ТЕХНИКА, ИНФОРМАТИКА И УПРАВЛЕНИЕ ТЕСНИСS, COMPUTER SCIENCE AND MANAGEMENT

Вестник Физико-технического института Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Том 2 (70). № 1. 2018. С. 63–80 Journal of Physics and Technology Institute of V. I. Vernadsky Crimean Federal University Volume 2 (70). No. 1. 2018. P. 63–80

УДК 537.312.5; 621.315.592

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ И МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРИБОРОВ СОЛНЕЧНОЙ ФОТОЭНЕРГЕТИКИ (ОБЗОР)

Марончук И. И.¹, Саникович Д. Д.², Широков И. Б.^{2*}

¹ООО «Генезис-Таврида», Севастополь 299011, Россия

²ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Севастополь 299053, Россия *E-mail: <u>shirokov@ieee.org</u>

В статье рассматриваются основные аспекты развития солнечной фотоэнергетики как одной из самых быстро развивающихся отраслей промышленности. Показано, что себестоимость производимой солнечной энергии стремительно приближается к цене за электроэнергию, генерируемую традиционными методами. Рассмотрена ситуация, связанная с развитием отрасли за последние несколько лет, как в России, так и во всем мире в целом. Рассмотрены солнечные элементы, относящиеся к различным технологическим группам, их преимущества и недостатки, особенности производства, перспективы развития, оценена их максимальная эффективность на период, включающий 2017 год. Рассмотрена возможная альтернативного развития современных высокоэффективных солнечных элементов на основе наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками, обсуждены преимущества и недостатки методов для их получения, обоснована перспективность их получения методом жидкофазной эпитаксии с импульсным охлаждением подложки.

Ключевые слова: солнечная фотоэнергетика, солнечный элемент, эффективность, технологическая группа, концентрация, структура.

PACS: 84:00

введение

Мировой рынок солнечной фотоэнергетики (ФЭ) растет с 2005 г. в среднем на 40% в год. Это гораздо больше, чем для любой другой отрасли промышленности [1]. Ожидается, что в ближайшие 20 лет солнечная ФЭ, создаст более 2 млн. рабочих мест, сократит выбросы парниковых газов в атмосферу на 350 млн. тонн, что эквивалентно остановке 140 угольных электростанций. Общая мощность солнечной ФЭ до 2030 г. превысит 650 ГВт [2, 3].

Седьмой год подряд в мировой рынок солнечной ФЭ инвестируется средств больше чем в другие отрасли возобновляемой энергетики. В 2016 году инвестиции составили 57% от общего объема и равнялись 113,7 млрд. долларам США. Несмотря на ежегодное снижение общих глобальных инвестиций в солнечную энергетику, например на 34% по сравнению с 2015 годом, вновь установленная мощность солнечной фотоэлектрической энергии увеличилась на 38% и превысила в 2016 году 80 ГВт. Зарегистрированные данные о производстве солнечных

элементов (СЭ) для производства солнечных станций в 2016 году варьируются между 79 ГВт и 84 ГВт, а оценки на 2017 год сводятся к диапазону от 90 до 95 ГВт. Значительная неопределенность в этих данных обусловлена рыночной средой высокой конкуренции, а также тем фактом, что некоторые компании сообщают данные о производстве, в то время как другие — о продажах, а третьи — о перевозках. В 2018 году мировой рыночный прогноз по производству СЭ варьируются от 58 ГВт по низкому сценарию Solar Power Europe до 106 ГВт в обзоре Глобального PV-рынка BNEF [3]. На рис. 1 представлены диаграммы, описывающие мировое производство солнечных фотоэлементов в диапазоне развития с 2005 по 2017 годах [3].



Рис. 1. Мировое производство солнечных элементов / модулей с 2005 по 2017 год

Установленная мощность мировой солнечной ФЭ в 2016 году составила 315 ГВт и, согласно прогнозам рынка, она может удвоиться к 2019 году. В конце 2017 года установленная мощность мировой солнечной ФЭ превысила 400 ГВт, и перекрыла примерно 2% мирового спроса на электроэнергию.

Более 90% ныне действующих мировых производств современных солнечных фотоэлектрических панелей использует технологию кристаллического кремния на основе пластин.

Проектные мощности по производству кремния на 2017 год варьируются от 450 000 до 508 000 тонн. Из них, около 30 000 тонн используется электронной

промышленностью [4]. В настоящий момент, средние затраты такого материала, как кремний при производстве СЭ составляет около 4,7 г/Вт [3].

В 2016 году в России было установлено около 70 МВт новых мощностей солнечных станций, при этом общая мощность генерации увеличилась до 540 МВт (включая около 400 МВт генерации, установленной в Крыму) [3]. Согласно Распоряжению Правительства РФ от 28.07.2015 г. № 1472 к 2024 году на рынке электрической энергии России должны функционировать солнечные станции общей мощностью 1520 МВт. Механизм поддержки производства электрической энергии на основе использования возобновляемых источников энергии на оптовом рынке электроэнергии и мощности определен Постановлением Правительства Российской Федерации № 449 от 28 мая 2013 года [5]. В стадии окончательной разработки находится документ «Энергетическая стратегия России на период до 2035 года» [3].

Несмотря на бурное развитие солнечной ФЭ, себестоимость производства электроэнергии на солнечных электростанциях остается одной из высоких среди альтернативных способов генерации. Однако в последние несколько лет отмечается снижение себестоимости электроэнергии, производимой солнечными фотоэлектрическими преобразователями энергии (ФЭП). Так, за 2008 – 2017 годы средняя стоимость солнечной энергии снизилась с 0,21 до практически 0,086 долл./кВт·ч, при средней стоимости электроэнергии, получаемой ТЭС и АЭС порядка 0,05 долл./кВт·ч [3]. Это на 15% меньше по сравнению с 2016 годом, причем стоимость солнечных модулей в солнечных ФЭ станциях снизилась по сравнению с 2016 годом на 40%.

