

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ НИТЕВИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ

На сегодняшний день высокая стоимость солнечного электричества (0,2- 0,25 долл. /кВт·ч против 0,03–0,05 долл. США за 1 кВт·ч электроэнергии для бытовых нужд) не позволяет широко использовать энергию Солнца в качестве альтернативного источника (доля солнечной энергетики составляет менее 0,1 % от общей мировой энергетики). Основные пути повышения эффективности производства электроэнергии кремниевыми солнечными батареями - это снижение их стоимости и увеличение коэффициента полезного действия (КПД). Повышение КПД может быть достигнуто за счет покрытия поверхности Si-пластин структурно совершенными нитевидными нанокристаллами (ННК), обеспечивающими высокую оптическую эффективность поглощения света.

Целью настоящей работы является разработка метода синтеза массивов ННК Si, пригодных для создания поверхностных светоулавливающих структур солнечных элементов (СЭ) с улучшенными фотовольтаическими характеристиками.

Для достижения целей работы на поверхности полированных монокристаллических пластин Si выращивались конусовидные (острийные) ННК с различными поперечными размерами и конусностью (отношением разности радиусов в основании ННК и у его вершины к длине кристалла). Массивы ННК Si формировались по схеме пар→капля жидкости→кристалл (ПЖК) при температуре в интервале 1000-1050 °С в потоке H_2 с использованием $SiCl_4$ на CZ-пластинах Si (111) с высокой степенью вертикальной ориентации и средней скоростью роста 1-2 мкм/мин (рис. 1). При этом молярное

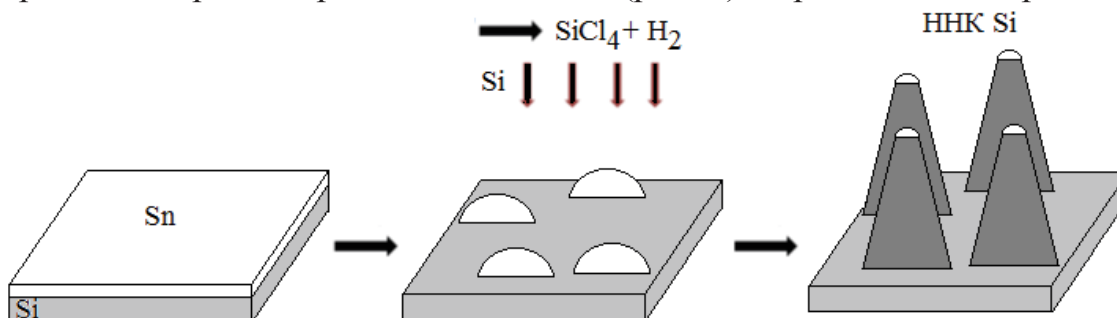


Рис.1. Схема реализации механизма ПЖК-роста ННК

отношение компонентов газовой фазы $n=[MSiCl_4]/[H_2]$ устанавливалось в интервале $0,01 < n < 0,025$, а осаждение Si проводилось до полного израсходования катализатора [1]. В качестве катализатора роста ННК использовалось олово, являющееся изовалентной примесью в Si и не создающее эффективных центров рекомбинации неосновных носителей заряда.

При ПЖК-росте капля Sn образует жидкий сплав с Si при температуре выше температуры эвтектики двухкомпонентного сплава Sn-Si (~ 232 °C). Поскольку в результате химической реакции $SiCl_4(г) + 2H_2(г) = Si(тв) + 4HCl(г)$ атомарный Si продолжает вводиться в каплю, сплав Sn-Si становится пересыщенным, и твердый кремний выпадает в осадок, образуя ННК.

Основной причиной образования конусных ННК является химическое взаимодействие Sn-катализатора с агрессивными компонентами газовой фазы, вследствие чего по мере роста ННК уменьшаются объем капли и радиус кристалла (рис. 2) [2]. На фазовой диаграмме Sn-Si эвтектическая точка близка к чистому металлическому компоненту, растворимость Si в капле мала, а само олово имеет невысокое поверхностное натяжение, что обеспечивает его интенсивное химическое испарение в процессе роста ННК.

