

УДК 621.472; 621.315.592.3

УТОЧНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ МИКРОСТРУКТУРЫ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ ДЛЯ КОМБИНИРОВАННОЙ СОЛНЕЧНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ

Л.И. Кныш, В.А. Габринец

Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара,
пр. Гагарина, 72, Днепропетровск, Украина, 49010,
Ph. +38 056-776-82-05, +38 056-760-90-43, E-mail: lknysh@ukr.net

Заключение совета рецензентов 13.12.12 Заключение совета экспертов 20.12.12 Принято к публикации 28.12.12

Проводится выбор типа высокотемпературных солнечных элементов, которые можно использовать при проектировании комбинированных термофотоэлектрических энергоустановок. Предлагается использовать арсенид-галлиевые широкозонные солнечные элементы с i-гетеропереходом. На основе анализа решения уравнения Шрёдингера определяется толщина переходной i-зоны, а также концентрация носителей в ней.

Ключевые слова: термофотоэлектрическое преобразование, солнечные элементы, арсенид галлия, i-гетеропереход, уравнение Шрёдингера.

REFINEMENT OF MICROSTRUCTURE PARAMETERS OF SOLAR CELLS, BASED ON GALLIUM ARSENIDE FOR COMBINED SOLAR POWER PLANT

L.I. Knysh, V.A. Gabrinets

Oles Honchar Dnipropetrovsk National University
Gagarin avenue, 72, Dnipropetrovsk, Ukraine, 49010,
Ph. +38 056-776-82-05, +38 056-760-90-43, E-mail: lknysh@ukr.net

Referred 13.12.12 Expertise 20.12.12 Accepted 28.12.12

Selection of high-temperature solar cells type for application at design of combined thermophotovoltaic power plants is carried out. The gallium arsenide solar cells with wide-i-heterojunction are proposed to use. Based on the analysis of Schrödinger's equation the authors determine thickness of i-transition zone, and the carrier concentration in it.

Keywords: termophotovoltaic conversion, solar cells, gallium arsenide, i-heterojunction, Schrödinger's equation.

УТОЧНЕННЯ ПАРАМЕТРІВ МІКРОСТРУКТУРИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ АРСЕНІДУ ГАЛІЮ ДЛЯ КОМБІНОВАНОЇ СОНЯЧНОЇ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЇ

Л.І. Кныш, В.О. Габрінець

Дніпропетровський національний університет ім. О.Гончара,
пр. Гагаріна, 72, Дніпропетровськ, Україна, 49010,
Ph. +38 056-776-82-05, +38 056-760-90-43, E-mail: lknysh@ukr.net

Проводиться вибір типу високотемпературних сонячних елементів, які можна використовувати при проектуванні комбінованих термофотоелектричних енергоустановок. Пропонується використовувати арсенід-галієві широкозонні сонячні елементи з i-гетеропереходом. На основі аналізу розв'язку рівняння Шредінгера визначається товщина перехідної i-зони, а також концентрація носіїв в ній.

Ключові слова: термофотоелектричне перетворення, сонячні елементи, арсенід галію, i-гетероперехід, рівняння Шредінгера.



Людмила Ивановна Кныш

Сведения об авторе: Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

Образование: Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара, Днепропетровск, кандидат технических наук

Область научных интересов: солнечные энергетические установки

Публикации: 47

Сведения об авторе: Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара

Образование:

Область научных интересов:

Публикации:

В.А. Габринец

Введение

Одним из путей существенного повышения эффективности солнечных энергетических установок является использование в них комбинированного квазибинарного термофотоэлектрического цикла [1]. В таком цикле в полной мере реализуется принцип максимального извлечения полезной энергии при преобразовании солнечного излучения. Термодинамическая схема комбинированных термофотоэлектрических установок (ТФЭУ) состоит из двух энергетических каналов – электрического и теплового. Солнечное излучение поступает на панель солнечных элементов (СЭ), где происходит преобразование высокоэнергетических фотонов света, связанное с процессом прямой генерации электричества. Фотоны с малой энергией поглощаются в теплоутилизаторе, который конструктивно соединён с солнечной батареей. Тепло, снятое с панели СЭ, поступает для дальнейшего преобразования в паровую машину, снабжённую электрогенератором. Потребитель получает суммарную электроэнергию фотоэлектрического и теплового каналов.

