

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Актуальность применения и ключевые требования к ФЭП нового поколения

Интенсивное развитие спутникового телевидения, космических средств военной разведки и обороны, стремительное расширение круга задач космонавтики по изучению объектов не только Солнечной системы, но и далекого космоса, а также необходимость обеспечения многих наземных потребителей электроэнергией от ФСБ со значительно большим КПД, чем этого можно было достичь за счет Si-ФЭП, либо обладающих высокой гибкостью наряду с уровнем КПД монокристаллических Si-ФЭП, - все это потребовало разработки принципиально новых КТР фотоэлектрических преобразователей на основе других полупроводниковых материалов.

Для эффективного космического применения новое поколение ФЭП должно было иметь:

- 1) существенно повышенную массомощностную характеристику $D_{ii}^{**} = D_{ii} / m_{ФЭП}$, где $m_{ФЭП}$ – масса ФЭП;
- 2) существенно повышенную радиационную стойкость;
- 3) существенно сниженную чувствительность к повышенным температурам.

Для эффективного наземного применения новое поколение ФЭП должно было иметь:

- 1) существенно повышенную массомощностную характеристику;
- 2) гибкость в случае требующих этого условий применения;
- 3) существенно сниженную себестоимость;
- 4) существенно сниженную чувствительность к повышенным температурам при использовании в условиях концентрированного солнечного излучения.

Общие представления о способах реализации ключевых требований к ФЭП нового поколения

Способом существенного повышения массомощностной характеристики ФЭП является одновременное увеличение $P_{нм}$ (для чего необходим рост КПД) и снижение массы прибора (как правило, за счет уменьшения его толщины). Естественно, что повышение D_{ii}^{**} может быть достигнуто и за счет только лишь снижения толщины ФЭП при сохранении его КПД на прежнем уровне либо за счет повышения КПД прибора при сохранении на прежнем уровне его толщины.

Способ существенного повышения массомощностной характеристики ФЭП нового поколения за счет увеличения КПД при сохранении на прежнем уровне толщины прибора впервые был

успешно реализован за счет использования диодной структуры с p-n гомопереходом на основе монокристаллического арсенида галлия (GaAs) толщиной около 400 мкм. При этом КПД прибора составлял около 21 % в условиях $K_{II} = 24$ со спектральным составом излучения, соответствующим режиму AM1. Дальнейшее усовершенствование приборов такого типа, связанное с добавлением еще одного слоя из тройного полупроводникового соединения $Al_{1-x}Ga_xAs$ со стороны фотоприемной поверхности, позволило дополнительно повысить их КПД.

На Рис. 1.23 приведено схематическое изображение вертикальных сечений различных вариантов конструкции ФЭП на основе гетероструктуры n-GaAs/p-GaAs/p- $Al_{1-x}Ga_xAs$, а на Рис. 1.24 показаны зависимости КПД (η), напряжения холостого хода U_{XX} и параметра FF для приборов такого типа при $x = 0,2$ в зависимости от степени концентрации K_{II} солнечного излучения на их фотоприемной поверхности.

Последующие усилия в направлении дальнейшего повышения КПД ФЭП на основе GaAs и модификаций этого полупроводникового соединения, осуществлялись путем усложнения конструкции таких приборов за счет введения в их архитектуру новых пленочных слоев как с целью совершенствования однопереходных ФЭП, так и для увеличения количества последовательно включенных в направлении распространения света горизонтальных p-n переходов. На Рис. 1.25,а схематически изображен один