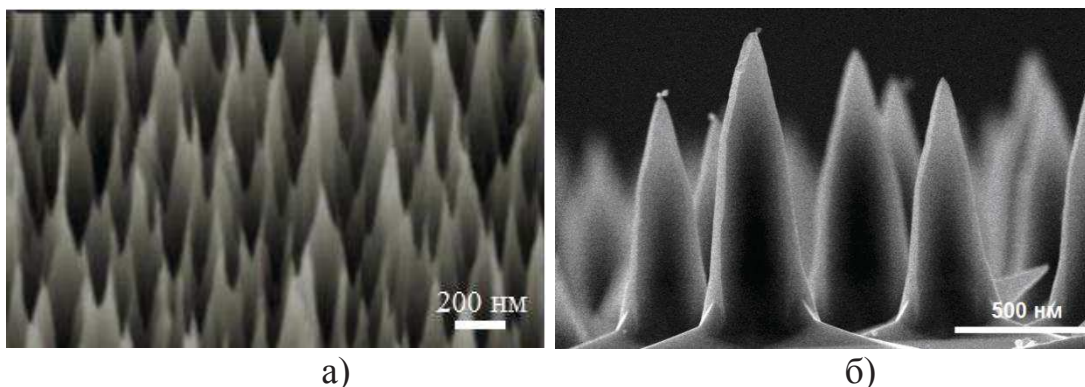


Рис. 2. Массивы острых ННК Si разных диаметров (а, б)

На рис. 3 показана спектральная характеристика отражательной способности полученных массивов ННК Si и стандартных полированных Si-пластин (111). Полученные образцы ННК, имеющие диаметры у основания 650–750 нм (рис. 1 а), в интервале длин волн от 650 до 750 нм имеют показатель менее 0,1%, что является одним из наиболее низких значений данного показателя для известных из литературы образцов аналогичных материалов [10]. При этом установлено, что в видимой области спектра оптическое отражение зависит от размеров ННК: минимальное значение коэффициента отражения R_f (менее 0,1 %) достигается при диаметрах ННК у

основания 650–750 нм и длине $\sim 1,5$ мкм, при диаметрах кристаллов 200-300 нм и менее $R_f \approx 0,4$ %, а при поперечных размерах ННК в интервале 1–10 мкм R_f от размеров ННК практически не зависит. За пределами указанного спектрального диапазона, в частности в области ультрафиолетового излучения ($\lambda=300-400$ нм) и в инфракрасной области спектра, коэффициент отражения несколько увеличивается, но все равно остается менее 2 %. Для сравнения на рис. 2 приведена зависимость R_f от λ для полированной пластины монокристаллического Si. Можно видеть, что у плоской Si-пластины средний показатель отражения составляет ~ 30 %, что более чем в 300 раз превышает таковой для исследуемых образцов острых ННК.

