

УДК 621.382

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2022-1-09>

Критська Тетяна Володимирівна, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет

Небеснюк Оксана Юріївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-4839-0258

Ніконова Аліна Олександрівна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-5714-7543

Ніконова Зоя Андріївна, професор, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-7944-5974

ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИКОРИСТАННЯ НЕКОНДИЦІЙНИХ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУР ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Сонячна енергетика – одне із найперспективніших і динамічних відновлюваних джерел енергії (ВДЕ). Щороку приріст потужностей, які вводяться в експлуатацію, становить приблизно 40–50 %. Усього за останні п'ятнадцять років частка сонячної електрики в світовій енергетиці перевищила позначку в 5 %. Удосконалення технології виготовлення фотоелектричних модулів призвело до істотного зниження собівартості електроенергії. В понад 30 країнах світу (зокрема, Німеччині, Чилі, Австралії, Мексиці) сонячна енергія стала дешевше, ніж одержувана з традиційних джерел (нафта, газ, вугілля). За останні 10 років інвестиції в сонячну енергетику склали близько 300 мільярдів доларів США. Україна робить важливі кроки для розширення використання ВДЕ та альтернативних видів палива в межах своєї більш широкої стратегії щодо зниження залежності від традиційних викопних видів палива. В статті розглянуті питання підвищення ефективності застосування сонячної енергетики в Україні. Одним із напрямків є розробка нових технологій і використання дешевого матеріалу, тому запропоновано технологію створення фотоелектричних перетворювачів на основі недорогих вихідних напівпровідникових матеріалів і створення для них якісних контактних систем. Запропоновано технологію отримання некондиційних напівпровідникових структур, як вихідного матеріалу, для виготовлення якісних сонячних елементів з використанням ІТО – шарів. Впровадження запропонованої технології виготовлення дешевих сонячних елементів з некондиційних напівпровідникових структур може суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняної продукції як на внутрішньому, так і на зовнішніх ринках, скоротити імпорт енергоресурсів і нівелювати політичний тиск на нашу країну з боку експортерів нафти і газу.

Ключові слова: сонячні елементи, технологія, фотоелектричні перетворювачі, кремній, ІТО-шар, коефіцієнт корисної дії

Вступ. Сучасні соціально-екологічні та економічні тенденції розвитку соціуму визначають ключове значення енергетики в стратегії переходу суспільства до сталого розвитку. Проблеми енергетики виступають як ключові проблеми сучасності, від характеру вирішення яких прямо залежать не тільки подолання екологічної кризи, а й побудова глобальної економіки та стратегії розвитку. Звідси впливає актуальність пошуку альтернативних способів забезпечення людства енергією.

У зв'язку з обмеженими запасами мінеральних ресурсів навіть в найбагатших країнах різко зріс інтерес до альтернативних джерел енергії. Світовій науці відомі декілька способів отримання енергії за допомогою поновлюваних джерел, проте тільки потенціал сонячної енергетики може забезпечити сучасні потреби в електроенергії. Сонячні батареї, основою яких є сонячні елементи, виявилися практично єдиним джерелом електроенергії за межами Землі. Ці пристрої

з успіхом проявили себе у сфері промисловості, сільського господарства, військово-космічних галузях і навіть у побуті.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Не так давно компанія Toyota стартувала продаж своєї моделі Prius, обладнаної гібридним двигуном на сонячних елементах. Завдячуючи їм, автомобіль зможе рухатися без палива ще десятки кілометрів [1].

Не менш цікавим виявився проєкт корейської компанії Samsung. Вона забезпечує мобільні телефони Crest Solar невеликою сонячною панеллю, якої достатньо, щоб поповнювати заряд акумулятора протягом декількох годин без підключення до мережі.

Найбільший розвиток сонячної енергетики відбувається у Європі, де розташовано 68% світових встановлених потужностей. Лідером у регіоні являється Німеччина – близько 33% світових потужностей, за нею слідує Італія, Іспанія та Франція. Із не європейських держав в Китаї, США та Японії розташовано потужності сонячної енергетики по 7–10 ГВт. За даними Renewable Energy Policy Network for the 21st Century (REN21) у 2021 році світові потужності по сонячній тепловій енергетиці склали 255 ГВт [2]. У структурі потужностей основну роль відіграють станції на сонячних елементах націлені на обігрів води та повітря.