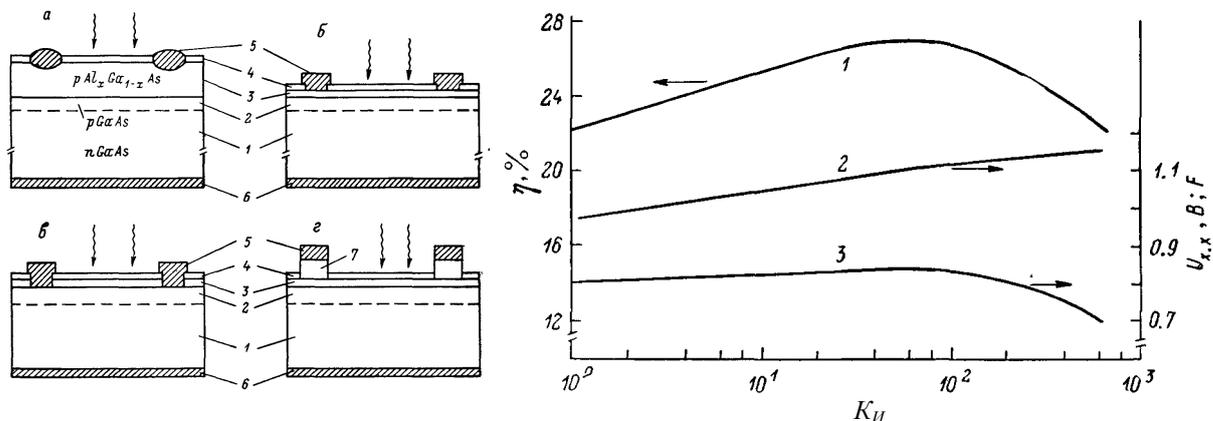


Рисунок 1.23 - Схематическое изображение вертикальных сечений различных вариантов конструкции ФЭП на основе гетероструктуры n-GaAs/p-GaAs/p- $Al_{1-x}Ga_xAs$: 1 – базовый кристалл n-GaAs; 2 – слой p-GaAs; 3 – слой p- $Al_{1-x}Ga_xAs$; 4 – просветляющее покрытие; 5 – полосчатые элементы гребенчатого фронтального электрода; 6 – сплошной тыльный электрод; 7 – вспомогательный слой p-GaAs.

Рисунок 1.24 – Экспериментальные зависимости выходных параметров ФЭП с диодной структурой n-GaAs/p-GaAs/p- $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$ от степени концентрации солнечного излучения: 1 – КПД (η); 2 - U_{XX} ; 3 – FF.

из таких усовершенствованных однопереходных ФЭП. Там же приведены характерные толщины для полупроводниковых элементов конструкции рассматриваемых ФЭП. На Рис. 1.25,б схематически изображен так называемый монолитный каскадный ФЭП с двумя p-n переходами. На

Рис. 1.25, *в,г* показаны два варианта конструкции монолитного каскадного ФЭП с тремя *p-n* переходами.

