фотопреобразователя и сплошного контактного покрытия на тыльной поверхности СЭ. Такое конструктивное оформление будет выполняться и для монокристаллических многокаскадных структур (Рис. 2, б). Для механически-стыкованных тандемов сплошной контакт наносится только на тыльную поверхность нижнего узкозонного субэлемента, а все остальные поверхности (как фронтальные, так и тыльные) покрываются сеткой из токосборных шин (Рис. 2, а) и

просветляющими пленками, снижающими возникающие дополнительные оптические потери при прохождении света от верхнего СЭ в нижний (нижние).

В настоящее время для разных полупроводниковых материалов (как n -, так и p -типа) разработано большое число многокомпозиционных контактных покрытий, различающихся как величиной удельного переходного сопротивления ($1 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-8}$ Ом·см²), так и методикой их формирования. Контакт к СЭ, как правило, имеет сложную структуру и состоит из нескольких металлических слоев (адгезионного, барьерного, проводящего). Его изготовление предусматривает использование метода фотолитографии и термического вакуумного напыления (или магнетронного распыления). Как правило, дополнительно проводится электролитическое осаждение металла для увеличения толщины контакта, необходимого как для уменьшения его последовательного сопротивления, так и облегчающего процесс пайки СЭ в батарею. В ряде случаев при формировании приборных структур фотоэлементов трудоемкая операция электролитического утолщения контакта может быть исключена, если фотолитография проводится с применением двухслойных фоторезистов (с LOR-слоем - lift-off photoresist). Для минимизации удельного переходного сопротивления и улучшения адгезии проводят отжиг контактов в атмосфере водорода или азота.

Процедура создания омического контакта и его состав не должны приводить к деградации приборной структуры, например, вследствие глубокого проникновения в полупроводник материала контакта в процессе его изготовления или работы фотопреобразователя при повышенных температурах. Среди других требований, предъявляемых к омическим контактам, можно отметить воспроизводимость их электрических свойств, а также однородность характеристик фотоэлемента по площади. Кроме того, существует задача снижения себестоимости контакта при сохранении его качества.

При эксплуатации фотопреобразователей в условиях концентрированного солнечного излучения к качеству контактов предъявляются повышенные требования. Уменьшение сопротивления контактов необходимо для увеличения токоємма с приборов и уменьшения разогрева, связанного с протеканием токов большой плотности, и, в конечном счѐте, для увеличения КПД СЭ и срока их эксплуатации. Другая проблема - формирование контактной сетки с малым коэффициентом затенения. Принято считать, что допустимые оптические потери на затенение светочувствительной поверхности могут достигать 10-20% (контактная сетка концентраторных элементов, как правило, имеет более частый шаг и большую площадь контактных полос). Например, для конфигурации, представленной на Рис. 14, в зависимости от оптимальных условий освещения (кратность концентрирования $K_c = 100-200$ или $K_c = 450-500$) шаг контактной сетки может уменьшаться от 200 мкм (рис. 14, а) до 120 мкм (рис. 14, б) и, следовательно, коэффициент затенения возрастет от 10 до 20%.

Антиотражающие (просветляющие) покрытия (АОП), как правило, наносятся на заключительном этапе формирования фотоэлемента перед разделительным травлением структуры. Они позволяют уменьшить отражение части солнечного излучения от поверхности СЭ и снизить оптические потери. Антиотражающие покрытия представляют собой тонкие пленки, обеспечивающие интерференцию и взаимное гашение световых волн, отраженных от поверхности пленки и от границы пленка-полупроводник. Толщина однослойного просветляющего покрытия определяется из соотношения $d = \lambda / 4n$, где n - показатель преломления пленки. Полному просветлению соответствует условие $n = \sqrt{n_s n_o}$, где n_s , n_o - показатель преломления полупроводника и внешней среды (воздуха), соответственно. Материалы пленочных оптических покрытий и их параметры приведены в таблице 4. Для СЭ на основе арсенида галлия, AlGaAs/GaAs и GaSb в качестве просветляющих покрытий используют диэлектрические слои Si₃N₄, Ta₂O₅, ZnS. С их помощью можно добиться почти нулевого отражения на определенной длине волны, но коэффициент отражения весьма быстро возрастает при ее изменении. Получить низкое

отражение почти во всей области спектральной чувствительности фотоэлементов и тем самым максимально увеличить их КПД можно с помощью двухслойных покрытий (например, ZnS+MgF₂). Более сложные (трех-семислойные) просветляющие покрытия целесообразно использовать лишь в каскадных солнечных элементах, где снижение отражения должно быть достигнуто в широкой области солнечного излучения, а не только в спектральных интервалах чувствительности отдельных фотопреобразователей. Однако многослойные покрытия с большим числом слоев сложны при серийном изготовлении и очень чувствительны к тяжелым условиям эксплуатации (большие световые потоки, ультрафиолетовое излучение, облучение корпускулярными частицами, термоциклирование, влажность).