Тенденции к снижению стоимости солнечной энергии предвидятся и в дальнейшем. Уже в 2016 году на мировом рынке солнечной ФЭ заключен ряд контрактов на покупку электроэнергии, цены на которую опустились ниже 30 долл./МВт·ч, а самый низкий уровень закупки составил 24,2 долл./МВт·ч (тендер на электроэнергию для водного хозяйства Абу-Даби в сентябре 2016 года). Этот низкий уровень цен, особенно в Объединенных Арабских Эмиратах и Чили, возможно, обусловлен сочетанием превосходного солнечного ресурса в этих странах с высокими ставками долговых обязательств и очень низкими долговыми издержками, а также тем фактом, что некоторые тарифы индексируются под инфляцию [3].

Современные технологии производства солнечных батарей хорошо зарекомендовали себя и обеспечивают надежный продукт, с гарантированным выходом энергии в течение как минимум 25-30 лет. Эта надежность, растущий спрос на электроэнергию в странах с развивающейся экономикой, возможность снятия нагрузки при перегрузках сети, а также рост цен на электроэнергию, генерируемую традиционными источниками энергии, добавляют привлекательность в развитие рынка солнечной ФЭ.

Как показано выше проблема развития солнечной энергетики носит глобальный характер и является весьма актуальной задачей для изучения. Исходя из этого очевидно, что любые технологические решения, способные понизить стоимость солнечной энергии, приблизив ее и сделав более низкой, чем стоимость энергии, генерируемой классическими методами, являются весьма актуальными.

Поэтому, на наш взгляд, крайней необходимо отслеживать и контролировать даже незначительные изменения в области технологического прогресса на рынке солнечной электроэнергии с целью улучшения уже имеющихся характеристик солнечных элементов. Целью работы является подготовка обзорной статьи, посвященной: краткому описанию основных аспектов развития мировой солнечной фотоэнергетики; рассмотрению солнечных элементов, относящихся к различным технологическим группам, оценкой их преимуществ и недостатков, особенностей производства, перспектив развития и максимальной эффективности; рассмотрению возможной альтернативы в развитии современных высокоэффективных солнечных элементов на основе наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками, обсуждению методов для их получения.

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Согласно данным Национальной лаборатории по возобновляемой энергетике (NREL, США) за 2017 год (рис. 2) присутствуют нижеследующие моменты развития эффективности лабораторных СЭ [6]. Для удобства обсуждения, как и на рисунке, рассмотрим четыре технологических группы.



Рис. 2. Данные, представленные Национальной лабораторией по возобновляемой энергетике (NREL, США), о разработках солнечных элементов с максимальной эффективностью за 2017 год

К первой технологической группе можно отнести СЭ на основе соединений III и V групп периодической системы, имеющих от одного до пяти каскадов (многокаскадные СЭ), и которые могут использоваться как с применением концентраторов, так и без них. Согласно рис. 2 на сегодняшний день они имеют максимальную эффективность.

Каскадные СЭ формируют либо путем выращивания монолитной многокаскадной монокристаллической структуры, либо путем механического стыкования готовых элементов.

Большинство высокоэффективных СЭ, относящиеся к этой группе, изготавливают на основе многопереходных (каскадных) гетероструктур. Их получают методами молекулярно-пучковой эпитаксии (MBE) или эпитаксией из газовой фазы, содержащей металлоорганические соединения (МОСVD-технология). На рис. 3 продемонстрирован пример структуры трехкаскадного СЭ и энергетическая схема преобразования им солнечной энергии [7].



Рис. 3. Многопереходный солнечный элемент и энергетическая схема преобразования солнечной энергии

Изготовленные в Германии (Fraunhofer ISE/Soitec) четырехкаскадные СЭ достигли эффективности 46,0% при использовании концентрирования солнечного излучения со степенью в 500 единиц. В городе Гольден, штат Колорадо, 14 января 2015 г. Министерство энергетики США, NREL объявили о демонстрации эффективности преобразования для четырёхпереходного СЭ в 45,7% при степени концентрации в 234 единицы. NREL заявила, что это один из самых высоких достигнутых КПД для СЭ любых типов. При этом максимальная эффективность трехкаскадных СЭ полученных еще в 2013 году компанией Solar Junction со степенью концентрации 942 единицы составила 44,4%.

Однако применение концентраторов (линз Френеля), для получения высокой эффективности приводит к большим оптическим потерям. Необходимо при этом также помнить, что исследуются лабораторные элементы при специальных условиях освещения. Сами концентраторные многокаскадные элементы при использовании в натурных условиях требуют применения механически сложных опорных конструкций, включающих схемы слежения, имеют плохую работоспособность при освещении рассеянным светом и требуют необходимости эффективного охлаждения структуры вследствие локального нагрева.

Максимальная эффективность многокаскадных безконцентраторных СЭ полученных компаниями Boeing-Spectrolab и Sharp составили соответственно 38,8 % (пять каскадов) и 37,9% (три каскада). Недостатками получения многокаскадных СЭ являются сложность технологического процесса, использование дорогостоящих оборудования, подложек монокристаллического Ge, GaAs и других основных материалов и компонентов.

Нобелевский лауреат Ж. И. Алферов показывает [8], что каскадные СЭ являются наиболее сложными в структурном отношении относительно всех других полупроводниковых приборов.

При изготовлении двухкаскадных СЭ путем механической состыковки готовых элементов в работе [9] для верхнего каскада использовались материалы на основе GaAs, а для нижнего – из Ge. Однако рекордные значения при преобразовании солнечного излучения с эффективностью 37% [10] были достигнуты на механически состыкованных СЭ, состоящих из верхнего каскада на основе GaAs и нижнего на основе GaSb со степенью концентрации в 100 единиц.

