

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Солнечная фотовольтаика: современное состояние
и тенденции развитияВ.А. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров,
А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский

Представлен обзор основных аспектов современной солнечной фотовольтаики от недавно разработанных и уже внедрённых на рынок солнечных элементов первого поколения до перспективных элементов, пока ещё не вышедших на уровень промышленного производства, а также материалов, на основе которых, возможно, удастся построить солнечные батареи будущего. Акцент в обзоре сделан на физические принципы работы различных солнечных элементов, которые, в соответствии с предложенной классификацией, разделены на несколько групп. Для полноты картины также представлены технологические аспекты и экономический анализ солнечной фотовольтаики. Отдельная глава посвящена структурам, которые ранее не освещались в обзорах по солнечной фотовольтаике, хотя они являются неотъемлемой частью солнечных элементов, — просветляющим покрытиями и светоулавливающими структурами.

Ключевые слова: солнечная энергетика, фотовольтаика, солнечные элементы трёх поколений, органические и неорганические солнечные батареи, коммерческая фотовольтаика, перовскиты, светоулавливающие структуры

PACS numbers: 42.25.Bs, 42.79.Wc, **61.46.** – w, 71.20.Nr, 71.20.Rv, **72.40.** + w,
72.80.Cw, 84.60.Jt

DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037703

Содержание

1. Введение (802).
1.1. Солнечные элементы трёх поколений. 1.2. Классификация солнечных элементов по принципу действия.
2. Основные характеристики солнечных элементов (806).
3. Современные тенденции в кремниевой солнечной фотовольтаике (807).

В.А. Миличко, А.С. Шалин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов. Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский просп. 49, 197101 Санкт-Петербург, Российская Федерация
Тел. (931) 356-91-41. E-mail: ariesval@mail.ru
И.С. Мухин. Санкт-Петербургский национальный исследовательский академический университет Российской академии наук (Академический университет), ул. Хлопина 8/3 лит. А, 194021 Санкт-Петербург, Российская Федерация;
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский просп. 49, 197101 Санкт-Петербург, Российская Федерация
К.Р. Симовский. Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Кронверкский просп. 49, 197101 Санкт-Петербург, Российская Федерация;
Aalto University, Department of Radio Science and Engineering, Otakaari 5A, Espoo, Finland
Тел. (358) 504-20-58-56. E-mail: konstantin.simovski@aalto.fi

Статья поступила 27 января 2016 г.

- 3.1. Солнечные элементы на основе монокристаллического и поликристаллического кремния. 3.2. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния.
4. **Коммерческие солнечные элементы второго поколения на основе многокомпонентных полупроводников (814).**
4.1. Солнечные элементы на основе соединения CdTe. 4.2. Солнечные элементы на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений Cu(In,Ga)(Se, S)₂ и Cu₂ZnSn(S,Se)₄.
5. **Неорганические солнечные элементы третьего поколения (816).**
5.1. Многопереходные солнечные элементы. 5.2. Солнечные батареи с параллельным разделением спектра.
6. **Солнечные элементы третьего поколения экситонного типа (818).**
6.1. Общие черты экситонных солнечных элементов. 6.2. Основные принципы устройства солнечных элементов с объёмным гетеропереходом. 6.3. Особенности транспорта заряда в солнечных элементах с объёмным гетеропереходом. 6.4. Основные стратегии развития солнечных элементов с объёмным гетеропереходом. 6.5. Элементы Гретцеля. 6.6. Общие перспективы экситонных солнечных элементов.
7. **Солнечные элементы на основе металлоорганических материалов (825).**
7.1. Металлоорганический перовскит в элементах Гретцеля. 7.2. Кристаллические особенности и структура запрещённой зоны металлоорганических перовскитов. 7.3. Эволюция архитектуры солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов. 7.4. Принцип работы солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов. 7.5. Металлоорганические каркасы (координационные полимеры). 7.6. Перспективы солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов и металлоорганических координационных полимеров.

8. Оптические системы, являющиеся конструктивной частью солнечных элементов (832).

8.1. Просветляющие покрытия. 8.2. Светоулавливающие текстуры и дифракционные решётки. 8.3. Светоулавливающие структуры вне предела Яблоновича.

9. Заключение (847).

Список литературы (849).

1. Введение

Преобразование солнечной энергии в электричество возможно различными путями. В данном обзоре мы проанализируем так называемое фотоэлектрическое (иначе, фотовольтаическое) преобразование света в электрический ток. Общеизвестно, что в 1839 г. французский физик А.-Э. Беккерель (отец первооткрывателя радиоактивности) обнаружил возникновение электрического тока в освещённом электролите. Через 44 года американский инженер Ч. Фриттс создал первый фотоэлектрический солнечный элемент (СЭ) на основе селена с субмикрометровым покрытием из золота. Им был достигнут КПД = 1 % преобразования энергии поглощённого света в электроэнергию, который держался более полувека. Поэтому 1883 год принято считать началом эры солнечной энергетики.

Однако сделать фотоэлектрический СЭ практически полезным источником электроэнергии без понимания происходящих процессов на уровне количественной теории было бы невозможно. Поэтому следует отметить роль физиков, исследовавших фотоэффект на рубеже XIX – XX вв., в первую очередь А. Столетова, сформулировавшего эмпирический закон, связавший фототок со световым потоком [1]. Но по-настоящему дорогу развитию солнечной фотоэлектрической энергетики открыл А. Эйнштейн, заложивший основы общей теории фотоэффекта [2] (именно за эту теорию он получил в 1921 г. Нобелевскую премию по физике). В работах Эйнштейна было достигнуто понимание фотоэффекта на уровне, достаточном для целенаправленного создания эффективных фотоэлектрических СЭ, и, в конечном счёте, для появления солнечной фотоэнергетики, иначе — солнечной фотовольтаики (solar photovoltaics).

Для современной цивилизации возобновляемые источники энергии жизненно необходимы. Углеродные источники энергии (газ, нефть, уголь, составляющие пока 87 % от всей мировой энергетики) имеют огромные, но всё же ограниченные запасы носителей, которые к тому же распределены на Земле весьма неравномерно. Атомные электростанции (4 % рынка мировой энергии) и водные генераторы (7 %) имеют жёсткую привязку к месту и плотности населения. Кроме того, они подразумевают протяжённые, громоздкие и недостаточно безопасные линии электропередач. В то же время электроэнергия, получаемая от Солнца, может производиться непосредственно в домах потребителей, причём в силу технологического развития это становится с каждым годом всё доступнее. Неудивительно, что солнечной фотовольтаике посвящён огромный пласт исследований. Современное состояние этой отрасли науки отражено не только в статьях, но и в научных книгах, среди которых в начале XXI в. полнотой и актуальностью выделялись [3–5].