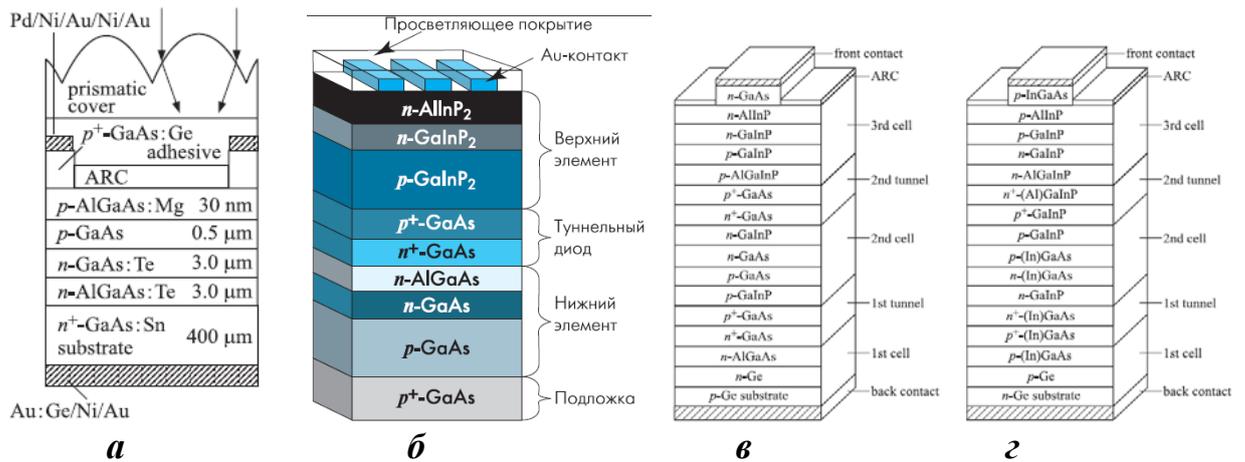


Рисунок 1.25 – Схематическое изображение конструкции: *а* - модифицированного однопереходного ФЭП с гетероструктурой n^+ -GaAs/ n -AlGaAs/ n -GaAs/ p -GaAs/ p -AlGaAs; *б* - монолитного каскадного двухпереходного ФЭП (на этом фрагменте нижний и верхний *p-n* переходы поименованы как нижний и верхний элементы); *в, г* – двух типов монолитных каскадных трехпереходных ФЭП

В таблице 1.4 приведены предельные теоретические, реально ожидавшиеся и наилучшие практически достигнутые значения КПД каскадных ФЭП в зависимости от количества входящих в их состав последовательно включенных горизонтальных *p-n* переходов.

Таблица 1.4

Спектр солнечного излучения	Значение	кпд, %				
		Количество <i>p-n</i> -переходов в каскаде				
		1	2	3	4	5
В условиях околоземного космоса (AM0)	Теоретическое	28	33	38	42	45
	Ожидаемое	23	28	33	36	38
	Реализованное	21.8 [10]	27.2 [11]	29.3 [11]	—	—
В наземных условиях (AM1.5)	Теоретическое	30	36	42	47	49
	Ожидаемое	27	33	38	42	44
	Реализованное [6]	25.1	30.3	31.0	—	—
В наземных условиях с концентрацией (AM1.5)	Теоретическое	35	42	48	52	54
	Ожидаемое	31	38	43	47	49
	Реализованное [6]	27.6	31.1	34.0	—	—

В сравнительной таблице 1.5 приведены некоторые технико-экономические показатели реальных промышленных фотоэлектрических солнечных батарей на основе кремниевых и арсенид галлиевых ФЭП, предназначенных для использования на космических аппаратах в 90-е годы XX века

Таблица 1.5

Параметр	GaInP/GaAs/Ge	GaAs/Ge	Si
Удельная мощность, Вт/кг	22	19	14
Требуемая мощность, Вт	10000	10000	10000
Расчетная масса солнечной батареи, кг	455	526	714
Экономия средств запуска по сравнению с батареями на кристаллическом Si, долл.	5126128	3720896	0

Рисунок 1.26 наглядно иллюстрирует соотношение размеров панелей фотоэлектрических солнечных батарей мощностью 8 кВт для космических аппаратов при переходе от монокристаллических кремниевых ФЭП к однопереходным арсенид галлиевым и каскадным ФЭП.

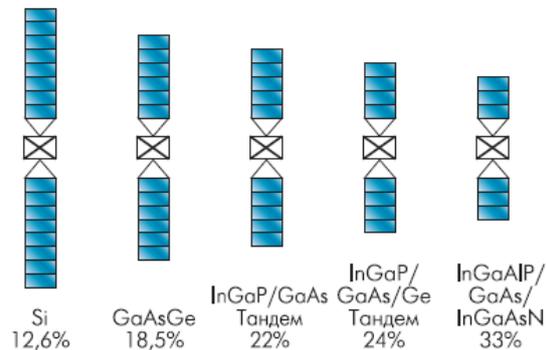


Рисунок 1.26 - Соотношение размеров панелей ФСБ мощностью 8 кВт для космических аппаратов при переходе от монокристаллических Si-ФЭП к однопереходным арсенид галлиевым и каскадным ФЭП

О существенно повышенной радиационной и температурной стойкости арсенид галлиевых ФЭП по сравнению с кремниевыми свидетельствуют соответствующие параметры, приведенные в таблице 1.6, которые были получены при анализе результатов испытаний ФЭП в составе орбитальных космических аппаратов, находившихся не менее 5 лет под влиянием высокоэнергетичных электронов и протонов радиационных поясов Земли.