Достоинством механически состыкованных СЭ является то, что они создаются на основе хорошо разработанных однопереходных СЭ. При этом нет необходимости согласовывать электрический ток в каскадах. К недостаткам относится достаточно сложная система коммутации каскадов, высокие оптические потери на границах каскадов, требование минимизации поглощения верхним каскадом излучения, которое будет преобразовываться в нижнем каскаде [11].

Несмотря на вышеуказанные негативные стороны, многокаскадные СЭ нашли свой рынок применения в солнечной ФЭ. Они не только эффективно используются в космосе, но и нашли свое применение в наземной концентраторной солнечной ФЭ. Компании Boeing, Emcore, Spectrolab Inc. уже к 2008 году имели отработанные технологии изготовления многокаскадных СЭ с производственными мощностями более 1 МВт/год каждая, налажена система сбыта и сформирован рынок наземной концентраторной солнечной ФЭ с эффективностью СЭ 36 – 39%.

Однокаскадные элементы этой первой технологической группы имеют максимальную эффективность до 27,5%. Надо понимать, что это незначительно выше, чем на кремнии (25,6%) при существенно более сложном технологическом процессе и высокой цене на материалы и оборудование, повышающими цену на генерируемую электрическую энергию.

Таким образом, основным недостатком этой группы является высокая стоимость.

Ко второй технологической группе относят СЭ, которые изготавливают на основе кремниевых технологий. Как уже говорилось ранее, кремний в настоящий временной период является основным материалом солнечной ФЭ, на основе которого изготавливается более 90% СЭ, поэтому технологические приемы и процессы для этой группы наиболее отработаны, и мы не будем заострять на них особого внимания.

На рис. 4. слева показана классическая конструкция СЭ, изготавливаемая на основе моно и мульти-кристаллического кремния [12]. Согласно рис. 2 максимальная эффективность для СЭ из монокристаллического кремния составляет 25,3%. При использовании 92-х кратной концентрации компанией Amonix получена максимальная эффективность 27,6%. Применение в такой конструкции СЭ мульти-кристаллического кремния приводит к уменьшению эффективности до 21,9%.

Без применения концентраторов максимальную эффективность в этой группе имеют кремниевые СЭ, изготавливаемые по HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer structure) технологии (26,6%). На рис. 4 в центре представлена общая концепция технологии формирования гетероструктурных СЭ на основе кристаллического кремния. Согласно этой технологии, на структурированной и очищенной поверхности, предварительно подготовленной с помощью химической обработки, методом плазмохимического осаждения формируют омический и гетероконтакт, состоящие из слоёв собственного и легированного аморфного кремния. На лицевую сторону напыляют прозрачное проводящее покрытие и методом трафаретной печати наносят серебряную контактную сетку. обеспечивающую токосъем. Тыльный контакт формируют напылением слоёв индий-титанового оксида (ITO) и серебра. Технологический процесс состоит из семи операций, что значительно меньше, чем в технологии IBC фирмы «Sun Power» для получения кристаллических кремниевых СЭ, имеющей 18 операций [12].

На рис. 4 справа показана конструкция тонкопленочного СЭ на основе a-Si:H/µc-Si:H [12]. Как правило, технологическая цепочка получения такого прибора требует большего количества технологических шагов, а сам СЭ имеет более низкую эффективность и подвержен деградации, по сравнению с НІТ технологией. Максимальная эффективность тонкопленочных СЭ, согласно рис. 2, составляет 21,2%.

Таким образом, в этой группе, в развитие солнечной ФЭ наиболее перспективными являются СЭ, производимые по НІТ технологии.

Солнечные элементы, рассматриваемые в третьей технологической группе, как и элементы первой группы можно отнести к элементам второго поколения. Для их изготовления требуется меньше полупроводниковых материалов, чем для СЭ на кристаллическом кремнии. Негативным фактором при производстве СЭ этой группы является то, что данные тонкопленочные технологии используют токсичные и редкие элементы с довольно-таки высокой стоимостью. Кроме того, имеющиеся технологические проблемы с равномерностью нанесения тонких слоев приводят к сравнительно большой потере эффективности (20-25 отн.%) при переходе от элементов к модулям.



Рис. 4. Слева — классическая конструкция на основе с-Si; в центре — на основе гетероперехода a-Si:H/c-Si (НІТ технологии); справа — тонкоплёночные на основе a-Si:H/µc-Si:H (ТСО — прозрачный проводящий оксид (обычно индий-титановый оксид ITO), ARC — просветляющее покрытие)

Максимальной эффективностью в этой группе обладают тонкопленочные СЭ второго поколения на основе халькопиритов Cu(In,Ga)(Se,S)₂, называемые CIGS. Они относительно легко синтезируются в лабораторных условиях и технологические особенности их получения можно подразделить на методы с использованием и без использования вакуума. Вакуумный вариант сказывается на стоимости СЭ, но при нем получена наибольшая эффективность в 22,6% (согласно рис. 2), безвакуумный вариант не позволяет получать солнечные элементы с эффективностью более 17% [13].

На рис. 5 представлена структура типичного СЭ на основе CIGS [13].



Рис. 5. Типичная структура СЭ на основе CIGS

Здесь CIGS выступает в качестве полупроводника *p*-типа, осажденного на стеклянную подложку с тонким слоем молибдена, выполняющего функцию нижнего контакта. Нанесением слоя широкозонного полупроводника CdS, легированного под *n*-тип, создается *p*-*n* структура, которая закрывается тонким слоем прозрачного оксида цинка и прозрачным проводящим индий-титановым оксидом (либо сетчатым контактом).

При использовании концентрированного солнечного излучения со степенью в 14,7 единицы удалось поднять эффективность СЭ на основе CIGS до 23,3% (рис. 2).