Не отстаёт от науки и энергетика. Начиная с 2000 г. мощность солнечных электростанций в мире удваива-

ется каждые три года [6]. Лидерство в производстве солнечных батарей — панелей, состоящих из параллельно или последовательно соединённых фотоэлектрических СЭ, в конце XX в. захватил Китай. Эта отрасль энергетики так или иначе существует и в других технологически развитых странах. С другой стороны, Россия, хотя и является технологически развитой страной, пока находится в стороне, несмотря на то что, например, разработки каскадных (многопереходных) СЭ в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН [6] представляют очевидный интерес для космической промышленности (см. раздел 5).

Отсутствие отечественного спроса на разработки в области солнечной фотовольтаики с неизбежностью отражается на финансировании данной области науки в России, а значит, и на объёме исследований и научной литературы. Не в этом ли причина того, что кроме столь короткого обзора, как [6], написанного более 10 лет назад, иного в литературе нам найти не удалось? Ещё более ранние работы, изданные в СССР [7–10], не отражают современного развития солнечной энергетики. Хотя физика современных тонкоплёночных СЭ разобрана в недавней книге отечественных авторов [11] довольно подробно, сама книга посвящена только одному аспекту солнечной фотовольтаики и на широту охвата этой области знаний не претендует.

Впрочем, и в международной литературе в последние годы, несмотря на очевидный научный и промышленный прогресс в этой области, наблюдается дефицит книг, подобных (для своего времени) работам [3, 4], т.е. книг справочного характера, охватывающих последние достижения в солнечной фотовольтаике (а не только по фотоэлектрическим материалам, как [5]). Равным образом и все доступные нам обзорные статьи на английском языке, вышедшие после 2011 г., являются довольно узкоспециальными, как, например, [12–15]. В связи с этим целью данного обзора является как можно более широко охватить физические, технологические и системные аспекты современной солнечной фотовольтаики.

1.1. Солнечные элементы трёх поколений

Развитие солнечной энергетики идёт по пути увеличения КПД СЭ, параллельно решая такие задачи, как снижение их стоимости, увеличение срока службы и стабильности работы при изменяющихся внешних условиях (влажность, облачность, перепады температур). Исторически первыми фотоэлектрическими СЭ (в дальнейшем просто СЭ) с эффективностью, много большей 1 % (а именно, 6 %), стали элементы на основе кристаллического кремния (с-Si) [16]. Эти элементы (наравне с СЭ на основе германия) принято считать элементами первого поколения, которые на данный момент составляют 90 % всего рынка производства коммерческих СЭ и обладают в среднем КПД около 20 % [5]. Такие элементы имеют ряд недостатков: высокая стоимость производства, токсичность процесса изготовления, большое количество токсичных отходов и др. [3–5].

Попытки избавиться от этих недостатков привели к созданию альтернативных СЭ, в том числе тонкоплёночных [15, 17], которые мы сегодня называем элементами второго поколения. Такие СЭ изготавливаются из аморфного (a-Si), микрокристаллического (μc-Si) или поликристаллического (multi-cSi) кремния, многокомпонентных полупроводников группы A_3B_5 (GaP, InP, GaAs)

и A_2B_6 (CdTe), а также многокомпонентных полупроводников типа CIS ($CuInS_2$) [18], CIGS ($Cu(In,Ga)(Se,S)_2$) [19] и CZTS ($Cu_2ZnSn(S,Se)_4$) [20]. СЭ второго поколения устранили ряд проблем, присущих СЭ первого поколения. Для их изготовления требуется меньше сырья, их производство проще, чем в случае СЭ на основе кристаллического кремния, и потребляется меньше энергии. Многие солнечные батареи на основе таких СЭ являются гибкими или пластичными тонкими плёнками и могут размещаться на неплоских поверхностях. Эти достоинства привели к бурному развитию СЭ второго поколения как на основе кремния, так и на основе многокомпонентных полупроводников.

Лидерами по производству и установке батарей СЭ второго поколения на основе аморфного и микрокристаллического кремния (с КПД порядка 7–10 %) являются компании Xunlight Corp. (США) и Anwell Technologies (Гонконг). Лидерами по производству и установке батарей СЭ второго поколения на основе многокомпонентных полупроводников (с КПД более 15 %) являются компании First Solar и General Electric (обе — США). Средняя рыночная цена 1 кВт электричества, производимого батареями СЭ второго поколения, составляет 0,6–0,9 долл. США (см. например, https://en.wikipedia.org/wiki/Cadmium_telluride_photovoltaics). Это уже достаточно разумная цена, представляющая интерес для мирового рынка.

Однако переход к СЭ второго поколения оказался не совсем удачным. Коммерческие СЭ второго поколения со средним КПД в 15 % начиная с 1980-х годов заняли всего 10 % рынка, и серьёзного роста в настоящее время не происходит. Причин этой относительной неудачи много: здесь и высокая токсичность производства многокомпонентных полупроводников и ряда исходных материалов (см. раздел 4.2), и зависимость работы от условий окружающей среды (необходимость очистки от снега и загрязнений, снижение выходной мощности при освещении рассеянным светом), и нестабильность СЭ на основе аморфного кремния, и, наконец, отсутствие ясности в вопросе о том, на какие именно материалы надо ориентироваться крупным инвесторам.

Для высокоэффективных и достаточно дорогих СЭ на основе многокомпонентных полупроводников этот выбор неочевиден ввиду зависимости цены и объёмов производства от уровня добычи сырья. Уровень добычи исходных материалов в мире непредсказуем — производство СЭ второго поколения пока не является достаточно широкомасштабным, чтобы стимулировать саму эту добычу. В итоге СЭ второго поколения пока не совершили переворота в солнечной энергетике. Однако, как будет показано далее, индустриальные перспективы у СЭ второго поколения имеются.

Следующим этапом совершенствования солнечной фотовольтаики стало создание органических СЭ — элементов третьего поколения. При создании таких элементов стараются решить уже известные проблемы: снизить токсичность производства и отходов, себестоимость, материальные и энергетические затраты, увеличить скорость изготовления и упростить этот процесс, а также достичь максимальной стабильности работы солнечной батареи в различных погодных условиях.