Квантовый механизм преобразования энергии Солнца в ТФЭУ

Дуалистический характер солнечного излучения позволяет трактовать его как фотонный газ (направленный поток фотонов с определённым спектром), причём каждый фотон обладает элементарной порцией энергии $\hbar\omega$, определяемой лишь частотой ω . Попав на поверхность СЭ, фотоны полностью поглощаются, не считая незначительной доли тех фотонов, которые отражаются от поверхности. Поглощение фотона происходит не постепенно по глубине слоя, а сразу, скачком. При этом выделяется вся энергия фотона. Однако сам процесс выделения энергии происходит

по-разному в материальном теле проводника. Избыточная энергия фотона, превышающая ширину запрещённой зоны для данного полупроводника, выделяется в виде тепла, которое ассоциируется с колебаниями кристаллической решётки. Для тех фотонов, чья энергия меньше красной границы фотоэффекта, процесс рождения электрона невозможен, и происходит только тепловой нагрев СЭ. Механизм рождения фотоэлектрона и вакансии противоположного знака – дырки, можно трактовать как наличие электронного газа в полупроводнике. Именно модель электронного газа, как теплоносителя фотоэлектрического цикла, была выбрана для исследования. Спецификой такого газа является непосредственная генерация электричества из потока фотонов, что падает на СЭ. Замыкание внешней цепи $p-n$ -перехода полупроводника создаёт условие для направленного движения электронов и возникновение в цепи электрического тока. При отсутствии нагрузки процессы рекомбинации уравнивают процесс генерации фотоэлектронов, и кристалл проводника остаётся электронейтральным. Тепловые колебания кристаллической решётки, возникшие под действием длинноволновых фотонов, могут быть использованы как полезное тепло в теплоутилизующем паросиловом цикле. Тепловой потенциал таких тепловых колебаний, при определённых конструктивных решениях ТФЭУ, соответствует параметрам паросиловых циклов. Дополнительная энергия, вырабатываемая за счёт сбросного тепла, суммируется с электроэнергией, вырабатываемой непосредственно генерацией фотоэлектронов солнечным светом. Общий КПД преобразования в этом случае оказывается более высоким, чем для фотоэлектрического и теплового способа отдельно.

Таким образом, квантовый механизм преобразования фотонного газа в электронный газ с последующей генерацией электричества и использование потока **фотоэлектрического** тепла позволяет

говорить о реализации концепции предельного КПД солнечных энергоустановок на основе высокотемпературных СЭ.

Выбор типа СЭ для использования в ТФЭУ

Параллельное функционирование теплового и фотоэлектрического каналов предъявляет особые требования к выбору температурного режима энергоустановки. КПД теплоутилизующего цикла существенно зависит от его верхней температуры и возрастает при её увеличении. В тоже время рост верхней температуры ограничен возможностями технологии изготовления СЭ. В этой связи наиболее перспективными для использования в ТФЭУ можно считать высокотемпературные СЭ, изготавливаемые на основе химических элементов III и V групп таблицы Менделеева $A^{III}B^V$. Наилучшие характеристики среди таких элементов имеют соединения на основе арсенида галлия (GaAs). Этот полупроводник имеет хорошие теплофизические характеристики, достаточно большую ширину запрещённой зоны, высокую подвижность электронов, благоприятные особенности зонной структуры, обуславливающие возможность прямых межзонных переходов носителей заряда.

Открытие сотрудниками Физико-технического института им. Иоффе (С.-Петербург) эффекта объёмной ЭДС (или поля Дембера) позволяет применить концентрированное солнечное излучение для фотоэлектрических систем на основе GaAs. Под действием концентрированного теплового потока в таком полупроводнике обнаруживается ряд положительных свойств, среди которых возрастание времени жизни возбудителей электронов, уменьшение омических потерь, увеличение генерации за счёт «объёмного фотоэффекта».

Прогресс в качестве СЭ на основе GaAs непосредственно связан с совершенствованием технологии его изготовления. Первые образцы таких СЭ, выращенные методом Чохральского, уступали в эффективности кремниевым преобразователям, однако были способны работать при значительном нагреве (до 300°C). Причём процесс генерации фотоэлектричества сохраняется вплоть до 250°C . Второе поколение GaAs СЭ – это гетероструктуры, в которых реализована идея широкозонного окна из AlGaAs. Такие СЭ обладают высокой эффективностью (24,6% для 100-кратного концентрированного излучения в условиях космоса и 27,5% для 100-кратного излучения в наземных условиях), технология их изготовления на основе жидкофазной эпитаксии достаточно хорошо апробирована, поэтому их можно считать в качестве базовых для использования в ТФЭУ.