Следующим по результативности в этой группе выступают СЭ на основе CdTe с максимально достигнутой эффективностью 22,1%. Типичная структура СЭ на основе CdTe показана на рис. 6 [13]. Основными технологиями получения таких СЭ являются процессы сублимации, химического напыления, химического осаждения из газовой фазы, эпитаксия, трафаретная печать.



Рис. 6. Типичная структура СЭ на основе CdTe

Ведущим мировым производителем подобных СЭ является компания First Solar, которой принадлежит и предыдущий рекордный показатель в 21,5% в 2016 году. Задачей компании, по словам ее директора, является «подтверждение постоянного конкурентного преимущества CdTe по сравнению с традиционной технологией кристаллического кремния».

В 2014 году Bloomberg опубликовал майские цены на наиболее используемые в Катаре СЭ с текущими ценами на модули (COGS), маржи и цены их продаж (рис. 7) [14]. Эти данные расширены, чтобы можно было показать развитие уровня затрат на электроэнергию (LCOE), получаемую СЭ в сочетании с новыми данными о солнечной эффективности. Авторы считают, что эти данные позволяют определить дорожную карту LCOE для солнечной ФЭ Катара на будущее.

Показано, что в последние годы, происходит значительное улучшение эффективности для исследовательских СЭ на основе тонких пленок CdTe. Это может в течении ближайших 24 месяцев (по мнению авторов) сократить уровень

затрат на получаемую этими СЭ энергию на 60%, при условии, что переход от исследовательских СЭ к коммерческому рынку будет реализован так, как планируется производителями. При этом эффективность тонкопленочных СЭ скоро может превзойти кристаллические СЭ, что также приведет к получению LCOE ниже стоимости энергии, генерируемой традиционными методами на АЭС и ТЭЦ на большинстве энергетических рынков. Анализ LCOE по этой теории приведен на рис. 7. Из рисунка видна перспективность развития тонкопленочных СЭ, так как LCOE, как известно, включает в себя все капитальные затраты и эксплуатационные расходы (исключая субсидии, долговое финансирование и налоговые последствия).

		Characteristics of PV Panels			
	Units	Single Crystal Silicon	Multicrystal Silicon	Cadmium Telluride T	hin-Film
Abbreviation		c-Si	poly-Si	CdTe	Source
COGS	\$/Wp	\$0.758	\$0.672	\$0.495	Bloomberg
Margin	\$/Wp	<u>\$0.131</u>	<u>\$0.116</u>	<u>\$0.088</u>	Bloomberg
Module Cost	\$/Wp	\$0.889	\$0.788	\$0.583	Bloomberg
Share of Installed Capacity	%	27%	63%	10%	IEA
Best Research Cell Efficiency	%	25.6%	20.4%	20.9%	NREL
Commercial Efficiency	%	17-21%	15-17%	12-15%	NREL, IEA
Irradiance: Qatar	kWh/sqn	n/yr 1,900	1,900	1,900	Solar GIS, Meteonol NAS
Avg Annual Temp: Qatar	°C	31	31	31	QAA / WMD
Temperature Coefficient	%	-0.50% / °C	-0.50% / °C	-0.25% / °C	Assorted venders
Best Research Cell Efficiency	%	22.60%	17.40%	19.90%	NER Estimate
Commercial Efficiency	%	14-18%	12-15%	10-13%	NER Estimate
			Levelized Cost of Energy	gy	
Full Cost	\$/kWh	\$0.140 - \$0.085	\$0.181 - \$0.116	\$0.230 - \$0.137	NER Estimate
COGS Only	\$/kWh	\$0.131 - \$0.079	\$0.169 - \$0.108	\$0.21 <u>9 - \$</u> 0.130	NER Estimate
Best Research Cell	\$/kWh	\$0.050	\$0.081	\$0.055	NER Estimate

Рис. 7. Характеристики солнечных панелей

Наименьшей эффективностью в этой группе (14,0%) обладают тонкопленочные СЭ на основе аморфного кремния. Основной проблемой таких модулей является деградация аморфного элемента.

Рассмотренные СЭ, входящие в третью технологическую группу, применяются, в основном, в элементах конструкций зданий и ограждений.

К четвертой технологической группе можно отнести СЭ на материалах и технологиях, открытых сравнительно недавно (в сравнении с предыдущими технологическими группами). В последние годы они получили наибольшие тенденции к развитию. К ним можно отнести технологии пленок на основе сенсибилизированных красителей, перовскитов, органические и тандемные органические пленки, а также квантовые точки, полученные по коллоидным технологиям.

Наиболее перспективными в этой группе считаются СЭ на основе перовскитов. Исследовательская группа во главе с научным сотрудником Seo Jang-won Корейского научно-исследовательского института химической технологии (KRIST) зафиксировала наибольшую эффективность для перовскитового СЭ — 22,7% в 2017 году.

Такие СЭ относятся к третьему поколению, они гибкие и легкие, их изготовление требует применение относительно простых и дешевых методов. Однако необходимо отметить, что на данный момент времени они подвержены временной деградации. К этим СЭ необходимо применять повышенные требования к герметизации. В настоящий момент пока отсутствует производство СЭ данной технологической группы в промышленных масштабах. Можно сделать вывод, что пока это потенциально наиболее дешевая технологическая группа изготовления СЭ, находящаяся на стадии лабораторных исследований.

Альтернативой созданию СЭ по перечисленным выше технологиям является однопереходных элементов основе многослойных создание на наногетероэпитаксиальных структур (НГЭС) с квантовыми точками (КТ). В этом случае дизайн элемента существенно упрощается, так как такой СЭ является однокаскадным [15]. Для его изготовления используется один широкозонный полупроводниковый материал, другой — (матричный) а узкозонный полупроводниковый материал (для изготовления КТ). На рис. 8 показан пример структуры такого СЭ и его энергетическая схема.