СЭ третьего поколения — это довольно широкий класс элементов на основе проводящих полимеров, в том числе органических, СЭ на основе пигментов (орга-

нических красителей) и органо-неорганических полупроводников, а также квантовых точек, СЭ на горячих электронах и, наконец, СЭ с разделением солнечного спектра. К последним относятся так называемые каскадные, или многопереходные, СЭ, в которых фотоэлектрический материал образован многослойной структурой с общей толщиной 1–5 мкм, содержащей несколько (на практике от 2 до 4) полупроводниковых переходов. Такая структура есть не что иное, как последовательное соединение оптически тонких СЭ, каждый из которых оптимизирован для своего сравнительно узкого спектрального поддиапазона солнечного излучения. Именно для таких СЭ получены рекордные значения КПД 45–46 % (см., например, [21]). Эти элементы создаются из наиболее высококачественных материалов. Стоимость их изготовления очень высока, поэтому они применяются в основном для электропитания космических аппаратов и не могут конкурировать с другими СЭ при использовании в гражданских, и тем более в бытовых, целях.

СЭ с так называемым параллельным разделением солнечного спектра состоят из нескольких узкополосных СЭ (subcells), не интегрированных в общую многослойную структуру, а разнесённых в плоскости, но с общими для всех ячеек токосъёмными шинами. Такие СЭ существенно дешевле, чем слоистые многопереходные СЭ, однако приближаются к ним по эффективности (рекордное значение КПД для них составляет 43 % [22]). Тем не менее для необходимого качества разделения солнечного света на спектральные поддиапазоны такие СЭ требуют применения специальной оптики — фазовых голограмм. Дешёвые оптические приборы с дисперсией — призмы или обычные периодические фазовые дифракционные решётки — обладают недостаточно высокой дисперсией и существенными потерями на отражение и рассеяние. Поэтому без фазовых голограмм, особенно дорогих из-за требуемой большой площади, обойтись пока не удаётся. В итоге стоимость такой солнечной батареи вместе с оптикой оценивается ненамного ниже, чем батареи многопереходных СЭ без оптики [23].

Что касается СЭ на основе квантовых точек, проводящих полимеров, красителей, органо-неорганических полупроводников и СЭ на горячих электронах, то такие элементы третьего поколения пока не могут потеснить на рынке своих предшественников ввиду недостаточной эффективности и срока службы и/или недостаточной стабильности работы в реальных условиях окружающей среды (см. раздел 6.6). Однако развитие СЭ третьего поколения продолжается с неослабевающей интенсивностью, находятся новые технические решения, появляются новые материалы, пока ещё не освоенные промышленностью, но чрезвычайно перспективные. Это находит отражение в научной литературе (см., например, [24]). Таким образом, потенциал СЭ третьего поколения далеко не исчерпан.

Все СЭ, за исключением только что обсуждённых СЭ с разделением спектра, имеют фундаментальное ограничение для КПД, которое для земных условий составляет величину порядка 30 %. Это так называемый предел Шокли–Квайссера [3–5, 9, 10, 17], возникающий из-за большого диапазона частот солнечного света. Вследствие этого значительная часть фотонов солнечного света имеет энергию, большую, чем требуется для образования свободных носителей заряда в данном фото-

электрическом материале, и эта избыточная энергия превращается в кинетическую энергию носителей. Так как материал обладает конечной проводимостью, эта энергия переходит в тепло. Преодоление барьера 30 % для КПД СЭ возможно, как ясно из вышесказанного, за счёт разбиения солнечного спектра на поддиапазоны (последовательного или параллельного).

Другим путём преодоления этого предела является использование нелинейных процессов, которые могли бы предотвратить диссипацию кинетической энергии носителей заряда, индуцированных высокочастотными фотонами. Наиболее перспективной из известных идей в этой области нам представляется предложение использовать диэлектрики с сильной корреляцией, т.е. среды, в которых носители заряда являются фермионами и могут двигаться, оставаясь связанными. Среди таких диэлектриков известны так называемые среды Мотта (см., например, [25]). При поглощении такой средой одного фотона с частотой, существенно большей ширины запрещённой зоны, генерируется не одна электронно-дырочная пара, а две или более, потому что первая пара движущихся зарядов индуцирует другую. При этом первая пара движущихся зарядов избавляется от излишней кинетической энергии (достаточной для возбуждения фононов), и диссипация оказывается гораздо ниже, чем в полупроводнике. Наложение микрометрового слоя среды Мотта (например, диоксида ванадия) в качестве поглотителя фотонов на кристаллический кремний позволит, согласно теории, разработанной в [26], такому однопереходному СЭ превзойти предел Шокли–Квайссера примерно вдвое.

Разумеется, идея, высказанная авторами [26], — не единственная в своём роде. СЭ на горячих электронах, рассмотренные в разделе 9 нашего обзора, также, в принципе, позволяют преодолеть 30%-ный барьер Шокли–Квайссера для однопереходных СЭ. В литературе можно найти и другие идеи, как это сделать. Таким образом, в развитии солнечной фотовольтаики можно ожидать нового витка — **появления СЭ четвёртого поколения, без разделения спектра, но с эффективностью, столь же высокой, как у многопереходных СЭ.**

1.2. Классификация солнечных элементов по принципу действия

По методу преобразования энергии солнечного излучения в электрическую СЭ можно разделить на четыре типа: диодный, фотоэлектрохимический, экситонный и термофотовольтаический [3–9, 10, 27]. СЭ диодного типа, которым будет посвящена основная часть нашего обзора, создаются на основе обширного класса материалов: полупроводники (Si, Ge), многокомпонентные полупроводниковые соединения A_3B_5 и A_2B_6 , а также органические материалы, в которых фотоэффект подобен фотоэффекту в полупроводниках. В данном типе СЭ разделение зарядов, созданных внешним освещением, происходит на границе раздела двух сред с p- и n-типом проводимости.

В зависимости от толщины активной области, СЭ диодного типа подразделяются на системы на основе объёмных кристаллических подложек (таких как Si, Ge, GaAs) и на основе тонких плёнок различной структуры (кристаллической, микрокристаллической, аморфной). СЭ на основе объёмных кристаллических материалов обладают относительно высоким КПД и характери-

зуются стабильной работой, но при этом отличаются большой стоимостью производства. СЭ на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений A_3B_5 и A_2B_6 обладают высокими КПД и характеризуются высокой стабильностью параметров и устойчивостью к воздействию окружающей среды, однако являются наиболее дорогостоящими и требовательными с точки зрения технологии. СЭ на основе тонких плёнок с высоким коэффициентом поглощения (a-Si:H, CIGS, CdTe) характеризуются более низким КПД и относительно меньшей стабильностью параметров. Однако в процессе их производства расходуется значительно меньше сырья, и соответственно существенно снижается стоимость [3–5, 9].