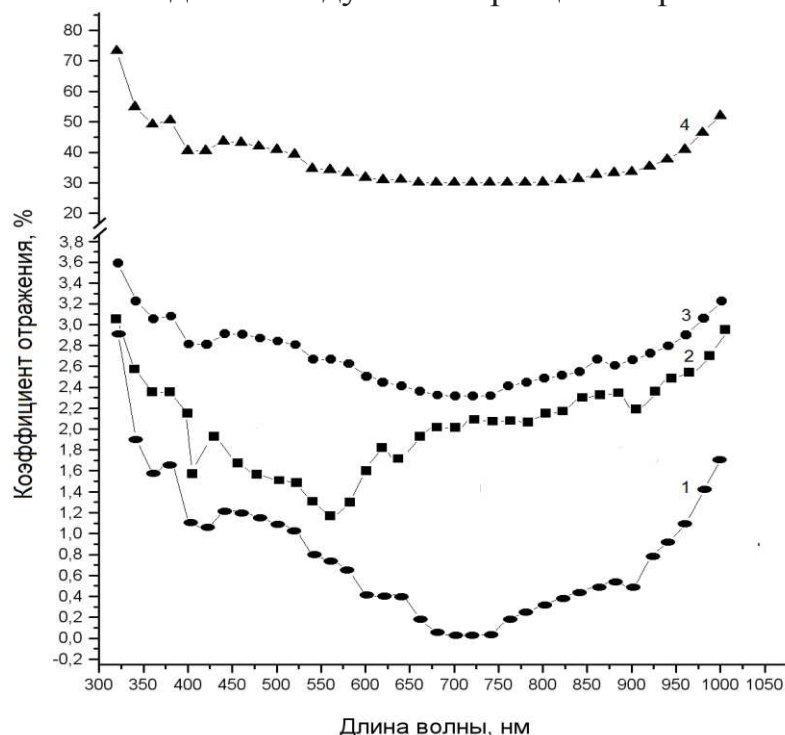


Рис. 3. Спектральная характеристика коэффициента отражения массивов ННК Si (1 - острые ННК с диаметрами 650-750 нм; 2 - острые ННК с диаметрами 200-300 нм, 3 - пирамидальные ННК с поперечным размером ~ 10 мкм, 4 - полированные Si-пластины) для условий нормального падения лучей света

Структура поверхности из острых ННК, очевидно, действует как дополнительная световая ловушка и улучшает поглощение света в широком диапазоне длин волн и углов падения, увеличивая эффективную площадь поверхности захвата световой волны. Кроме того, массивы ННК увеличивают длину пути прохождения рассеянного света. При этом, светоулавливающий слой из острых ННК субмикрометровой толщины имеет градиентный показатель

преломления между показателем преломления Si и показателем преломления воздуха, расположенного над ним сверху, что в совокупности обеспечивает пониженную отражательную способность.

Помимо эффективного оптического поглощения уникальным преимуществом ННК в солнечных батареях является возможность создавать коаксиальные p-n переходы, как показано на рис. 4. Достоинство коаксиального p-n-перехода состоит в том, что благодаря коаксиальной конструкции возможно обеспечить путь транспорта возбужденных фотонами электронов до области пространственного заряда p-n-перехода в Si-микроструктуре значительно меньше оптической глубины поглощения света в кремнии (эффективная длина затухания света в Si составляет ~ 5 мкм). Фотоэлементы солнечных батарей должны быть достаточной толщины, чтобы поглотить весь падающий свет, а, с другой стороны, они должны быть тонкими, чтобы минимизировать рекомбинационные потери на пути транспорта, например, электронов. Видим, что данные взаимоисключающие требования к СЭ легко удовлетворяются в конструкции коаксиального p-n-перехода.

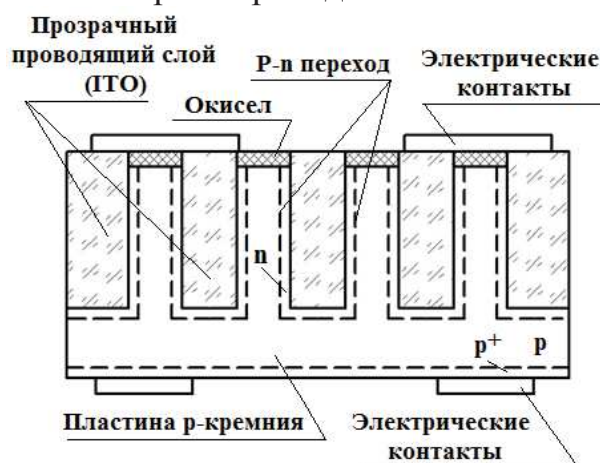


Рис. 4. Структура кремниевого фотопреобразователя, модифицированного ННК

Список литературы:

1. Патент РФ №2653026 Способ выращивания острых нитевидных кристаллов кремния / В.А.Небольсин, А.И.Дунаев, А.Ф.Татаренков, А.С. Самофалова. Зарегистр. в ФИПС 04.05.2018 г.
2. Небольсин В.А., Корнеева А.Н., Сушко Т.И., Щетинин А.А. О механизме роста нитевидных кристаллов пар-жидкость-кристалл // Вестник ВГТУ, 2000. №1-7. С.65-69.