Слід зазначити, що науковою базою для створення перших сонячних елементів стала розробка теорії та технології напівпровідникових матеріалів і структур. Основні області застосування приладів на напівпровідникових матеріалах у той час бачилися в техніці перетворення електричної енергії (перетворення змінного струму в постійний, високочастотна генерація, перемикачання і т.ін.) і в електронних обладнаннях передачі й обробки інформації (радіо, зв'язок і т.ін.).

Однак, не зважаючи на домінуючу роль кремнію в твердотілій електроніці, динамічно прогресують і напрями, пов'язані із створенням сонячних елементів на основі з'єднань типу $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$. Застосування напівпровідникових сполук $A^{III}B^V$, таких як GaAs, GaAlAs, GaInAsP, InAs, InSb, InP, істотно обмежується високою собівартістю. На основі цього класу матеріалів можливе формування як одноперехідних, так і багатоперехідних сонячних елементів. Для компенсації підвищеної їх собівартості виробники прагнуть максимально збільшити коефіцієнт корисної дії за рахунок створення багатоперехідних пристроїв, де комбінуються поглиначі з різними значеннями Eg. Сонячні елементи на основі хімічних сполук типу $A^{II}B^{VI}$ (CdTe) є одним із напрямів зниження собівартості електроенергії отриманої в результаті перетворення сонячного світла. Однак обмеження промислового випуску таких елементів, незважаючи на високу технологічність сучасних вакуумних методів отримання плівок телуриду кадмію, обумовлено в значній мірі фізико-технологічними проблемами формування низькоомних тильних контактів до базових шарів p-CdTe [3].

На сьогоднішній день поширеними на ринку продаж є сонячні елементи на основі моно- та полікристалічного кремнію, багатоконпонентних сполук CdTe, CuInSe₂ (CIS), Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS). Ефективність таких панелей знаходиться в межах 10–26%. Однак на ринку найбільш часто пропонуються сонячні елементи з монокристалічного (c-Si) та полікристалічного (poly-Si) кремнію. Батареї на основі монокристалічного кремнію, зазвичай, мають коефіцієнт корисної дії (ККД) в діапазоні 20–26%, а полікристалічного – 12–21%, проте вони дещо дешевші.

Наразі відомо декілька способів виробництва сонячних елементів з монокристалічного (C-Si) та полікристалічного (MC-Si) кремнію, але найпопулярніший – це Сименс-процес, що займає 75% усього об'єму виробництва [4].

Виробництво структур на основі монокристалічного кремнію – процес технологічно складний і дорогий. Основним недоліком монокристалічних кремнієвих сонячних елементів – є велика витрата порівняно дорогого високочистого кремнію, більша частина якого відіграє роль пасивної підкладки. Слід зазначити, що технологія виробництва сонячних елементів на кристалічному кремнії перебуває в майже ідеальному стані й досить складно знайти шляхи покращення вже існуючих технологічних процесів, відпрацьованих протягом багатьох років у рамках виробництва мікроелектронних обладнань. Крім того, досить добре розроблена теорія

фотогальванічних перетворень у монокристалі й на її основі створені комп'ютерні програми оптимізації параметрів монокристалічних сонячних елементів на основі кремнію.

Визначальним фактором при виборі напряму, за яким повинно здійснюватися удосконалення технологій отримання кремнієвих сонячних елементів, є використання вже існуючих технологій. Для практичного використання сонячної енергетики перш за все необхідно знизити їх собівартість.

Таким чином, виходячи з аналізу сучасних технологій, автори вважають, що на сьогодні єдиний шлях оптимізації широкомасштабного промислового виробництва сонячних елементів – це здешевлення вихідної сировини.

Мета роботи – розробка технології отримання некондиційних напівпровідникових структур, як вихідного матеріалу, для виготовлення якісних сонячних елементів з використанням ІТО – шарів.

Методика та експериментальні результати дослідження.