В настоящее время можно говорить о третьем поколении GaAs СЭ, в которых реализована многокаскадная концепция. Создание таких преобразователей проводится с использованием

метода газофазной эпитаксии из паров металлоорганических соединений. Несмотря на явный прогресс в этом направлении, такие элементы на сегодняшний день ещё не могут составить реальную конкуренцию традиционным СЭ на основе AlGaAs/GaAs.

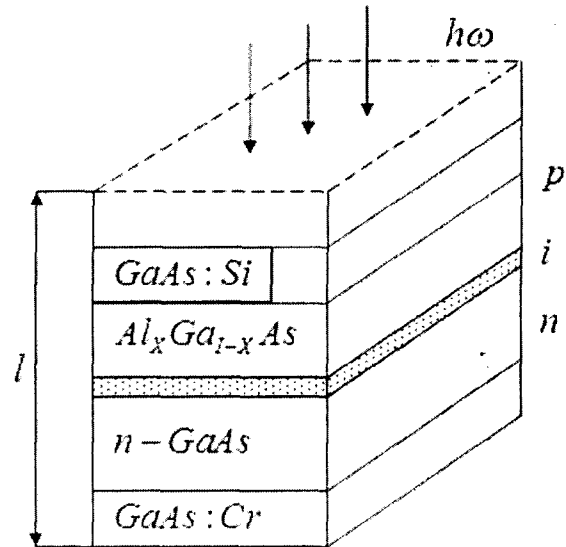


Рис. 1. Микроструктура кристалла СЭ для ТФЭУ
Fig. 1. Microstructure of solar cell for PVT

Особое место среди широкозонных СЭ занимает полупроводник, микроструктура которого предложена в [2]. Её примерная схема приведена на рис. 1. Верхний p -слой GaAs легирован кремнием с концентрацией доноров до $5 \cdot 10^{17} \text{см}^{-3}$. Толщина такого слоя до 100Å . Далее следует широкозонное окно из AlGaAs, толщиной до 500Å . Промежуточный i -слой выполнен из монокристалла GaAs. Далее следует базовый n -слой сравнительно большой толщины, 800Å . Весь кристалл покоится на базовом основании из GaAs с акцепторными примесями их хрома, общей толщиной до $0,3 \text{ мм}$.

Расчёт толщины i -слоя

Особое внимание при создании высокоэффективных СЭ предложенного типа следует уделять устройству i -слоя, который ещё называют энергетической модуляцией или i -гетеропереходом [3].

Сущность модуляции состоит в неравномерном введении в i -слой металлоорганических соединений методом молекулярной эпитаксии при изготовлении кристалла СЭ. Эти присадки подбираются так, чтобы потенциальная картина p - n -перехода была в виде одного или нескольких резких пиков и провалов вблизи уровня Ферми. Тем самым добиваются беспрепятственного движения электроно-

дырочного газа через потенциальный барьер p -перехода. Улучшаются характеристики полупроводника, повышается эффективность поглощения фотонов с генерацией фотоэлектронов, растёт КПД прямого преобразования.

Для создания высокоэффективного полупроводникового элемента необходимо определить толщину i -слоя, выбрать оптимальную молярную долю алюминия в широкозонном окне AlGaAs и некоторые другие параметры.

Геометрические размеры слоев полупроводниковой структуры часто сопоставимы с линейными размерами отдельных атомов её кристаллической решётки. В связи с этим математический аппарат для описания состояния макроскопических пористых тел становится непригодным для изучения микроявлений на уровне квантовой кинетики. Теоретические исследования в данном направлении, как правило, базируются на практическом применении уравнения Шрёдингера, которое в одномерном случае (толщина кристалла много меньше его длины и ширины) имеет вид:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - eF^\pm|x|)\psi(x) = 0, \quad (1)$$

где $\psi(x)$ – волновая функция; $F^\pm|x|$ – вынужденная сила, эквивалентная в данном случае величине электрического поля; E – текущее изменение энергии электрона; e, m – заряд и масса свободного электрона, соответственно; \hbar – постоянная Планка.

Смысл функции $\psi(x)$ состоит в том, что квадрат её модуля эквивалентен вероятности нахождения электрона в заданной точке пространства, характеризуемой энергией E .