СЭ фотоэлектрохимического типа, например, так называемые элементы Гретцеля, которым посвящён раздел 6 данного обзора, полупроводникового p–n-перехода не имеют. Как правило (см., например, [3, 4]), СЭ Гретцеля включают микрометровый слой широкозонного пористого или структурированного полупроводника с развитой поверхностью (обычно диоксид титана), нанесённый на стекло, покрытое прозрачным для солнечного света проводящим слоем субмикрометровой толщины, играющим роль анода. С обратной стороны поверхность TiO_2 , включая внутренние поверхности пор, покрывается тончайшим слоем красителя (обычно это мономолекулярный слой). Краситель (как правило, природный пигмент) обладает фотоэффектом, но, в отличие от полупроводника, не может поддерживать фототок. Свет, поглощаемый молекулами пигмента, индуцирует экситоны, которые быстро диссоциируют, причём фотоэлектроны туннелируют в TiO_2 и диффундируют через этот хорошо проводящий материал к металлу, покрывающему стеклянную подложку. Катод со стороны пигмента формируется из субмикрометрового слоя платины, отделённого от пигмента электролитом. Электролит обеспечивает транспорт электронов от платинового катода к пигменту, восполняя недостаток образовавшихся в красителе отрицательных зарядов и замыкая электрическую цепь. Слой полупроводникового материала (TiO_2) в таких СЭ используется только для транспорта носителей, генерируемых в фотоэлектрическом слое.

Альтернативной конструкцией СЭ является структура, состоящая из слоя органического полимера (донора), поверх которого нанесён слой прозрачного для солнечного света материала с электронным типом проводимости (акцептора). В фотоэлектрическом слое под действием солнечного излучения генерируются экситоны, разделение которых на свободные электроны и дырки, создающие фототок, происходит при достижении экситонами границы донорного слоя и электронного акцептора [3, 4, 17]. СЭ такого рода в литературе называют экситонными.

Помимо органических СЭ на плоских гетеропереходах, существуют (и являются более эффективными) СЭ на объёмных гетеропереходах и СЭ на металлоорганических перовскитах, которые рассмотрены в разделах 6 и 7 данного обзора. Обычно в литературе к экситонным СЭ относят такие структуры, в которых экситоны существуют достаточно долго и проходят значительный путь до их диссоциации на два свободных заряда. По нашему мнению, элементы Гретцеля также следует относить к экситонным СЭ в силу двух причин. Во-первых, фото-

эффект в красителях приводит к рождению экситонов, во-вторых, СЭ Гретцеля, как и другие экситонные СЭ, являются тонкоплёночными.

Рассмотрим вкратце термофотовольтаические (ТФВ) преобразователи применительно к их использованию в солнечной фотовольтаике. Принцип действия любого ТФВ-прибора основан на преобразовании энергии инфракрасного (ИК) излучения разогретого тела с высокой светимостью, называемого тепловым эмиттером, в электрическую с помощью узкополосного полупроводникового фотоэлемента. Это преобразование возможно только при отсутствии контакта фотоэлемента с тепловым эмиттером по двум причинам. Во-первых, высокие температуры приводят к появлению в диоде темнового тока, направленного противоположно фототоку. Во-вторых, генерация фононов (ввиду фоновой теплопроводности полупроводника) приводит к резкому снижению его спектральной чувствительности [27]. Поэтому конструктивно ТФВ-преобразователь представляет собой полость (TPV cavity [27]). Её боковые стенки выполнены из теплоизолирующих материалов, а верхняя и нижняя стенки представляют собой соответственно эмиттер и фотоэлемент, оптимизированный для конверсии в фототок некоторой узкой полосы солнечного спектра, лежащей в ближнем или среднем ИК-диапазоне.

Применительно к солнечной энергетике ТФВ-преобразователи используются в двух видах. Первый вид достаточно хорошо представлен в научной литературе, хотя, по нашим данным, так и не был внедрён в промышленность. Это низкотемпературный ТФВ-преобразователь, дополняющий тонкий СЭ диодного типа. Такой СЭ, имеющий толщину вместе с подложкой не более нескольких микрон и выполненный из германия (материала, в котором темновой ток диода остаётся малым при температурах до 500 °С), является верхней стенкой ТФВ-полости. Нижней стенкой служит ИК-фотоэлемент, покрытый слоистой диэлектрической структурой, играющей роль оптического фильтра. Фотоэлектрический слой выполняется обычно из антимонида индия или антимонида галлия — материалов, у которых ширина запрещённой зоны соответствует средней ИК-области спектра [27].

При освещении СЭ концентрированным солнечным светом весь объём элемента (т.е. верхняя стенка ТФВ-полости) нагревается до температуры порядка 400–500 °С, достаточной для создания внутри ТФВ-полости ИК-излучения в указанном диапазоне. В соответствии с законом Вина, большая часть спектра излучения сконцентрирована в длинноволновой (ДВ) части среднего ИК-диапазона, где фотоэлектрическая конверсия невозможна (точнее, возможна, но только в фотодиодах на основе некоторых соединений свинца при условии криогенного охлаждения [27]). К фотоэлементу из антимонида индия или галлия эта часть спектра не пропускается оптическим фильтром.

Другая часть спектра излучения, которое нагретый СЭ создаёт в ТФВ-полости, лежит выше частоты запрещённой зоны нижнего элемента. Для этой области частот оптический фильтр играет роль просветляющего покрытия. Поскольку лишь небольшая часть теплового излучения СЭ может конвертироваться в фототок ИК-фотоэлемента и поскольку КПД этой конверсии далёк от 100 %, прирост электрической мощности за счёт добавления ТФВ-системы к верхнему СЭ оказывается невелик.

Основным достоинством такого тандема является радиационное охлаждение СЭ [4, 27].

Отдельное направление в литературе формируют высокотемпературные ТФВ-преобразователи, работающие за счёт солнечного излучения и называемые солнечными ТФВ-системами (solar TPV systems) [27]. В таких системах верхнюю стенку ТФВ-полости образует не СЭ, а специально разработанный эмиттер, освещаемый концентрированным солнечным светом. Энергия света почти полностью расходуется на нагрев эмиттера, причём достигаются температуры выше 1000 °С, так как свойства верхней, освещаемой Солнцем, стороны эмиттера близки к свойствам чёрного тела во всём спектральном диапазоне солнечного света.

Нижнюю стенку полости по-прежнему образует узкополосный ИК-фотодиод. Однако верхняя стенка полости, т.е. нижняя сторона эмиттера, делается специальным образом наноструктурированной. Поэтому она испускает, помимо обычного — широкополосного и некогерентного — теплового излучения, ещё и узкополосное тепловое излучение в ближнем ИК-диапазоне. Это оказывается возможным ввиду высокой температуры во всём объёме эмиттера и частотной избирательности его нижней (структурированной) поверхности. Последняя достигается путём размещения на этой поверхности либо ИК-наноантенн, либо ИК-метаматериалов [27–29].