Рис. 8. Однопереходный солнечный элемент с квантовыми точками и его энергетическая диаграмма

Теоретически доказано [16], что введение КТ узкозонного полупроводникового материала с шириной запрещенной зоны Eg₁ в СЭ, изготовленный из широкозонного полупроводникового материала с шириной запрещенной зоны

 $Eg_2 > Eg_1$, позволяет утилизировать как коротковолновое излучение с энергией $hv > Eg_2$, так и излучение с энергией $hv < Eg_2$, которое не поглощается в материале широкозонного полупроводника. Из рис. 8 видно, что осуществляется утилизация длинноволновой части спектра солнечного излучения за счет суммирования энергии 2-х длинноволновых квантов света [17].

Сотрудник NREL Артур Нозик в 1990-х годах постулировал возможность получения нескольких электронно-дырочных пар с КΤ узкозонных полупроводников, облученных квантами коротковолнового спектра солнечного излучения. В 2006 году экспериментально было установлено, что при облучении ультрафиолетовым излучением КТ PbSe один фотон порождает семь электронов, а в 2007 году было установлено, что один фотон излучения с длиной волны λ = 0,48 мкм порождает 2 электрона с КТ кремния. Теоретический анализ показывает, что утилизация длинноволновой и коротковолновой части спектра СИ с помощью КТ позволяет достичь эффективности СЭ, близкой к термодинамическому пределу (более 84%) [18]. Теоретические оценки предсказывают эффективность в 53% для солнечных элементов с квантовыми точками Ge в Si. Повышение эффективности устройств на основе наногетероструктур Ge/Si становится возможным также благодаря эффектам пространственного квантования [19 – 21].

Для применения в СЭ необходимы массивы КТ с большей плотностью N (для увеличения коэффициента поглощения) и, по возможности, более широким распределением КТ по размерам δL , так как это обеспечит более полное использование солнечного спектра [21].

Использование широкозонных полупроводников в качестве матричного материала НГЭС с КТ позволяет изготавливать СЭ с улучшенными техникоэкономическими характеристиками в связи с тем, что [22]:

1. Большие значения ширины запрещенной зоны Eg определяют высокую температурную стабильность и высокий температурный рабочий предел создаваемого солнечного элемента;

2. Наличие у прямозонных полупроводников III-V резкого края основной полосы поглощения, определяемой прямыми оптическими переходами, приводит к возможности получения высокой эффективности преобразования солнечного излучения тонкопленочными СЭ;

3. Использование указанной технологии приводит к возможности достижения большой радиационной стойкости, поскольку под действием радиационного излучения в этих материалах не происходит существенного уменьшения низкого значения диффузионной длины неосновных носителей заряда, характерных для этих материалов;

4. Большой потенциальный барьер в *p-n* переходах на широкозонных материалах III-V обуславливает низкие значения токов, что обеспечивает большую область линейной зависимости выходной мощности СЭ от светового потока (в области больших световых потоков) с одной стороны, а с другой стороны позволяет получать высокую эффективность при работе в диапазоне низких световых потоков и температур;

5. Кроме GaAs для получения однопереходных СЭ в качестве широкозонного полупроводника перспективно использовать GaP, а в качестве узкозонного полупроводника для изготовления КТ — Ge, InAs, GaSb, а также твердые растворы на их основе (GexSil-x, InAsP, GaInSb).

Попытки создания методами MBE и MOCVD высокоэффективных СЭ на основе НГЭС с КТ, где в качестве матричного материала используется GaAs, а материала для КТ используется InAs не увенчались успехом, так как введение КТ не увеличивало, а уменьшало квантовую эффективность СЭ, причем с увеличением количества массивов КТ эффективность СЭ уменьшалась [23]. Авторы связывают гетероструктурах леформированных это с наличием в напряженных «смачивающих» слоев узкозонных полупроводников, которые образуются между КΤ И в которых создаются генерационные-рекомбинационные центры, ответственные за безизлучательные каналы рекомбинации.

Рассмотрим методы, позволяющие получать НГЭС с массивами КТ, не содержащие «смачивающих» слоев в промежутках между КТ.

Метод жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) с импульсным охлаждением подложки (ИОП) основан на процессах кристаллизации и растворения твердого тела в жидкой и газовой фазе [24, 25]. Этот метод может использоваться для получения различных полупроводниковых НГЭС с КТ. Сущность данного метода получения эпитаксиальных структур из жидкой фазы заключается: в нагреве раствора-расплава до температуры насыщения; приведение его в контакт с рабочей поверхностью подложки, нагретой до такой же температуры; приведение поверхности подложки, противоположной рабочей, в контакт с теплопоглотителем; проведение кристаллизации многослойных эпитаксиальных структур при использовании растворов-расплавов различного состава путем многократного создания на рабочей стороне подложки импульсов охлаждения величиной, длительностью и скоростью $(0,5-15)^{\circ}C$, $(5\times10^{-2}-5)$ c, переднего фронта в интервалах нарастания $(5-0.5)\times 10^{3\circ}$ C/c соответственно: кристаллизацию массивов КТ из растворенных материалов с постоянными решеток, отличающихся более чем на 0,6% от постоянных решеток монокристаллических материалов, на которых они наращиваются.

Метод ЖФЭ с ИОП заключается в том, что тыльная сторона подложки при фиксированной температуре *T* соприкасается с теплопоглотителем с температурой T_p меньшей, чем температура подложки на величину $\Delta T = T - T_p$, при этом рабочая поверхность подложки находится в контакте с раствором-расплавом, имеющим насыщение согласно данной фиксированной температуре. Спустя незначительный отрезок времени равный $\tau \approx 10^{-3} - 10^{-1}$ с, который определяет время импульса охлаждения подложки, теплопоглатитель нагревается до температуры подложки. За это время τ на рабочей поверхности подложки происходит кристаллизация нанослоя или массива КТ [26, 27].