Для виготовлення сонячних елементів, перш за все, необхідна якісна підготовка кремнієвих структур. Різка експериментальних пластин проводилася на станках типу Алмаз-6 з використанням діаметру диску з внутрішньою ріжучою кромкою 100 мм, швидкістю його кручення 4000–5000 обертів за хвилину, швидкістю подачі зливка 30–50 мм за хвилину. Однак пластини мали похибки у вигляді непаралельності, не площинності та прогину, тому за допомогою станка СДШ проводилося двостороннє шліфування. Абразив подавався в зону обробки у вигляді суспензії, яка порушувала тверді поверхні пластини не впроваджуючись, а лише перекочуючись по поверхні пластини. Таким чином було отримано некондиційні напівпровідникові структури з наступними параметрами: клиноподібність – 2–5 мкм, різновтовщинність – 2–10 мкм, порушений шар – 25–30 мкм (попереднє шліфування), 10–15 мкм (кінцеве шліфування).

Завершальною операцією обробки напівпровідникових структур є полірування, основною метою якої являється забезпечення високої чистоти поверхні. Полірування виконувалося на станках СДП-100 з використанням полірувальників, які не повинні мати порізів, складок, що може привести до появи рисок на пластинах та відбракування всієї партії. Алмазні пасти та суспензії наносилися на підготовлений полірувальник у дозованій кількості 1–2 карати, щоб не допустити перерозходу алмазного порошку та забезпечити якість процесу полірування. Полірувальник перед цим змочувався спиртом, що сприяло рівномірному розподілу алмазних зерен.

Для отримання високої якості некондиційних кремнієвих структур авторами використувався метод полірування з використанням двооксиду цирконію та двооксиду кремнію, де внаслідок хімічного впливу розчинів лугу, що входить до суспензії, відбувається окислення кремнію та розчинення окислів у луговому середовищі. Внаслідок цього абразивні зерна видаляли поверхневий шар, який має меншу твердість.

Встановлено, що якість поверхні експериментальних пластин при хімічно – механічному поліруванні у великій мірі визначається складом групи рН у суспензії. Оптимальною виявилася суспензія на основі порошоків двооксиду кремнію та цирконію рН = 10–11. При рН ≤ 8 передувала абразивна дія суспензії, що може привести до погіршення якості обробки (поява рисок), а при рН ≥ 11 відбувалося розтравлювання поверхні. Отже величина зерна цирконію обрана кубічної модифікації та не перевищувала долі мікрометрів, а двооксид кремнію використовувався з величиною зерен не більше 0,1 мкм [5].

Після тонкого полірування проводилося промивання пластин, просушка на центрифугі та визначення їх параметрів, що склали: точність кристалографічної орієнтації – 1–2°, діапазон товщин $d = 410\text{--}500$ мкм, допуск за товщиною 1–2 %, не площинність 1–2 мкм, густина дислокацій не вище об'ємної, повна відсутність порушеного шару та механічних напруг. За допомогою мікронного індикатора визначено клиноподібність (непаралельність площин), яка склала 0,5 % d .

Важливу роль при виготовленні сонячних елементів відіграє як підготовка підкладок так і вихідних компонентів.

Створення гомо- та гетеропереходів необхідна та важлива операція при виробництві сонячних елементів, які безпосередньо перетворюють сонячну енергію в електричну. Гомопереходи виготовлялися на підготовлених експериментальних пластинах кремнію дифузійним методом. Дифузія домішок проводилася в установці АДС-6-100 з використанням рідинних джерел домішок: PCl_3 та VBr_3 . Гетеропереходи також можна виготовляти на багатьох напівпровідниках, але при цьому необхідно обов'язково враховувати відповідність кристалічних ґраток та мінімальний вплив поверхневих станів.

Одним з перспективних методів отримання гетеропереходів для сонячних елементів, який використано авторами, являється нанесення ІТО-шару на спеціально підготовлену поверхню некондиційних напівпровідникових пластин кремнію. Внаслідок осадження на поверхні пластини оксиду олова та індію формується бар'єрний шар, створюється висока провідність та просвітлюючі властивості поверхні, знижуються процеси поверхневої рекомбінації, а велика ширина забороненої зони напівпровідника створює «вікно» у гетеропереході.

Отримані плівки не являлися стехіометричними. Оскільки в SnO_2 і In_2O_3 вакансії кисню носять донорний характер, отримані плівки мали високу електропровідність. Автори вважають, що її можна підвищувати також шляхом введення донорних домішок.