При этом относительная радиационная потеря КПД – r рассчитывалась по формуле

$$r = \Delta\eta/\eta, \tag{1.22}$$

где η – начальное значение КПД; $\Delta\eta$ – разность между начальным и конечным значениями КПД.

Для расчета температурного коэффициента КПД - δ использовалась формула

$$\delta = \left[\eta(T) - \eta(T_0) \right] / \eta(T_0), \tag{1.23}$$

где $\eta(T_0)$ – КПД при $T_0 = 25$ °C; $\eta(T)$ – КПД при $T > T_0$.

Таблица 1.6 - Данные о радиационной и температурной стойкости арсенид галлиевых и кремниевых ФЭП космического назначения различной толщины по результатам их орбитальных испытаний продолжительностью до 10 лет в режиме облучения АМ0 при $T \geq 40$ °С

Тип ФЭП Параметры	Монокристаллические кремниевые		С обычным и модифицированным монокристаллическим GaAs		
	Ординарные	С высоким КПД	1 p-n переход	2 p-n перехода	3 p-n перехода
Начальный КПД, %	12,7-14,8	16,6	19,0	22,0	26,8
Начальное U_{HM} , В	0,50	0,53	0,90	2,06	2,26
Относительная радиационная потеря КПД	0,23-0,34	0,21	0,25	0,20	0,16
Температурный коэффициент КПД, %/°С	- 0,55	- 0,35	-0,21	- 0,25	- 0,19
Толщина, мкм	50-200	76	140-175	140-175	140-175

Наряду с уже отмеченными достоинствами арсенид галлиевых ФЭП последние, как видно из таблицы 1.6, обладают существенно более высоким значением U_{HM} по сравнению с однопереходными монокристаллическими кремниевыми ФЭП. Это имеет большое практическое значение, поскольку дает возможность изготавливать компактные ФСБ с повышенным выходным напряжением при большей радиационной и температурной стойкости.

Указанные достоинства арсенид галлиевых ФЭП обусловили их масштабное применение прежде всего на орбитальных космических аппаратах, автоматических межпланетных станциях, луноходах, марсоходах и других объектах космической техники. Однако в наземных условиях, за исключением военной спецтехники и гоночных автомобилей, до начала XXI века ФЭП такого типа не нашли широкого применения из-за примерно на порядок большей себестоимости по сравнению с кремниевыми ФЭП.

Примеры космического применения арсенид галлиевых ФЭП во второй половине XX века показаны на Рис. 1.27: а – советский Луноход-1 (1970 г.); б – советская автоматическая межпланетная космическая станция «Вега» (1986 г.); в – американская орбитальная обсерватория «Хаббл» (1990 г.); г – первый американский марсоход «Соджорнер» (1996 г.)



Рисунок 1.27 – Солнечные батареи с арсенид галлиевыми ФЭП на некоторых космических аппаратах конца XX века

Способ существенного повышения массомощностной характеристики ФЭП нового поколения за счет уменьшения

толщины при сохранении на прежнем уровне КПД прибора был теоретически предсказан и успешно реализован в лабораторных условиях до конца XX века за счет использования пленочных диодных структур с базовыми поликристаллическими полупроводниковыми соединениями $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ (CIGS, $0 \leq x \leq 0,28$) и CdTe толщиной не более 5 мкм на легких гибких носителях (подложках) толщиной 25-130 мкм в случае покровного стекла, фольги из стали или титана и не более 20 мкм в случае полиимида.

На Рис. 1.28 схематически показаны вертикальные сечения пленочных ФЭП с базовыми поликристаллическими слоями из CIGS (*a*) и CdTe (*б*, *в*) при освещении со стороны : *a*, *б* - TCO (ZnO, ITO, SnO₂); *в* – прозрачного полиимида.