Резонансное тепловое излучение в ближнем ИК-диапазоне конвертируется в фототок с высокой эффективностью. Остальное широкополосное тепловое излучение отражается оптическим фильтром обратно на эмиттер. Поскольку эта часть энергии в идеальном случае не пропадает, а служит для поддержания высокой температуры эмиттера, такие преобразователи могут иметь КПД порядка 40 % [27] и даже выше [28]. Однако наилучший результат, достигнутый на практике, пока что равен 3,2 % [29]. Такой отрыв эксперимента от теории связан, в первую очередь, с тем, что эмиттер в эксперименте [29] является плоским слоем и поэтому испускает ничем не удерживаемое тепловое излучение со своей верхней стороны. Это излучение приводит к радиационному охлаждению эмиттера до температуры примерно 1000 °С.

В идеальном случае тепловой эмиттер должен выполняться в виде цилиндрической оболочки цилиндрической ТФВ-полости. В свою очередь оболочка должна быть заключена в цилиндрическую слоистую структуру, называемую фотонным термосом [27–29]. Концентрированное солнечное излучение будет попадать внутрь фотонного термоса через узкую щель. При этом тепловое излучение с внешней стороны эмиттера будет на 80–90 % запереться в нём, и эмиттер сможет иметь температуру порядка 2000 °С [27–29].

Солнечные ТФВ-системы, равно как и тандемы СЭ с ТФВ-преобразователем, промышленностью пока не производятся. В то же время, ввиду интересных физических эффектов, они заслуживают весьма детального обзора. По этим двум причинам они не попадают в формат данного обзора и далее не обсуждаются.

Наконец, с точки зрения используемых оптических систем, все фотоэлектрические преобразователи можно разделить на приборы, работающие без концентрации и с концентрацией солнечного излучения при помощи фокусирующих систем (чаще всего линз, реже — параболиче-

ских зеркал [3–5, 9, 10]). Оптические системы, концентрирующие свет, которые не являются частью самих СЭ, также не входят в формат обзора. Оптимизация этих систем была практически завершена несколько лет назад, так что мы отсылаем читателя к монографии [10]. Поскольку книг про оптические системы для параллельного разделения солнечного спектра пока ещё не написано, в разделе 5 нашего обзора мы даём понятие о соответствующих оптических системах. В разделе 8 подробно рассмотрены оптические системы, являющиеся неотъемлемой частью любого СЭ. Для одних СЭ это просветляющие покрытия, для других — так называемые светоулавливающие структуры (light-trapping structures).

2. Основные характеристики солнечных элементов

Работа всех СЭ, вне зависимости от типа используемых материалов, характеризуется следующими параметрами: напряжение холостого хода V_{oc} (open circuit), ток короткого замыкания I_{sc} (short circuit), коэффициент заполнения FF (fill factor) и коэффициент полезного действия (КПД). Графическая иллюстрация этих параметров дана на рис. 1а. Важными исходными данными для расчёта указанных параметров являются спектральные характеристики СЭ, определяющие квантовый выход входящих в него структур, и в первую очередь — квантовая эффективность [3–5, 9, 10, 11, 17]. Квантовая эффективность (КЭ) определяется как отношение числа носителей заряда, собранных солнечным элементом, к числу падающих фотонов данной энергии (в единичном интервале спектра). КЭ идеального СЭ не зависит от фотонов с энергией, большей, чем ширина запрещённой зоны, а для фотонов с меньшей энергией КЭ равна нулю. На отклонение формы кривой КЭ от идеальной в коротковолновой (КВ) и ДВ-областях спектра поглощения влияет множество факторов, ведущих к потерям полезной энергии (в кремниевых СЭ, в первую очередь, качество пассивации поверхностей кремния). В центральной области спектра поглощения определяющими являются потери на отражение, а также низкое значение длины диффузии фотоиндуцированных носителей.

Второй важнейшей характеристикой СЭ является спектральная чувствительность SR (photovoltaic spectral response), т.е. отношение фототока, генерируемого в фотоэлектрическом слое, к мощности поглощённого в

нём излучения в единичном интервале частот. Зависимость SR от частоты излучения ω при комнатной температуре для некоторых материалов (кристаллический кремний, германий, основные многокомпонентные полупроводники) может быть приближённо заменена идеализированной зависимостью: $SR = 0$ для фотонов с энергией ниже ширины запрещённой зоны $E_g = \hbar\omega_g$ и $SR = e/\hbar\omega$ для фотонов более высоких энергий (здесь e — заряд электрона, \hbar — постоянная Планка). Однако для многих фотоэлектрических материалов функции $SR(\omega)$ имеют другой вид и по-разному зависят от температуры. Квантовая эффективность и спектральная чувствительность определяют рабочий диапазон частот СЭ.

В СЭ диодного типа величина фототока определяется числом избыточных носителей заряда, созданных светом в результате фотоэффекта и разделяемых р–п-переходом или границей полупроводниковых материалов. При этом электроны оказываются в n-области, а дырки — в р-области. В идеальном СЭ фототок I_{ph} есть максимальный ток, возникающий под действием солнечного света, т.е. ток короткого замыкания I_{sc} , который создаётся, когда освещённый СЭ замкнут во внешней цепи коротко. I_{sc} зависит от площади элемента S , от числа падающих фотонов разных энергий (т.е. от интенсивности падающего излучения и его спектра) и от коэффициента полезного поглощения СЭ, который также называется оптической эффективностью. Этот коэффициент определяется потерями мощности падающего света, т.е. потерями на отражение, а в тонкоплёночных СЭ — также потерями на паразитное прохождение света через фотоэлектрический слой.

Оптическая эффективность делается по возможности близкой к 100 %, для чего используется широкополосное оптическое просветление и специальные структуры для захвата света. При оценочном расчёте фототока, собираемого с единичной площади СЭ ($J_{ph} = I_{sc}/S$), $SR(\omega)$ умножается на спектральную плотность потока поглощённого излучения $P_A(\omega)$ и интегрируется по ширине спектра. $P_A(\omega)$ является произведением спектральной плотности потока падающего солнечного излучения, которая показана на рис. 1б, на коэффициент полезного поглощения [3, 4]. Такой упрощённый расчёт даёт оптимистическую оценку поверхностной плотности фототока J_{ph} в диодном СЭ, которая также зависит от вероятности разделения носителей, определяемой, в свою очередь, пассивацией поверхностей диода и временами жизни носителей заряда [3, 7, 9].