Так как постоянные решеток материалов КТ и подложки различны, выращивание КТ осуществляются по механизму Странского-Крастанова, согласно которому в начальный момент роста на подложке формируется сплошной «смачивающий» слой, у которого с ростом толщины местами возникают

механические напряжения с максимумами в середине периода нониуса совершенного строения на гетерогранице. Отсюда, плотность КТ лимитируется в основном периодом нониуса совершенного строения. Поскольку кристаллизация осуществляется из жидкой фазы в процессе релаксации импульса охлаждения, то наличие раствора-расплава, являющегося растворителем, приводит к формированию структурно-совершенных КТ. В процессе низкого пересыщения происходит «залечивание» структурных дефектов в растущих КТ в связи с тем, что процесс их формирования происходит в условиях близких к динамическому равновесию. При дальнейшей релаксации импульса охлаждения «смачивающий» слой в промежутке между КТ растворяется [24].

Следующим этапом процесса является заращивание массива КТ наноразмерным слоем матричного материала, который называют спейсерным слоем, выращивая его такой толщины, которая могла бы обеспечить туннельный переход носителей заряда от одного массива КТ к другому, то есть по вертикальносвязанным КТ.

Выращивание многослойной *p-n* структуры с КТ, содержащей наноразмерные слои и массивы КТ различной толщины, осуществляется в одном технологическом процессе, что достигается путем использования теплопоглотителя, раствороврасплавов различного состава и различных импульсов охлаждения на рабочей поверхности подложки.

Существует метод на основе ЖФЭ, сущность которого заключается в том, что рост НГЭС с КТ осуществляется в графитовой кассете «пенального» типа, размещаемой в горизонтальном реакторе. При этом рост происходит в процессе протаскивания подложки под раствором-расплавом при достижении заданной температуры. Эксперименты по эпитаксиальному выращиванию проводились в температурном диапазоне 420 – 445°С при скорости охлаждения системы 0,3°С/мин [28].

Недостатком метода является то, что в условиях проведения описанных выше процессов невозможно получать качественные структуры с воспроизводимыми свойствами.

Одним из перспективных методов формирования НГЭС является капельный метод. Сущность метода состоит в том, что на первой стадии процесса на поверхности подложки образуются наноразмерные капли элемента III группы, например, In, а на второй стадии происходит растворение в этих каплях элемента V группы, например, As, в результате чего на подложке образуются наноразмерные кристаллы III-V.

Капельный метод, в отличие от традиционной эпитаксии по механизму Странского-Крастанова [29], дает возможность получения изолированных квантовых точек независимо от степени рассогласования периодов решеток и является одним из вариантов кристаллизации по механизму пар-жидкость-твердое тело, напоминающий изотермическую локальную жидкофазную эпитаксию с подпиткой из газовой фазы. На качество выращиваемых НГЭС с КТ данным методом рассогласование периодов кристаллической решетки подложки и

осаждаемого вещества не влияет, что позволяет формировать КТ в изопериодных системах и без «смачивающего» слоя.

В последние годы процесс «капельной» эпитаксии активно развивался в условиях молекулярно-лучевой эпитаксии. Однако существуют ограничения этого метода, такие как довольно низкая производительность, сложность и высокая стоимость оборудования, что делает привлекательным развитие этого метода в условиях МОС-гидридной эпитаксии (МОСГЭ).

Одним из достоинств данного метода является то, что при высоком качестве полученных структур их стоимость гораздо ниже, чем в структурах, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [30].

Несмотря на явные преимущества, основным недостатком данного метода является сложность технологического процесса и дороговизна оборудования, комплектующих и материалов по сравнению с методом ЖФЭ с ИОП.

Метод выращивания НГЭС в процессе ЖФЭ при ИОП, имеет недорогое оформление и обладает технологической простотой, при этом позволяет получать массивы КТ, не содержащих упруго-напряженных «смачивающих» слоев в промежутках между КТ, что позволяет осуществлять процесс формирования КТ в условиях, близких к равновесию и, тем самым, выращивать структуры с минимальными генерационно-рекомбинационными токами, а это способствует возможности получения высокоэффективных СЭ с эффективностью более 30%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенный обзор продемонстрировал, что в современном мире одной из самых быстро развивающихся отраслей промышленности является фотоэнергетика, которая является не только одной из самых перспективных отраслей возобновляемой энергетики, но и мировой энергетической отрасли в целом. Причем себестоимость производимой солнечной энергии стремительно приближается к цене за электроэнергию, генерируемую традиционными методами.

В обзоре рассмотрена ситуация, связанная с развитием отрасли за последние несколько лет, как в России, так и во всем мире.

Рассмотрены солнечные элементы, относящиеся к различным производственным технологическим группам, их преимущества и недостатки, особенности производства, перспективы развития. Оценена их максимальная эффективность на период, включающий 2017 год.

Рассмотрена возможная альтернатива развитию современных высокоэффективных солнечных элементов на основе наногетероэпитаксиальных структур с квантовыми точками, обсуждены преимущества и недостатки методов их получения. Обоснована перспективность их получения методом жидкофазной эпитаксии с импульсным охлаждением подложки.