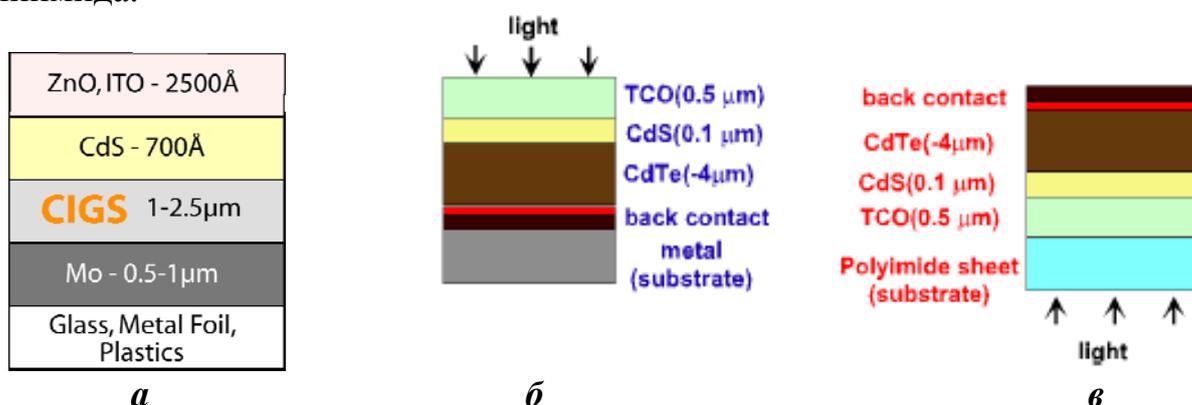


Рисунок 1.28 – Вертикальные сечения ФЭП с пленками CIGS (*a*) и CdTe (*б*, *в*)

На Рис. 1.29 *a*, *б* показана исследованная с помощью растрового электронного микроскопа реальная поликристаллическая структура вертикального разлома пленочных слоев ФЭП с CIGS (*a*) и с CdTe (*б*). Фрагмент *в* этого рисунка позволяет нагляднее идентифицировать послойную архитектуру ФЭП с CdTe. Ориентировочные масштабы структурных снимков очевидны при сопоставлении последних с соответствующими схематическими изображениями вертикальных сечений таких ФЭП.

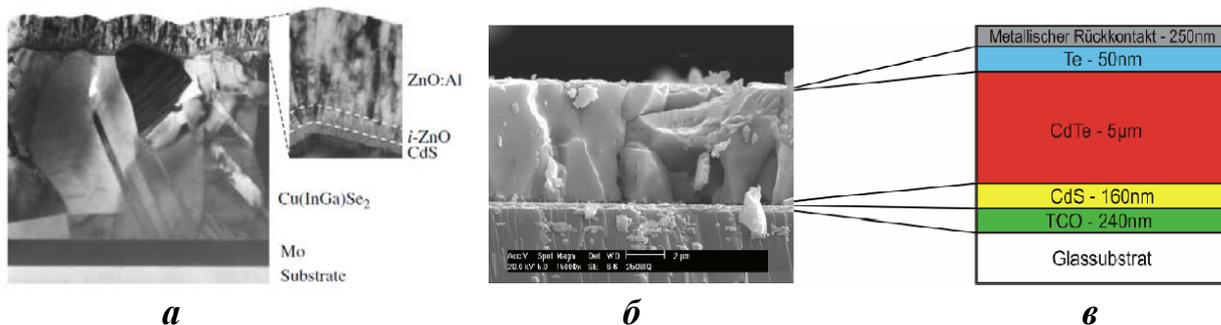


Рисунок 1.29 - Реальная поликристаллическая структура вертикального разлома пленочных слоев ФЭП с CIGS (*a*) и с CdTe (*б*) наряду со схематической идентификацией послойной архитектуры ФЭП с CdTe (*в*)

На Рис. 1.30 показаны лучшие лабораторные образцы гибких модулей из пленочных ФЭП с CIGS на полиимиде (а) с КПД около 13 % (Швейцарский технологический институт, г. Цюрих) и титановой фольге толщиной 25 мкм (б) с КПД 17,5 % (лаборатория NREL, США), а также с CdTe на титановой фольге толщиной 25 мкм (в) с КПД около 14 % (Штутгартский университет, Германия и Швейцарский технологический институт, г. Цюрих). Достигнутая при этом массомощностная характеристика ФЭП составляет 1250-1600 Вт/кг, что более, чем на 2 порядка превосходит $P_{\text{нм}}^{**}$ для монокристаллических Si-ФЭП и в 60-80 раз – для арсенид галлиевых ФЭП (см. Табл. 1.5).