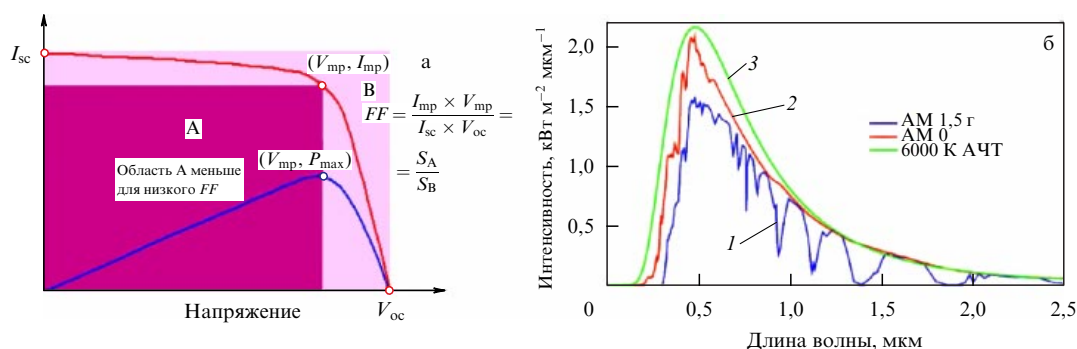


Рис. 1. (а) Вольт-амперная и ватт-амперная характеристики солнечного элемента. (б) Спектры солнечного излучения у поверхности Земли (AM — воздушная масса, AM 1,5G — на широте 50° (кривая 1) и AM 0 — на околоземной орбите (кривая 2)). Для сравнения показан спектр абсолютно чёрного тела (АЧТ) с температурой фотосферы Солнца (кривая 3).

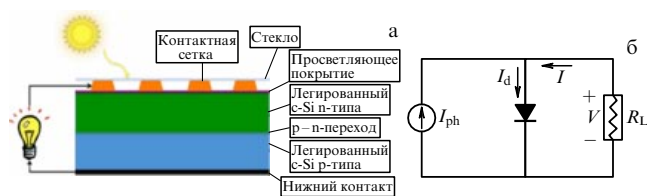


Рис. 2. СЭ диодного типа на основе кремния: (а) простейший вариант с сетчатым верхним электродом, (б) эквивалентная схема СЭ. Ток I в нагрузке R_L состоит из темнового тока диода I_d и фототока I_{ph} .

Ток во внешней цепи фотодиода состоит из темнового тока диода (тока прямого смещения) I_d и фототока I_{ph} (рис. 2б). При разрыве внешней цепи разделение носителей заряда приводит к увеличению количества электронов в n-области и дырок в p-области, а следовательно, к появлению вторичного электрического поля, противоположного собственному полю p–n-перехода. При этом устанавливается новое положение равновесия и происходит увеличение диффузионного тока носителей до значения I_d , причём полный ток через диод оказывается равным нулю, а напряжение на его разомкнутых клеммах равно напряжению холостого хода V_{oc} . I_{sc} и V_{oc} являются максимальными величинами тока и напряжения, которые можно получить от СЭ, причём вырабатываемая мощность в обоих соответствующих режимах равна нулю.

Коэффициент заполнения FF — параметр, который в сочетании с фототоком (током короткого замыкания) и напряжением холостого хода определяет максимальную мощность на выходе СЭ. FF определяется как отношение максимальной мощности СЭ к произведению $I_{sc}V_{oc}$ и равен максимальной площади прямоугольника, который можно вписать в вольт-амперную кривую СЭ (рис. 1а).

КПД определяется как отношение мощности, вырабатываемой СЭ, к мощности падающего на него солнечного излучения и является параметром сравнения различных СЭ. КПД можно представить в виде произведения интегральной (по спектру) квантовой эффективности на следующие множители: коэффициент заполнения, интегральную оптическую эффективность и, наконец, так называемую предельную эффективность (UCE) (ultimate conversion efficiency) [3, 4, 9, 27]. Отметим, что интегральная оптическая эффективность СЭ иногда зависит не только от конструкции самого СЭ, но и от оптической системы, если последняя может концентрировать свет в СЭ. Во-первых, концентрация света способствует нагреванию, что в определённом интервале температур может быть даже полезным для повышения напряжения холостого хода без ущерба для фототока. Во-вторых, сфокусированный свет поглощается лучше, чем плоская волна [10].

Предельная эффективность UCE при заданном спектре падающего излучения зависит от спектральной чувствительности. Именно UCE и задаёт так называемый предел Шокли–Квайссера (Shockley–Queisser limit), т.е. максимально достижимый КПД. Математически этот предел появляется из-за уменьшения SR в высокочастотной области солнечного спектра. Если фотоэлемент на основе полупроводника, у которого SR близка к идеальной, освещается излучением с частотой ω_g и относительной шириной не более 20 %, то UCE такого фотоэлемента будет больше 80 % [27]. Поэтому для фотоэлемен-

тов, работающих в узкополосном свете, предел Шокли–Квайссера не играет роли, тогда как для широкополосных СЭ UCE оказывается, как уже отмечалось, близкой к 30 %.

Можно выделить основные условия эффективной работы СЭ. Во-первых, оптический коэффициент поглощения фотоэлектрического слоя должен быть достаточно близким к единице, для того чтобы обеспечить поглощение по возможности всей энергии падающего излучения. Во-вторых, фотогенерируемые носители должны эффективно собираться на контактных электродах с обеих сторон фотоэлектрического слоя, содержащего p–n-переход. В-третьих, СЭ должен обладать оптимальной высотой барьера в p–n-переходе, достаточной для обеспечения высокого значения V_{oc} , но не настолько большой, чтобы предотвращать поглощение фотонов солнечного спектра. В-четвёртых, полное сопротивление внешней цепи, включённое последовательно с солнечным элементом, должно соответствовать критерию передачи максимальной мощности в нагрузку, т.е. быть равным сопротивлению самого СЭ.

3. Современные тенденции в кремниевой солнечной фотовольтаике

Основным материалом для современных коммерческих фотоэлектрических преобразователей и солнечных элементов до сих пор остаётся кремний. Столь широкое применение кремния в производстве СЭ обусловлено, в первую очередь, широко развитой кремниевой технологией, большими запасами кремния как сырья, а также экологической безопасностью данного материала. На рынке солнечных элементов доля СЭ, изготовленных на основе кристаллического кремния, превышает 90 %, из которых на поликристаллический и монокристаллический кремний приходится примерно 2/3 и 1/3 соответственно [30]. Наиболее распространёнными материалами подложек для производства кремниевых СЭ являются легированные бором до р-типа монокристаллические и поликристаллические кремниевые пластины с диаметрами 5 и 6 дюймов (127 и 152 мм). Индустриальные СЭ на основе поликристаллического кремния уступают по КПД аналогичным структурам на основе монокристаллического кремния на 2–3 % [10, 30]. Уменьшение КПД связано с увеличенным темпом рекомбинации неосновных носителей на границе фотоэлектрической области, а также на границах кристаллических зёрен ввиду высокой плотности дислокаций и примесей, не подлежащих удалению при очистке.