Список литературы

- PV Status Report 2012 / A. Jeger-Waldau // Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. 45 p.
 - 77

- PV Status Report 2014 / A. Jeger-Waldau // Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2014. 50 p.
- PV Status Report 2017 / A. Jeger-Waldau // Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. 90 p.
- The Development of a Purification Technique of Metallurgical Silicon to Silicon of the Solar Brand / I. I. Maronchuk, I. E. aronchuk, D. D. Sanikovich, I. B. Shirokov // Russian Microelectronics, 2016. Vol. 46, No. 8. P. 570–575.
- Эффективность развития рынка возобновляемых источников энергии в России / И. А. Гречухина, О. В. Кудрявцева, Е. Ю. Яковлева // Экономика региона. 2016. Т. 12. № 4. С. 1167–1177.
- Данные представленные Национальной лабораторией по возобновляемой энергетике (NREL, США) о разработках солнечных элементов с максимальной эффективностью за 2017 год [электронный pecypc] URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Best_Research-Cell_Efficiencies.png (дата обращения 20.02.2018).
- III–V multijunction solar cells for concentrating photovoltaics /H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, [et al.] // Energy Environ. Sci. 2009 Vol. 2. P. 174–192.
- Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики / Ж. И. Алферов, В. М. Андреев, В. Д. Румянцев // ФТП. 2004. Т. 38. Вып. 8. С. 937–948.
- 9. High Efficiency III-V Solar Cells / K. W. J. Barnham, D. B. Bushnell, J. P. Connoly [et al.] // Phys. Lett. 2000. Vol. 76. P. 143.
- Solar Cell for NASA Rainbow Concentrator / M. A. Smith // Proc. 28th PVSC, Anchorage, Alaska. 2000. P. 1139.
- Thin-film GaAs Solar cells / J. C. C. Fan, C. O. Bozler, R. W. McClelland // 15-th IEEE Photovoltaic Spec.Conference (Kissimmee, Fla, 1981) : Conf. Rec. New York, 1981. P. 375–377.
- 12. Перспективы солнечной энергетики в России / Е.И. Теруков, О.И. Шуткин // Вестник Российской академии наук. 2016. Т. 86. № 3. С. 195–202.
- Солнечная фотовольтаика : современное состояние и тенденции развития / В. А. Меличко, А. С. Шалин, И. С. Мухин [и др.] // Успехи физических наук. 2016. Т. 1. № 8. С. 801–852
- Новая солнечная технология дорожная карта LCOE Катар [электронный ресурс] URL <u>http://bxhorn.com/2014/lcoe/</u> (дата обращения 20.02.2018).
- Quantum Dot Super Solar Cell / A. Marti, L. Cuadra, A. Luque // Proc. 2 nd Spanish Electronic Devices Conference. 1999. P. 363.
- Intermediate Band Photovoltaics Overview / L. Cuadra, A. Marti, N. Lopez, A. Luque // 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May 11-18, 2003. PCD IPL-B2-01.
- 17. Жидкофазная эпитаксия и свойства наногетероструктур на основе соединений III-V / И. Е. Марончук, И. И. Марончук, Т. Ф. Кулюткина, С. Ю. Быковский // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології : 36. наук. пр. 2012. Т. 10. № 1. С. 77–88.
- Believes quantum-dot solar power could boost output in cheap photovoltaics / A. Nozik // N. Y. : Technology Review, 2007. 49 p.
- Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels / A. Luque, A. Marti // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 78. № 26. P. 5014–5017.
- Enhanced quantum efficiency of solar cells with self-assembled Ge dots stacked in multilayer structure / A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, Y. Shiraki // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. № 6. P. 1258–1260.
- Эффективность преобразования солнечной энергии солнечным элементом на основе Si с квантовыми точками Ge / А. В. Войцеховский, Д. В. Григорьев, О. П. Пчеляков, А. И. Никифоров // Прикладная физика. 2010. Т. 6. № 2. С. 96–102.
- 22. Сверхвысокоэффективные солнечные элементы / Т. Ф. Кулюткина, Н. И. Марончук, О. В. Величко [и др.] // Нові технології. 2011. Т. 3. № 33. С. 9–16.
- История и будущее полупроводниковых гетероструктур / Ж. И. Алферов // ФТП. 1998. Т. 32, № 1. С. 3–18.
- 24. Патент на изобретение № 94699 Кл. С 30В 19/00, С 30В 29/00, Н 01L 21/20 (UA) Способ выращивания эпитаксиальных наногетероструктур с массивами квантовых точек / И. Е. Марончук, Т. Ф. Кулюткина, И. И. Марончук, заяв. 20.09.2010; опуб. 10.06.2011, Бюл. № 5.

- Deposition by liquid epitaxy and study of the properties of nano-heteroepitaxial structures with quantum dots for high efficient solar cells / D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich // Journal of Physics : Conference Series. 2014. № 558. 012049.
- Study of the morphology of Ge quantum dots grown by liquid phase epitaxy / D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich // Journal of Physics : Conference Series. 2016. № 700. 012043.
- 27. Improvement of growing of Ge QDs by the method of liquid phase epitaxy / D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I. I. Maronchuk, D. D. Sanikovitch, A. S. Cherkashin // Journal of Physics : Conference Series. 2017. № 794. 012012.
- Квантовые точки InSb/InAs, полученные методом жидкофазной эпитаксии / К. Д. Моисеев, Я. А. Пархоменко, А. В. Анкудинов [и др.] // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. № 7. С. 50–57.
- In(Ga)As/GaAs quantum dots for optoelectronic devices / K. Sears, S. Mokkapati, M. Buda [et al.] // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6415. P. 641506.
- 30. Влияние температуры осаждения индия на морфологию наноразмерных гетероструктур InAs/GaAs, полученных капельным методом в условиях МОС-гидридной эпитаксии / М. А. Сурнина, А. Л. Сизов, Р. Х. Акчурин, Т. А. Багаев // Прикладная физика. 2015. № 2. С. 97–101.