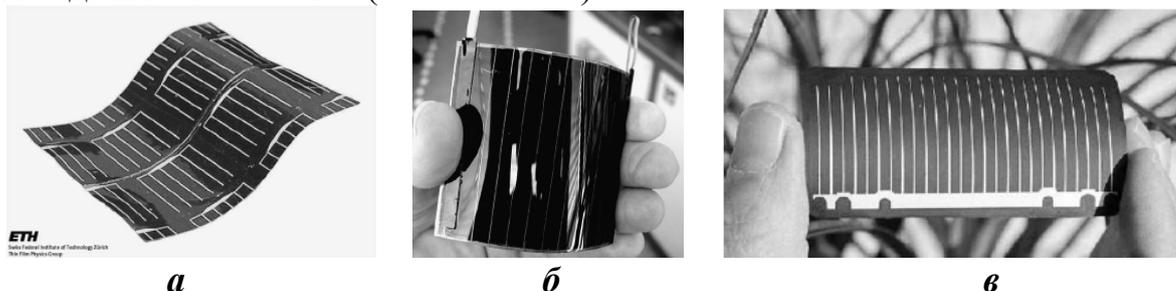


Рисунок 1.30 - Лучшие лабораторные образцы гибких модулей из пленочных ФЭП с CIGS на полиимиде (а) и на титановой фольге (б), а также с CdTe на титановой фольге

Создание лабораторных образцов гибких фотоэлектрических модулей с рекордно высокой массомощностной характеристикой, примеры лучших из которых показаны на Рис. 1.30, явилось вершиной достижений в области разработки пленочных ФЭП с базовыми слоями CIGS и CdTe. Этому предшествовали напряженные многочисленные исследования в США, Японии, Германии, Швейцарии, Украине и ряде других стран по разработке высокоэффективных и недорогих пленочных ФЭП с CIGS и CdTe на жестких значительно более толстых подложках (преимущественно на стеклянных толщиной 1-2 мм, покрытых пленочным слоем молибдена толщиной не более 1 мкм или TCO толщиной не более 0,5 мкм). Результатом таких разработок стали лучшие лабораторные образцы ФЭП на основе CIGS площадью 0,41 см² с КПД при AM1,5G до 19,2 % и на основе CdTe площадью 1,03 см² с КПД при AM1,5G 16,5 %. Лучшие жесткие промышленные ФСБ площадью до 0,93 м² из ФЭП на основе CIGS имели КПД до 12 % и площадью до 0,72 м² из ФЭП на основе CdTe имели КПД до 10 %.

Как следует из изложенного выше, применение поликристаллических пленок CIGS и CdTe толщиной не более 5 мкм в качестве базовых слоев диодной структуры ФЭП позволяет существенно снизить материалоемкость таких приборов по сравнению, например с монокристаллическими Si-ФЭП, толщина базовых кристаллов самых совершенных из которых по состоянию на 2000 год была не ниже 76 мкм (см. Табл. 1.6). Это оказалось возможным благодаря специфическим электронным свойствам полупроводниковых материалов CIGS и CdTe, обуславливающим значительно более высокий

коэффициент оптического поглощения A у этих материалов по сравнению с кристаллическим кремнием в спектральном диапазоне, соответствующем фотоэлектрически активной компоненте солнечного излучения. На Рис. 1.31 показаны зависимости величины A для CIGS и CdTe в сравнении с кристаллическими Si и GaAs, а также с некоторыми другими полупроводниковыми материалами, актуальными для применения в конструкциях ФЭП.