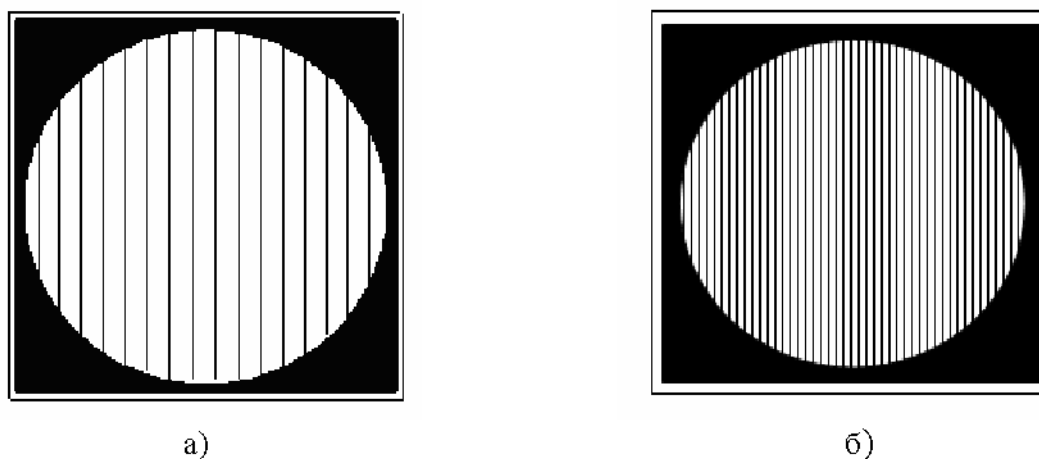


Рис. 14. Топология контактов на освещаемой поверхности фотоэлементов, оптимизированных для эксплуатации при разных кратностях концентрирования солнечного излучения.

Оптические просветляющие слои (таблица 4) могут наноситься следующими методами: термическим испарением (ТИ), термическим реактивным испарением (ТРИ), электронно-лучевым испарением (ЭЛИ), катодным распылением (КР), высокочастотным распылением (ВР), магнетронным распылением (МР), осаждением из растворов (ОР).

Таблица 4. Параметры и методы получения пленочных материалов оптических покрытий

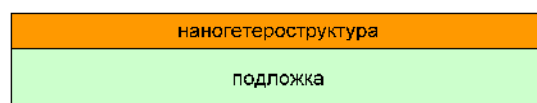
Пленочный материал	Способ получения	Область прозрачности, мкм	Показатель преломления n в интервале длин волн от λ_1 до λ_2 , мкм		Показатель поглощения k на длине волны λ , мкм	
			n	$\lambda_1 - \lambda_2$	k	λ
1	2	3	4	5	6	7
Na ₃ AlF ₆	ТИ, ЭЛИ	0.20-14	1.37-1.32	0.20-2	—	—
MgF ₂	ТИ, ЭЛИ	0.11-10	1.04-1.32	0.25-2	6.0 10 ⁻⁶ 9.0 10 ⁻⁵	1.06 0.52
ThF ₄	ТИ	0.20-15	0.57-1.5	0.25-2	2.0 10 ⁻⁶ 5.0 10 ⁻⁶	1.06 0.52
CeF ₃	ТИ	0.30-5	1.69-1.59	0.25-2	—	—
LaF ₃	ТИ, ЭЛИ	0.22-2	1.65-1.57	0.25-2	1.0 10 ⁻³	0.25
NaF ₃	ТИ, ЭЛИ	0.22-2	1.58-1.68	0.25-2	—	—
PbF ₂	ТИ	0.24-20	1.75-1.7	0.55-1	—	—