Остальная часть существующего рынка СЭ приходится на тонкоплёночные элементы на основе других материалов, в том числе до 5 % всех тонкоплёночных СЭ составляют элементы на основе тонких плёнок аморфного водородизированного (легированного водородом) кремния [30].

3.1. Солнечные элементы на основе монокристаллического и поликристаллического кремния

СЭ на основе монокристаллического Si, работающие при неконцентрированном солнечном освещении в земных условиях, получили наибольшее распространение. Задний контакт в таких СЭ формируется в виде сплошной металлической плёнки, лицевой — в форме контактной



Рис. 3. Схематическое изображение СЭ на основе кремния. Современный вариант конструкции с тыльным барьером [31].

сетки, период и ширина которой выбираются из компромисса между эффективностью сбора носителей со всей фронтальной поверхности СЭ, необходимой для обеспечения высокого коэффициента заполнения, и требованием малости оптических потерь на отражение и рассеяние, что необходимо для высокой оптической эффективности. Сетчатый электрод, созданный, например, с помощью трафаретной печати, спаивается с токонесущими шинами, выполненными из более массивных проводов. Простейший вариант конструкции такого СЭ показан на рис. 2а, где лампочка изображает внешнюю цепь. На рисунке 2б представлена упрощенная эквивалентная схема фотоэлектрического преобразователя, в которой сопротивления потерь в обеих ветвях, описывающих ток в СЭ, не показаны.

На рисунке 3 изображена современная конструкция монокристаллического кремниевого СЭ из обзора [31] (внешняя цепь СЭ и защитное стекло на этом и следующих рисунках не показаны). Идея этого технического решения заключается в уменьшении потерь на рекомбинацию электронно-дырочных пар. Рекомбинация носителей заряда, рожденных фотонами из КВ-части спектра на лицевой поверхности, уменьшает квантовую эффективность СЭ в данной части спектра. Для снижения поверхностной рекомбинации носителей лицевая поверхность покрывается пассивирующим диэлектрическим слоем толщиной порядка нескольких нанометров (на рис. 3 не показан).

Однако этого недостаточно. Для минимизации рекомбинационных потерь толщина фронтальной части фотоэлектрического слоя должна быть настолько мала, чтобы основная генерация носителей проходила не в верхней части (эмиттере), а в базе фотодиода. В СЭ на основе кремния это достигается при использовании в базовой области полностью очищенного монокристаллического кремния, обеспечивающего высокие значения диффузионной длины и времени жизни неосновных носителей заряда. Для увеличения эффективности разделения зарядов, генерируемых в базовой области, создают либо тянущее электрическое поле в области базы, либо (и чаще всего) изотипный барьер на тыльной поверхности базы ($p-p^+$, как показано на рис. 3, или $n-n^+$ [10]). **Наличие тыльного потенциального барьера (back surface field) приводит к отражению неосновных носителей заряда от задней поверхности СЭ, что не только снижает их поверхностную рекомбинацию и приводит к увеличению эффективности сбора фототока, но и увеличивает напряжение холостого хода без увеличения омических потерь в СЭ.**

В простейшем исполнении тыльный потенциальный барьер может быть сформирован с помощью вжигания

алюминиевой пасты, нанесенной на заднюю поверхность СЭ [31]. **Омический контакт между верхним сетчатым электродом и сильнолегированной областью эмиттера также достигается за счёт вжигания, причём металл сетки (чаще всего серебро) проникает через субмикрометровый просветляющий слой и пассивирующий слой.** Отметим, что дальнейшее увеличение спектральной чувствительности СЭ в КВ-части спектра заключается в увеличении статического электрического поля во фронтальном слое за счёт введения градиента легирования [17]. При достаточно большой глубине залегания $p-n$ -перехода (на практике достаточно толщины n^+ -слоя порядка 1 мкм) ступенчатое распределение примеси в лицевом слое обеспечивает, с одной стороны, достаточно высокую спектральную чувствительность СЭ в КВ-области спектра, а с другой стороны, снижение сопротивления растекания во фронтальном слое, что повышает коэффициент заполнения и соответственно фототок.

Для увеличения эффективности СЭ также используется текстурирование поверхности. К примеру, зубцы на рис. 3 соответствуют пирамидам микрометрового размера. Такая модификация лицевой поверхности служит для уменьшения оптических потерь, связанных с отражением падающего света, особенно значительным при наклонном падении [32–35]. Пирамидальное текстурирование делает просветляющее покрытие из слоев SiN_x или TiO_x не только более широкополосным, но и всеугловым. Последнее означает, что покрытие СЭ подавляет отражение прямого солнечного света при всех практически возможных для солнечной батареи углах падения. Для дальнейшего уменьшения оптических потерь используется одновременное текстурирование передней и задней поверхностей [34]. Естественная шероховатость поверхности [36, 37] осажденного кремния и наличие пор в пористом кремнии [38] также улучшают просветляющие свойства поверхности. Физика снижения оптических потерь обсуждается в разделе 8 настоящего обзора.

Теперь обсудим **три альтернативные, но не менее популярные реализации СЭ на основе монокристаллического и поликристаллического кремния: PERL-структура (Passivated Emitter Rear Localized cell), HIT-структура (Heterojunction with Intrinsic Thin layer structure) и, наконец, BC – BJ-структура (Back Contact – Back Junction structure) [39–42].**

СЭ с PERL-дизайном (рис. 4а) характеризуются толстым базовым слоем моно- или поликристаллического кремния p -типа и тонким (0,2–0,3 мкм) сильнолегированным эмиттерным слоем n -типа из поликристаллического кремния, а также пассивацией лицевой и задней поверхностей. В таких структурах, как и на рис. 3, имеется текстурированное (микрометровыми ямками пирамидальной формы) просветляющее покрытие и тыльный потенциальный барьер, причём контакт на задней поверхности сплошной, а на лицевой поверхности элемента — сетчатый (рис. 4а). Слой n -типа, очевидно, необходим для создания диода, но сильное легирование снижает спектральную чувствительность, так что практически весь фототок генерируется в базе — слое с проводимостью p -типа, а относительно малая толщина n -слоя позволяет минимизировать потери на диссипацию света. При этом изотипный барьер $p-p^+$, показанный на рис. 4, служит той же цели, что и выше (а именно, для подавления рекомбинации в контактной

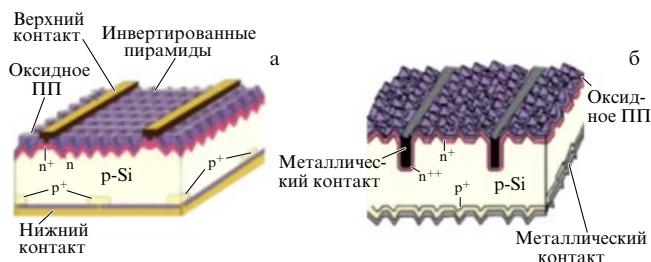


Рис. 4. Схематические изображения кремниевых СЭ: (а) с геометрией PERL [39], (б) с углублённым лицевым контактом [41].