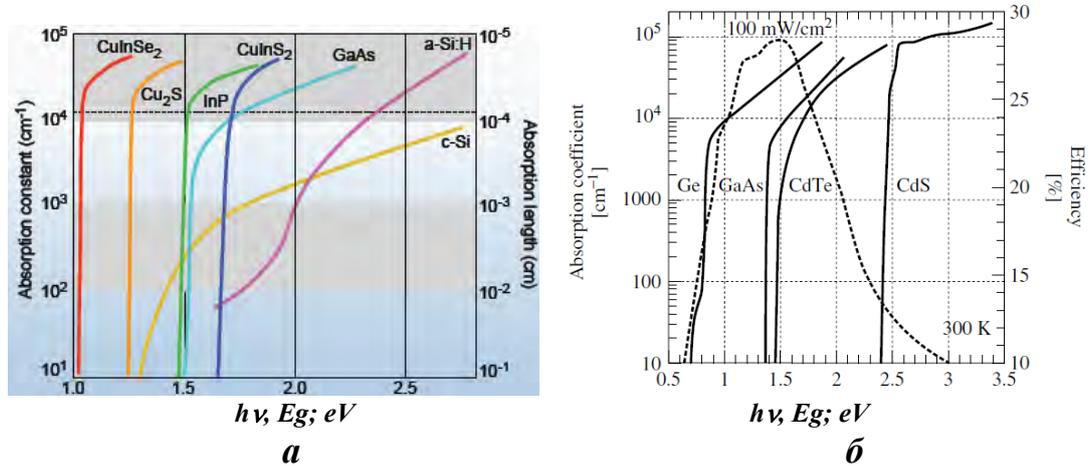


Рисунок 1.31 – Зависимости коэффициента оптического поглощения A (a, \bar{b}) и длины поглощения $X_L = 1/A$ (a) от энергии квантов света $h\nu$ и ширины запрещенной зоны E_g для: a – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ при $x = 0$ ($E_g = 1,04$ эВ), кремния кристаллического (c-Si, $E_g = 1,12$ эВ) и аморфного (a-Si, $E_g = 1,60$ эВ), GaAs ($E_g = 1,44$ эВ); \bar{b} – CdTe ($E_g = 1,50$ эВ). Пунктир на \bar{b} - $\eta_{max} = \eta_{max}(E_g)$.

С учетом полихроматической природы солнечного излучения, энергия которого распределена в диапазоне длин волн $0,2 \leq \lambda \leq 3$ мкм, что соответствует $0,4 \leq h\nu \leq 6,2$ эВ (согласно соотношению $h\nu, \text{эВ} = 1,24/\lambda, \text{мкм}$), из соответствующих графиков на Рис. 1.31 можно определить толщины слоев CIGS, CdTe и c-Si, при которых в них будут полностью поглощено не менее 95 % квантов солнечного света с $h\nu \geq E_{g,,}$ ответственных за фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии в электрическую. Указанный подход показывает, что толщина слоев CIGS и CdTe 2-4 мкм как раз и обеспечивает такое поглощение, в то время, как в случае c-Si толщина слоя для такого поглощения должна превышать 500 мкм.

Кроме того, технологический процесс изготовления ФЭП с пленочными слоями CIGS и CdTe является значительно менее энергоемким по сравнению с кристаллической кремниевой технологией, поскольку в первом случае необходимые температуры не превышают 500 °С, а во втором случае на ряде операций они достигают 850-1000 °С.

Все это вместе способствует значительному снижению себестоимости серийных ФЭП на основе поликристаллических пленочных слоев CIGS и CdTe, в связи с чем в конце 90-х годов прошлого века началась генеральная подготовка к их массовому промышленному производству.

**Кафедра ФМЭГ НТУ «ХПИ» в пленочной тематике по CIGS и CdTe
в последней декаде XX века**

Указанные перспективы дали импульс началу исследований на кафедре ФМЭГ в области пленочной тематики по CIGS и CdTe применительно к актуальным задачам нового направления фотогелиоэнергетики. К числу таких задач относилась разработка новых ресурсосберегающих и в большей мере щадящих экологию методов получения пленочных диодных структур для ФЭП на основе CIGS и CdTe.