Классическое решение уравнения Шрёдингера для простейшего случая – частицы в бесконечно глубокой потенциальной яме, имеет вид [4]:

$$\psi(x) = (A + B)\cos\left[\bar{k}_x|x\right] + i(A - B)\sin\left[\bar{k}_x|x\right], \quad (2)$$

где \bar{k}_x – модуль волнового вектора электрона; A и B – константы интегрирования.

Используя данное решение, а также важнейшие свойства волновой функции $\psi(x)$ и известные формулы для энергии, импульса и волнового вектора \bar{k} свободной частицы массой m и скоростью \bar{v} , получим выражение для энергии электрона в однородном кристалле толщиной L :

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n}{L}\right)^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (3)$$

Полученный дискретный спектр электрона является собственным значением решения уравнения Шрёдингера.

Для определения основных параметров i -слоя применим уравнение Шрёдингера для заданной потенциальной картины p - n -перехода, приведённой на рис. 2 [2].

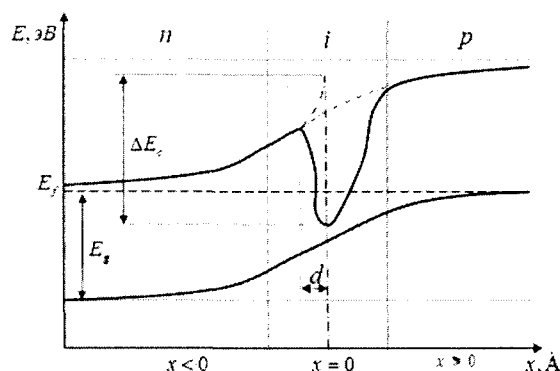


Рис. 2. Зонная диаграмма p - i - n -структуры кристалла c -э на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$
Fig. 1. Band diagram of crystal solar cell p - i - n -structure, based on $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$

Как видно из зонной диаграммы, микрослоистая структура c -э имеет внутренний сверхрезкий гетеропереход, в котором особым образом накапливается объёмный заряд толщиной d . Оказавшись в потенциальной яме, ограниченной величиной d , электроны не могут рассеиваться донорами AlGaAs, благодаря чему возникает высокая подвижность электронного газа.

В работе [5] дана приблизительная оценка толщины объёмного заряда d , которая составляет 200 \AA . В более поздних работах [6] по исследованию подобных полупроводниковых материалов, полученных на основе молекулярных эпитаксиальных технологий, указывалось, что толщина i -слоя может быть значительно меньшей и составлять $2 \dots 4 \text{ \AA}$. Уточнение размеров i -зоны возможно на основе уравнения Шрёдингера (1) со следующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} F^+ &= eE(x) \text{ при } x > 0, \\ F^- &= eE(0) \text{ при } x = 0, \\ F^- &= eE(-x) \text{ при } x < 0. \end{aligned} \quad (4)$$

В [7] с помощью вспомогательной функции $A_i(\xi)$ было получено общее решение задачи (1), (4), которое имеет вид:

$$\begin{aligned} \psi(x) &= \frac{DA_i(-\gamma_+)A_i(-\xi_-)}{A_i(-\beta^2\gamma_+)} \text{ при } x \leq 0, \\ \psi(x) &= DA_i(\xi_+) \text{ при } x > 0, \end{aligned}$$

где $\xi_{\pm} = A_{\pm} (x \mp \frac{eE}{F^{\pm}})$, $A_{\pm} = \left(\frac{2meF^{\pm}}{\hbar^2} \right)^{1/3}$, $\gamma_{\pm} = \frac{A_{\pm} E}{F^{\pm}}$,

$\beta = \left(\frac{F^+}{F^-} \right)^{1/3}$, где D – константа нормализации,

$E(x)$ – текущее изменение электрического поля, приведённое к заряду одного электрона.