SiO ₂	ЭЛИ, КР, ВР, МР, ОР	0.20-8	1.46-1.44	0.40-1.6	2.0 10 ⁻⁶ 1.5 10 ⁻⁵	1.06 0.52
Al ₂ O ₃	ЭЛИ, КР, ВР, МР	0.20-11	1.65-1.57	0.50-1.6	8.0 10 ⁻⁶ 2.3 10 ⁻⁵	1.06 0.52
U ₂ O ₃	ТИ, ЭЛИ	–	1.95-1.77	0.25-2	4.0 10 ⁻³	0.25
HfO ₂	ЭЛИ, КР	0.25-9	2.31-1.97	0.25-2	1.6 10 ⁻³	0.25
ZrO ₂	ЭЛИ, КР	0.25-9	2.32-1.98	0.25-2	1.0 10 ⁻²	0.25
CeO ₂	ТИ, ЭЛИ	0.46-2	2.52-1.92	0.40-2	—	—
Ta ₂ O ₅	ЭЛИ, КР, ВР, МР, ОР	0.30-2	2.50-2.06	0.25-2	8.0 10 ⁻³	0.3
TiO ₂	ТРИ, ЭЛИ, КР, МР, ОР	0.40-3	2.55-2.1	0.20-1.5	2.5 10 ⁻⁴ 7.5 10 ⁻¹	1.06 0.52
ZnS	ТИ, ЭЛИ	0.38-25	2.35-2.2	0.40-5	3.0 10 ⁻⁶ 2.7 10 ⁻⁴	1.06 0.52

В общем виде последовательность постэпитаксиальной обработки фотоэлементной гетероструктуры (с одним р-п-переходом или монокристаллического каскада) - нанесение фронтальных и тыльных контактов, просветляющего покрытия, разделительное травление и резка элементов - показана в таблице 5.

Таблица 5. Схема постэпитаксиальной обработки к фотоэлементной структуре на основе AlGaInP/Ga(In)As

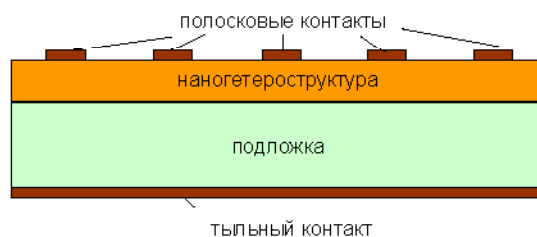
1. Эпитаксиальное выращивание на подложке наногетероструктуры.



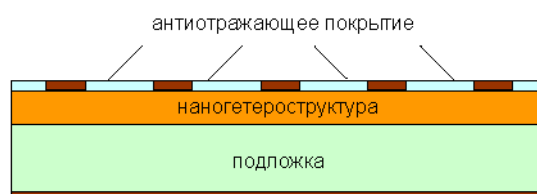
2. Нанесение металлического контакта на тыльную поверхность подложки.



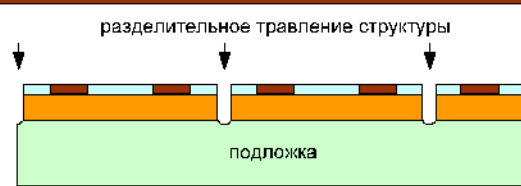
3. Нанесение полосковых многослойных металлических контактов на фронтальный слой с использованием фотолитографии.



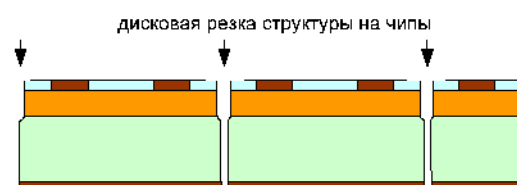
4. Нанесение антиотражающего покрытия из диэлектрических материалов в местах, свободных от контактов.



5. Разделительное травление углублений в наногетероструктуре с использованием фотолитографии для разделения структуры на чипы солнечных элементов.



6. Механическое разделение (прецизионная дисковая резка) структур на чипы солнечных элементов в местах локальных углублений в гетероструктуре).