STATE-OF-ART DEVELOPMENT OF TECHNOLOGIES AND MATERIALS

FOR PRODUCTION OF SOLAR PHOTO ENERGY DEVICES (REVIEW)

Maronchuk I. I.¹, Sanikovich D. D.², Shirokov I. B.²

¹Genesis-Tavrida Ltd., Sevastopol 299011, Russia ²FSAEE HE "Sevastopol State University", Sevastopol 299053, Russia *E-mail: <u>shirokov@ieee.org</u>

The article deals with the main aspects of the development of solar photovoltaics as one of the fastest growing industries. It is shown the cost of produced solar energy is rapidly approaching the price for electricity generated by traditional methods. The situation related to the development of the industry over the past few years, both in Russia and throughout the world as a whole, is considered. The solar cells related to different technological groups, their advantages and disadvantages, production features, development prospects are considered, their maximum efficiency for the period including 2017 is estimated. The possible alternative development of modern high-efficiency solar cells based on nanoheteroepitaxial structures with quantum dots is considered, advantages and disadvantages of methods for their preparation are discussed, and the prospects of their production by liquid-phase epitaxy with pulsed substrate cooling are substantiated. *Keywords:* solar photoenergetics, solar cell, efficiency, technological group,

Keyworas: solar photoenergetics, solar cell, efficiency, technological group, concentration, structure.

References

- A. Jeger-Waldau, *PV Status Report 2012* (Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2012) 45 p.
- A. Jeger-Waldau, *PV Status Report 2014* (Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2014) 50 p.
- 3. A. Jeger-Waldau, *PV Status Report 2017* (Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2017) 90 p.
 - 79

- 4. I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich, I. B. Shirokov, *Russian Microelectronics* **46**, No. 8, 570–575 (2016).
- 5. I. A. Grechukhina, O. V. Kudryavtseva, E. Yu. Yakovleva, *The Economy of the Region* **12**, No. 4, 1167–1177 (2016).
- 6. Data submitted by the National Renewable Energy Laboratory (NREL, USA) on the development of solar cells with maximum efficiency for 2017 [electronic resource] URL https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Best_Research-Cell_Efficiencies.png (date 20.02.2018).
- 7. H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert [et al.], Energy Environ. Sci. 2, 174–192 (2009).
- 8. Zh. I. Alferov, V. M. Andreev, V. D. Rumyantsev, FIP 38, 937–948 (2004).
- 9. K. W. J. Barnham, D. B. Bushnell, J. P. Connoly [et. al.], Phys. Lett. 76, 143. (2000).
- M. A. Smith, "Solar Cell for NASA Rainbow Concentrator," in *Proc. 28th PVSC* (Anchorage, Alaska, 2000) P. 1139.
- 11. J. C. C. Fan, C. O. Bozler, R. W. McClelland, "Thin-film GaAs Solar cells," in *15-th IEEE Photovoltaic Spec.Conference* (Kissimmee, Fl, USA, 1981 : Conf. Rec. New York, 1981) P. 375–377.
- 12. E. I. Terukov, O. I. Shutkin, Bulletin of the Russian Academy of Sciences 86, 195–202 (2016).
- 13. V. A. Melichko, A. S. Shalin, I. S. Mukhin [et al.], Uspekhi Fizicheskikh Nauk 1, P. 801–852 (2016).
- 14. New solar technology: LCOE road map of Qatar [electronic resource] URL http://bxhorn.com/2014/lcoe/ (date 20.02.2018).
- 15. A. Marti, L. Cuadra, A. Luque, "Quantum Dot Super Solar Cell," in *Proc.* 2nd Spanish Electronic Devices Conference (1999) P. 363.
- L. Cuadra, A. Marti, N. Lopez, "Luque Intermediate Band Photovoltaics Overview," 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May 11—18, 2003. PCD IPL-B2-01.
- 17. I. E. Maronchuk, I. I. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, S. Yu. Bykovsky, *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnology : Zb. Sciences* 10, 77–88 (2012).
- 18. A. Nozik, N.Y. : Technology Review (2007) 49 p.
- 19. A. Luque, A. Marti, Phys. Rev. Lett. 78, 5014-5017 (1997).
- A. Alguno, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima, Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett. 83, 1258–1260 (2003).
- A. V. Wojciechowski, D. V. Grigoriev, O. P. Pchelyakov, A. I. Nikiforov, *Applied Physics* 6, 96–102 (2010).
- 22. T. F. Kulyutkina, N. I. Maronchuk, O. V. Velichko [et al.], Novi tehnologii 3, 9–16 (2011).
- 23. Zh. I. Alferov, FTS 32, 3–18 (1998).
- 24. I. E. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, I. I. Maronchuk, *Patent for invention*, Ukraine, No. 94699, IPC C30B 19/00, C30B 29/00, H01L 21/20, claiming 20.09.2010; pub. 06/10/2011, Bul. №5.
- 25. D. Dimova-Malinovska, K. Lovchinov, I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich, *Journal of Physics : Conference Series* **558**, 012049 (2014).
- 26. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I. I. Maronchuk, I. E. Maronchuk, D. D. Sanikovich, *Journal of Physics : Conference Series* **700**, 012043 (2016).
- 27. D. Dimova-Malinovska, H. Nichev, I. I. Maronchuk, D. D. Sanikovitch, A. S. Cherkashin, Journal of *Physics : Conference Series* **794** 012012 (2017).
- 28. K. D. Moiseev, Ya. A. Parkhomenko, A. V. Ankudinov [et al.], Letters in ZhTF 33, 50-57 (2007).
- 29. K. Sears, S. Mokkapati, M. Buda [et al.], Proc. SPIE 6415, 641506 (2006).
- 30. M. A. Surnina, A. L. Sizov, R. Kh. Akchurin, T. A. Bagaev, Applied physics 2, 97-101 (2015).

Поступила в редакцию 05.03.2018 г. Принята к публикации 24.04.2018 г. Received March 05, 2018. Accepted for publication April 24, 2018