Соотношение, связывающее вспомогательную функцию A_i с β и γ_{\pm} таково:

$$\beta A_i'(-\gamma_+) A_i(-\gamma_+ \beta^2) + A_i'(-\gamma_-) A_i(-\gamma_- \beta^2) = 0.$$

Собственные значения энергий j -го состояния электрона получены в таком виде:

$$E_j = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{1/3} (eF^+)^{2/3} \gamma_+^j, \quad (5)$$

Как видно, формула (5) отличается от известного выражения (3) лишь степенными коэффициентами и множителем – термом γ_+^j . В работе [7] приведены величины двух первых термов, которые имеют вид квадратичных полиномов от β :

$$\gamma_+^1(\beta) = 2,338 - 1,506\beta + 0,188\beta^2,$$

$$\gamma_+^2(\beta) = 4,088 - 1,163\beta - 0,585\beta^2.$$

Комплексе β , содержащий величину концентрации в i -слое n_i , величину модуляции ΔE_C , диэлектрическую проницаемость i -слоя ϵ_i , имеет

следующий вид: $\beta = \left(\frac{e n_i d}{\epsilon_i \Delta E_C} \right)^{1/3}$.

Опуская промежуточные результаты, перейдём к явному виду выражения для собственных значений энергии j -го состояния электрона:

$$E_j = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{1/3} \left(\frac{e^2 n_i}{\epsilon_i (1 + \beta^3)} \right)^{2/3} \gamma_+^j.$$

Принимая во внимание, что соотношение уровней $\frac{E(0)}{E(d)} = (1 + \beta^3)^{2/3} \frac{\gamma_+^j(0)}{\gamma_+^j(\beta)}$ при $\beta = 1$ численно равно 3,64 и проведя необходимые преобразования, получим оптимальную концентрацию носителей в i -слое:

$$n_i < \frac{1}{2\pi^3} \left(\frac{me^2}{\epsilon_i \hbar^2 (1 + \beta^3)} \right)^2 (\gamma_+^2(\beta) - \gamma_+^1(\beta)).$$

Величина d является композицией многих факторов. Наиболее существенным из них является концентрация носителей n_i . Построив зависимость максимальной концентрации носителей от толщины зарядного слоя d (рис. 3), можно графически определить оптимальную величину d , которая лежит в пределах 12...25Å.

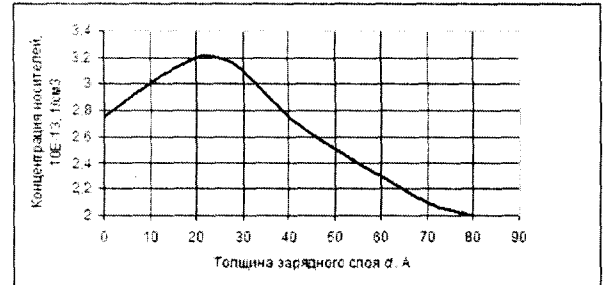


Рис. 3. Концентрация носителей в i -зоне в зависимости от толщины зарядного слоя

Fig. 3. Carrier concentration in i -zone depending on thickness of charging layer

Свыше 25Å делать такой слой нецелесообразно, так как существенно снижается концентрация носителей, максимально достигающая значения $(3...3,2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Общая толщина i -слоя не должна превышать 50Å. При этом оптимальная величина молярной доли алюминия составляет 0,39-0,4.

Выводы

В ходе работы была предложена примерная микроструктура p - i - n -переходного СЭ на основе GaAs с обеднённым промежуточным слоем, которая может быть использована в комбинированных ТФЭУ. Исследование базировалось на обобщении известных теоретических и экспериментальных подходов к определению основных квантово-механических характеристик подобных полупроводниковых преобразователей. На основе анализа решения уравнения Шрёдингера были выбраны точные геометрические параметры i -слоя, а также определена концентрация носителей в нём.

Список литературы

1. Васильев В.А., Тарнижевский Б.В. Расчётные технико-экономические характеристики солнечных комбинированных фототермодинамических энергоустановок // Известия РАН. Энергетика. – 2005. – №3. – С.148-156.
2. Журкин Б.Г. Квантовый эффект Холла в гетероструктурах GaAs // Препринт АН СССР. М., –1985. –С. 3243.
3. Кренэнелл А., Уонг К. Поверхность Ферми. –М.: Атомиздат, 1981. –350 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. –М., Физматлит, 2004. –800 стр.

5. Искандеров А., Бустанов Х.Х. и др. Фоточувствительные структуры и солнечные элементы на основе арсенида галлия. –Ташкент: Фан, 1986. –144 с.

6. Fernandez J., Lazzoni M. Electron distribution in pseudomorphic $Al_{0.3}Ga_{0.7}As$ δ -doped heterostructures //

Journal of Applied Physics. – 1993. Vol.74. №2. - P.1161-1165.

7. Стрелков П.Г. Физика твёрдого тела и термодинамика. Новосибирск: Наука, 1971. –238 стр.