Применительно к пленочным диодным структурам для ФЭП на основе CIGS такие методы разрабатывались с 1995 года по 1999 год на уровне международного сотрудничества с Институтом физической электроники при Штутгартском университете (ИФЭ, г. Штутгарт, Германия) в рамках трех международных INTAS-проектов, а также в сотрудничестве с кафедрой технологии полупроводников Технического университета Гамбург-Харбург (ТУГХ, г. Гамбург, Германия) в рамках международной межвузовской программы в области образования и науки.

Основным результатом указанного сотрудничества явилась разработка высокотехнологичного, экологически чистого и значительно более дешевого по сравнению с ранее использовавшимися электрохимического метода получения пленочной диодной структуры с p-n переходом p-CuInSe₂/n-CuIn₃Se₅. На Рис. 1.32 показаны: *а, б, в* - полученные в растровом электронном микроскопе "LEO 1530" (ТУГХ) снимки поверхностей слоев p-CuInSe₂, выращенных на кафедре ФМЭГ при различных режимах электрохимического осаждения на молибденовую подложку из водного электролита, содержащего ионы меди, индия и селена, а также *г* – измеренная на кафедре ФМЭГ с помощью характеристографа EMG-1579-102TR «Orion, EMG» динамическая вольт-амперная характеристика (ВАХ) диодной структуры p-CuInSe₂/n-CuIn₃Se₅ на основе пленки типа *б*.

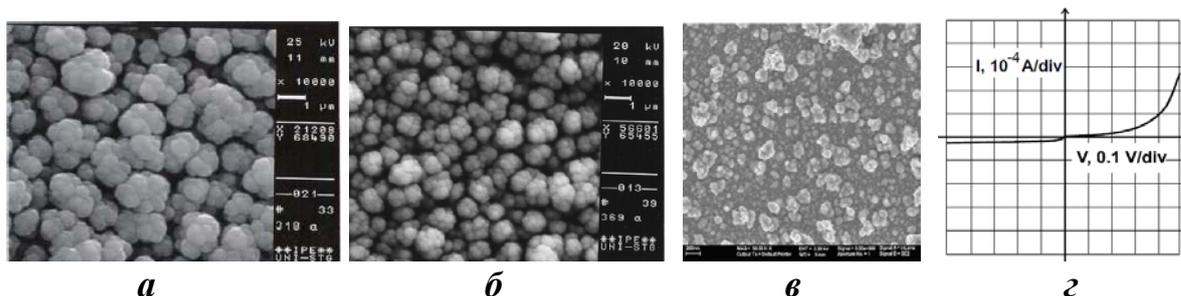


Рисунок 1.32 – Электронномикроскопические снимки поверхностей пленочных слоев p-CuInSe₂, электрохимически выращенных из водного электролита на молибденовых подложках при различных режимах осаждения: *а* – потенциостатическом, *б* – потенциодинамическом, *в* - импульсном; *г* – динамическая ВАХ диодной структуры p-CuInSe₂/n-CuIn₃Se₅ на основе пленки типа *б*

Применительно к пленочным диодным структурам для ФЭП на основе CdTe такие методы разрабатывались с 1997 года по 2000 год на уровне международного сотрудничества со Швейцарским технологическим институтом (г. Цюрих) в рамках международного партнерского проекта «Тонкопленочные ФЭП на основе полупроводниковых соединений».

Основным результатом указанного сотрудничества явилась разработка высокотехнологичного и значительно более дешевого по сравнению с ранее использовавшимся вакуумного метода получения пленочной диодной структуры с р-п переходом р-CdTe/n-CdS поверх стекла, покрытого тонким слоем n^+ -ITO. Толщина слоя р-CdTe составляла 6-8 мкм, изготовленные на основе такой диодной структуры ФЭП имели КПД около 6 % при облучении в режиме AM1,5G.