Литература

- [1] Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики. ФТП, т.38, в.8, 2004, стр. 937-948
- [2] Andreev V.M., Karlina L.B., Kazantsev A.B., Khvostikov V.P., Rummyantsev V.D., Sorokina S.V., Shvarts M.Z. Concentrator tandem solar cell based on AlGaAs/GaAs-InP/InGaAs (or GaSb) structures // Proc. 1st World Conference of Photovoltaic Energy Conversion, Hawaii, USA, 1994, p.1721-1724.
- [3] Andreev V.M., Khvostikov V.P., Paleeva E.V., Sorokina S.V., Shvarts M.Z. GaAs and GaSb based solar cells for concentrator and thermophotovoltaic applications // Proc. 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Washington, USA, 1996, p.143-146.
- [4] Fraas L.M., Avery J.E., Sundaram V.S., Dinh V.T., Davenport T.M., Yerkes J.W., Gee J.M., Emery K.A. Over 35% efficient GaAs/GaSb stacked concentrator cell assemblies for terrestrial application // Proc. 21th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 21-25 May 1990, v. 1, p.190-195
- [5] Bett A.W., Stollwerck G., Sulima O.V., Wettling W. Highest efficiency GaAs/GaSb tandem concentrator modules // Proc. 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, 1998
- [6] Friedman D.J., Olson J.M., Kurtz S. High-efficient III-V multijunction solar cell. In book: "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering". Second Edition, Edited by A. Luque and S. Hegedus, 2011, John Wiley & Sons
- [7] Bailey S.G., Flood D.F. Space Photovoltaic. Progress in Photovoltaics, v. 6, 1998, p.1-14
- [8] Green M.A., Emery K., Hishikawa Y., Warta W., Dunlop E.D. Solar cell efficiency tables (version 41). Prog. Photovol.: Res. Appl., 2013
- [9] King R.R., Karam N.H., Ermer J.H., Haddad M., Colter P., Isshiki T., Yoon H., Cotal H.L., Joslin D.E., Krut D.D., Sudharsanan R., Edmondson K., Cavicchi B.T., Lillington D.R. Proc. of the 28th IEEE PVSC, Anchorage, 2000, p. 998
- [10] Green M.A., Emery K., King D.L., Igary S., Warta W. Prog. Photovolt: Res. Apl., 10, 2002, p.355
- [11] Algora C., Rey-Stolle I., García I., Galiana B.; Baudrit M., Espinet P., Barrigon, E., Gonzalez J.R. III-V multijunction solar cells for ultra-high concentration photovoltaics. Proc. 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009, p. 001571 - 001575
- [12] <http://www.azurspace.com/index.php/en/>
- [13] Kurtz S. Opportunities and challenges for development of a mature concentrating photovoltaic power industry. Technical Report NREL / TP – 520 - 43208, 2008, <http://amonix.com>
- [14] Derkacs D., Bilir D. T., Sabnis V.A. Luminescent coupling in GaAs/GaInNAsSb multijunction solar cells. IEEE Journal of photovoltaics, v. 3, № 1, 2013, p.520-527
- [15] Wiemer M., Sabnis V., Yuen H.. 43.5% Efficient Lattice Matched Solar Cells. Proc. of SPIE 2011, v. 8108, p. 810804-1 - 810804-5
- [16] Wojtczuk S., Chiu P., Zhang X., Pulver D., Harris C., Siskavich B. 42% 500x Bi-Facial Growth Concentrator Cells. Proc. CPV-7, Las Vegas, USA, 2011.
- [17] King R.R., Boca A., Hong W., Liu X.-Q., Bhusari D., Larrabee D., Edmondson K.M., Law D.C., Fetzer C.M., Mesropian S., Karam N.H. Band-gap-engineered architectures for high-efficiency