Провідність плівки SnO_2 - In_2O_3 визначається станом олова в кристалічній решітці триоксиду індію, тому в даному випадку олово виступає як донор. Встановлено, що при великих концентраціях створюються умови створення комплексів нейтральних молекул (SnO_2), при цьому атоми олова переходять у нейтральні комплекси, концентрація вільних носіїв заряду зменшується, провідність падає. Доведено, що найбільша провідність плівок оксидів олова та індію створюється при мольній концентрації індію до олова 97:3.

Важливу роль при створенні гетеропереходів відіграє температура підкладки. Досить швидко нарощення оксидної плівки олова та індію на поверхні напівпровідникової кремнієвої підкладки спостерігалось при високій температурі ($\geq 550^\circ C$). Однак при цьому зростає послідовний опір структури, що приводить до появи генерованого фотоструму. При низьких температурах ($\leq 360^\circ C$) спостерігаються аморфні утворення і прискорене утворення окремих утворень. Це несприятливо впливає на параметрах сонячних елементів і викликає навіть зменшення напруги холостого ходу.

Вибір оптимальних відношень мольних концентрацій індію та олова і температури кремнієвої підкладки при старенні гетеропереходів дозволили отримати провідність $5 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [6].

Для виготовлення дослідних зразків сонячних елементів були відібрані некондиційні пластини кремнію з наступними параметрами: легуюча домішка (фосфор) – n-шар; питомий опір 3 Ом·см; точність кристалографічної орієнтації 2–4°; діапазон товщин 500–600 мкм; прогин пластин 20мкм; величина порушеного шару 0,5мкм. Контроль параметрів сонячних елементів проводився за величинами $U_{x,x}$ та $I_{k,3}$. Результати проведених досліджень наведені в таблиці 1 [7].

Таблиця 1 – Результати експериментальних досліджень

Базова кремнієва структура	Бар'єро створюючий напівпровідник	Напруга $U_{x,x}$, мВ	Струм $I_{k,3}$, мА
n-n+ (1)	ІТО	400	19,6
n-n+ (2)	ІТО	450	26,3
n-n+ (2)	ІТО	440	25,2
n-n+ (1)	ІТО	390	7,1

Примітки: 1 – робоча поверхня не текстурована; 2 – робоча поверхня текстурована; n – епітаксійний шар; $h = 10\text{мкм}$, $\rho = 4 \text{ Ом}\cdot\text{см}$; n+ – підкладка, $\rho = 0,01\text{Ом}\cdot\text{см}$

Встановлено, що найбільші значення $U_{x,x}$ та $I_{k,z}$ отримані при використанні кремнієвих пластин з текстурованою робочою поверхнею. Це дає підстави використовувати їх для виготовлення сонячних елементів.

Висновки. Аналіз експериментальних даних щодо використання некондиційних матеріалів напівпровідникового виробництва для створення сонячних елементів, як вихідного матеріалу, показав, що всі відходи після виготовлення кремнієвих пластин, епітаксійних та дифузійних структур можуть бути застосовані в подальшому.

Така впевненість авторів основана на тому факті, що доля продукції, яка йшла у відходи після операції полірування, епітаксії та дифузії складала менше 5% на 1000 годних.

Оскільки реальний ККД таких елементів склав 25%, то простота технології, доступність вихідних матеріалів та необхідне обладнання дозволять отримувати більш дешеві сонячні елементи.

Впровадження технології виготовлення дешевих сонячних елементів з некондиційних напівпровідникових структур може суттєво підвищити конкурентоспроможність вітчизняної продукції як на внутрішньому, так і на зовнішніх ринках, скоротити імпорт енергоресурсів і нівелювати політичний тиск на нашу країну з боку експортерів нафти і газу. Крім того, зменшення енергетичної складової собівартості продукції дає змогу Україні стати конкурентоспроможною на зовнішніх ринках..

Бібліографічний перелік

1. Сонячна енергетика України. URL: <http://surl.li/sfqj> (дата звернення: 01.11.2022).
2. Yimai Liang, Na Guo, Linlin Li, Ruiqing Li, Guijuan Ji, Shucui Gan. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 30 March 2015. Vol. 332. P. 32–39. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 32. P. 332–335.
3. Wenjun Wang, Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Xiaolei Liu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai. Hydrothermal synthesis of $C_3N_4/BiOIO_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 442. P. 97–102.
4. Bilal Masood Pirzada, Niyaz A. Mir, Nida Qutub, Owais Mehraj, Suhail Sabir, M. Muneer. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO_2/ZrO_2 nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*. March 2015. Vol. 193. P. 137–145.
5. Ніконова З.А., Небеснюк О.Ю., Ніконова А.О. Контактні системи в електроніці : монографія. Запоріжжя : ЗДІА, 2015. 290 с.
6. Nebesniuk O.Y., Nikonova Z.A., Nikonova A.A., Khrypko S.L. Impact of defects on quality contact systems for photoelectric converters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11. No 5. P. 05020.
7. Ніконова А.О., Ніконова З.А., Небеснюк О.Ю. Конструктивно-технологічні рішення виготовлення енергоефективних фотоперетворювачів. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*. 2021. № 3. С.128–134.

References

1. Solar energy of Ukraine. URL: (<http://surl.li/sfqj>) (access date: 11.01.2022).
2. Yimai Liang, Na Guo, Linlin Li, Ruiqing Li, Guijuan Ji, Shucui Gan. Fabrication of porous 3D flower-like Ag/ZnO heterostructure composites with enhanced photocatalytic performance. *Applied Surface Science*. 30 March 2015. Vol. 332. P. 32–39. *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 32. P. 332–335.
3. Wenjun Wang, Hefeng Cheng, Baibiao Huang, Xiaolei Liu, Xiaoyan Qin, Xiaoyang Zhang, Ying Dai. Hydrothermal synthesis of $C_3N_4/BiOIO_3$ heterostructures with enhanced photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 442. P. 97–102.
4. Bilal Masood Pirzada, Niyaz A. Mir, Nida Qutub, Owais Mehraj, Suhail Sabir, M. Muneer. Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO_2/ZrO_2 nanocomposite heterostructures. *Materials Science and Engineering: B*. March 2015. Vol. 193. P. 137–145.
5. Nikonova Z.A., Nebesniuk O.Y., Nikonova A.A. Contact systems in electronics : monograph. Zaporizhzhia : ZSEA, 2015. 290 p.
6. Nebesniuk O.Y., Nikonova Z.A., Nikonova A.A., Khrypko S.L. Impact of defects on quality contact systems for photoelectric converters. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11. No 5. P. 05020.

7. Nikonova A.A., Nikonova Z.A., Nebesniuk O.Y. Constructive-technological solutions for the production of energy-efficient photoconverters. *Bulletin of Mykhailo Ostrogradsky National University of Kremenchug*. 2021. No. 3. P. 128–134.

Kritskaya Tetyana, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhia National University

Nebesniuk Oksana, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4839-0258

Nikonova Alina, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0002-5714-7543

Nikonova Zoya, Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7944-5974

IMPLEMENTATION OF TECHNOLOGY FOR THE USE OF SUBSTANDARD SEMICONDUCTOR STRUCTURES FOR THE MANUFACTURE OF SOLAR CELLS

Solar energy is one of the most promising and dynamic renewable energy (RES). Each year, the increase in capacities that are commissioned is approximately 40–50%. In total, in the last fifteen years, the proportion of solar electricity in the world energy has exceeded the 5% mark. Improving the technology of production of photovoltaic modules has led to a significant decrease in electricity cost. In more than 30 countries (in particular, Germany, Chile, Australia, Mexico), solar energy has become cheaper than received from traditional sources (oil, gas, coal). Over the past 10 years, investments in solar energy have amounted to about \$ 300 billion. Ukraine takes important steps to expand the use of RES and alternative fuels within its broader strategy to reduce dependence on traditional fossil fuels. The issues of increasing the efficiency of solar energy application are considered. One of the directions is the development of new technologies and the use of cheap material. The technology of creation of photoelectric converters on the basis of inexpensive initial semiconductor materials and creation for them of high-quality contact systems is offered. The technology of production of solar cells with use of ITO-layers is presented. Introduction of the offered technology of production of solar cells can considerably increase competitiveness of domestic production and reduce import of energy resources.

Keywords: solar cells, technology, photoelectric converters, silicon, ITO layer, efficiency

Стаття надійшла до редакції 02.08.2022 р.