- multijunction concentrator solar cells. Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2009.
- [18] Guter W., Schöne J., Philipps S.P., Steiner M., Siefert G., Wekkeli A., Welser E., Oliva E., Bett A.W., Dimroth F. Current-matched triple-junction solar cell reaching 41.1% conversion efficiency under concentrated sunlight. *Appl. Phys. Lett.* 94, 223504, 2009.
- [19] Aroutiounian V., Petrosyan S., Khachatryan A., Touryan K. Quantum dot solar cells. *J. Appl. Phys.*, 89, 2268, 2001.
- [20] Bailey C.G., Forbes D.V., Raffaele R.P., Hubbard S.M. Near 1 V open circuit voltage InAs/GaAs quantum dot solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 98, 2011, 163105.
- [21] Kechiantz A., Afanasev A., Lazzari J.-L., Bhouri A., Cuminal Y., Christol P. Efficiency limit of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ solar cell modified by $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Sb}$ quantum dot intermediate band embedded outside of the depletion region. Proc. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany, 2012.
- [22] Блохин С.А., Сахаров А.В., Надточий А.М., Паюсов А.С., Максимов М.В., Леденцов Н.Н., Ковш А.Р., Михрин С.С., Лантратов В.М., Минтаиров С.А., Калюжный Н.А., Шварц М.З. Фотоэлектрические преобразователи AlGaAs/GaAs с массивом квантовых точек InGaAs . Физика и техника полупроводников, том 43, вып. 4, 2009, стр.537-542
- [23] Власов А.С., Хвостиков В.П., Карлина Л.Б., Сорокина С.В., Потапович Н.С., Шварц М.З., Тимошина Н.Х., Лантратов В.М., Минтаиров С.А., Калюжный Н.А., Марухина Е.П., Андреев В.М. Концентраторные фотоэлектрические модули со спектральным расщеплением света с солнечными элементами на основе структур AlGaAs/GaAs/GaSb и GaInP/InGaAs(P) . ЖТФ, т. 83, в. 5, 2013, стр. 106-110
- [24] Хвостиков В.П., Власов А.С., Сорокина С.В., Потапович Н.С., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Андреев В.М. Высокоэффективный ($\eta=39.6\%$, AM1.5D) каскад фотопреобразователей в системе со спектральным расщеплением солнечного излучения, ФТП, 2011, т.45, в.6, стр.810-815
- [25] Wang X., Wait N., Murcia P., Emery K., Steiner M., Kiamilev F., Goossen K., Honsberg C., Barnett A. Outdoor measurements for high efficiency solar cell assemblies. Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009, p.811
- [26] Barnett A., Kirkpatrick D., Honsberg C., et al. Milestones toward 50% efficient solar cell modules. Proc. 22nd European Solar Energy Conference, Milan, Italy, 2009, p.95-100
- [27] Green M., Ho-Baillie A. Forty three per cent composite split-spectrum concentrator solar cell efficiency. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 18, 2010, p.42-47
- [28] Barnett A., Kirkpatrick D., Honsberg C., et al. Very high efficiency solar cell modules. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 17, 1, 2009, 75
- [29] Groß B., Peharz G., Siefert G., Peters M., Goldschmidt J.S., Steiner M., Guter W., Klinger V., George B., Dimroth F. Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany, 2009, p.130
- [30] Benitez P., Mohedano R., Bulyan M., Minano J.C., Sun Y., Falicoff W., Vilaplana J., Chaves J., Biot G., Lopez J. Ultra-high efficiency, high-concentration PV system based on spectral division between GaInP/GaInAs/Ge and BPC silicon cells. 7th International Conference on concentrating photovoltaic systems, AIP Conf. Proc. 1407, 2011, p. 88-92
- [31] Lu X., Huang S.R., Wang Yi, Opila R.L., Barnett A. High performance multi-junction solar cells fabricated by liquid phase epitaxy. Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 2009, Hamburg, Germany, p.299-304

Рекомендуемая литература по курсу

1. В.М.Андреев, В.А.Гриликес, В.Д.Румянцев «Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения» - Л.: Наука, 1989, 309 с.

2. Ж.И.Алферов, В.М.Андреев, В.Д.Румянцев «Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики» - ФТП, т.38, в. 8, 2004, стр. 937-948
3. V. M. Andreev, V. A. Grilikhes, V. D. Rummyantsev «Photovoltaic Conversion of Concentrated Sunlight» - John Wiley & Sons, 1997
4. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev, V.D. Rummyantsev «III-V solar cells and concentrator arrays», Chapter 8 in «High-Efficient Low-Cost Photovoltaics. Recent Developments», edited by: W.T. Rhodes. V. Petrova-Koch, R. Hezel, A. Goetzberger; Springer Series in Optical Sciences, vol.140, 2009.
5. М.М.Колтун «Солнечные элементы» - М.: Наука, 1987,192 с.
6. В.М.Андреев, Л.М.Долгинов, Д.Н.Третьяков «Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов» - М.: Сов.радио, 1975, 328 с.
7. Х.Кейси, М.Паниш «Лазеры на гетероструктурах» - М.: Мир, 1981, том 2, 364 с.
8. А.И.Курносков, В.В.Юдин Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем» - М.: Высшая школа, 1986, 368 с.
9. И.Г.Пичугин, Ю.М.Таиров «Технология полупроводниковых приборов» - М.: Высшая школа, 1984, 288 с.
10. А.Я.Нашельский «Технология полупроводниковых материалов» - М.: Металлургия, 1987, 336 с.

Контрольные вопросы

1. Назовите метод изготовления приборных фотоэлементных структур, с помощью которого достигнуты рекордные значения КПД в каскадных концентраторных солнечных элементах.
2. Какие требования предъявляются к выбору полупроводниковых материалов субэлементов монолитного каскада?
3. Назовите наиболее распространенные материалы для изготовления механически-стыкованных и монолитных двухпереходных солнечных элементов.
4. Какие наибольшие эффективности достигнуты сегодня в монолитных трехпереходных концентраторных элементах?
5. Какие дополнительные оптические элементы используются в системах с разделением светового потока?
6. Назовите достоинства и недостатки систем с разделением светового потока.
7. Перечислите требования, предъявляемые к контактам концентраторных солнечных элементов.
8. Каким способом снижают оптические потери в каскадных элементах?
9. Расскажите о формировании контактов к приборным структурам с помощью метода фотолитографии.