области за счёт уменьшения концентрации неосновных носителей заряда). Двухслойное антиотражающее покрытие на основе оксидных плёнок минимизирует оптические потери на отражение. Рекордное значение КПД для структур с данным дизайном на основе монокристаллического кремния составляет около 25 %, если свет обычный, т.е. не сконцентрированный [39]. При использовании 92-кратной концентрации солнечного света КПД таких СЭ возрастает до 27,6 %, так как поглощение концентрированного света в среде с потерями выше, чем затухание плоской волны в той же среде [40].

При формировании сетчатого контакта с помощью метода трафаретной печати на лицевой стороне элемента учитываются два конкурирующих фактора. С одной стороны, оптимизируются оптические потери, связанные с затенением элемента металлическим электродом и рассеянием от контакта, с другой стороны, оптимизируются омические потери, связанные с последовательным сопротивлением из-за недостаточной площади контакта электрода с эмиттерным слоем [3]. Альтернативным методом формирования верхнего сетчатого электрода с помощью трафаретной печати серебряной пастой является создание углублённого металлического контакта, покрытого слоем никеля, меди или серебра, как показано на рис. 4б [41]. Данная геометрия обеспечивает применение узких контактных дорожек и, как следствие, малость оптических потерь и позволяет достигать низкого последовательного сопротивления за счёт увеличения поверхности контакта между верхним электродом и эмиттерным слоем.

Та же цель — снижение потерь на рекомбинацию — достигается в СЭ с НИТ-структурой введением слоя нелегированного кремния, т.е. заменой р–п-перехода на р–i–п-гетеропереход. Такие СЭ обычно содержат вместо поликристаллического кремния очень тонкие слои аморфного кремния (a-Si) р-, i- и n-, i-типа проводимости с разных сторон базы из монокристаллического кремния (с-Si) с шириной запрещённой зоны 1,1 эВ [31]. Главная роль легированных слоёв a-Si — увеличение напряжения холостого хода, так как аморфный кремний имеет большую ширину запрещённой зоны (1,7–1,8 эВ). Роль слоя аморфного кремния i-типа не менее важна — он позволяет обеспечить высокое качество границ раздела, так как между кристаллической подложкой и легированными аморфными слоями неизбежно возникло бы много дефектов [42]. Поскольку времена жизни неосновных носителей заряда в аморфных слоях очень малы [10], для съёма фототока вместо контактных сеток в таких СЭ часто применяются прозрачные проводящие оксиды, например, индий-титановый оксид (ИТО) или алюминий-цинковый оксид (AZO).

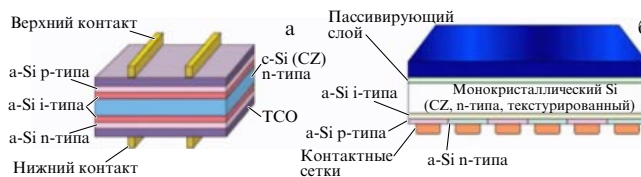


Рис. 5. Схематические изображения СЭ: (а) на основе комбинации кристаллического и аморфного Si с НИТ-структурой [31], (б) с НИТ-структурой от компании Panasonic (Япония) с рекордным значением КПД [43].

На рисунке 5а представлено схематическое изображение НИТ-структуры, в которой фототок генерируется в слабелегированном слое c-Si с проводимостью n-типа. С обеих сторон этого монокристаллического слоя формируются тонкие слои аморфного кремния. Сбор фототока осуществляется слоем TCO (прозрачный проводящий оксид, Transparent Conductive Oxide). Сетка из субмиллиметровых проводов в этой конструкции выполняется с большим периодом (порядка 1 см) и служит для лучшего контакта с внешней цепью. Такой СЭ может работать при освещении с обеих сторон [31].

Рекордное значение КПД для СЭ типа НИТ было продемонстрировано в компании Panasonic (Япония) [43] и составило 25,6 % (в обычном, без концентрации, солнечном свете). В данной конструкции р–i–п-гетеропереход и собирающие фототок металлические контакты располагались на задней поверхности СЭ (рис. 5б). Это техническое решение обеспечило уменьшение отражения падающего излучения, увеличение полезного поглощения света в кристаллическом кремнии, а также уменьшение последовательного сопротивления элемента [44]. Конструктивно расположение контактов с одной стороны СЭ облегчает объединение элементов в панель (солнечную батарею). Перед контактом р-типа сформирован тыльный потенциальный барьер. Лицевая часть слоя кристаллического кремния текстурирована случайно распределёнными шероховатостями (выступами высотой в среднем 0,5–0,7 мкм и с таким же средним расстоянием между выступами), которые служат для дополнительного снижения отражения. Данное гашение отражения называется эффектом чёрного кремния и обсуждается ниже в разделе 8.1. Для регистрации рекордного значения КПД использовалось освещение нормально падающим светом, поэтому текстурирование такого покрытия не требовалось.

Альтернативный вариант НИТ-структуры содержит монокристаллический слой р-типа. Преимущества и недостатки этого технического решения, показанного на рис. 6а, рассмотрены в работе [44]. Основной недостаток — более низкая спектральная чувствительность монокристалла кремния р-типа (на 3 % ниже, чем у кремния n-типа), а основное достоинство — существенно более низкая стоимость процесса легирования (инжекция бора).

СЭ так называемой ВС–ВJ-структуры (рис. 6б) имеют области с n- и p-легированием, а также точечные контакты на задней поверхности элемента [45]. Структура, показанная на рис. 6б, характеризуется пассивацией и лицевой, и задней поверхностей элемента, наличием широкополосного (как правило, текстурированного) просветляющего покрытия, лицевым потенциальным

19 % для модулей на основе монокристаллических подложек и 16–18 % для поликристаллических подложек [44].

3.2. Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния

В стоимости кремниевых СЭ основная доля приходится на материал кристаллической подложки. Переход к тонкопленочным СЭ с суммарной толщиной слоёв кремния порядка 1 мкм и менее позволяет не только уменьшить количество полупроводника, но и перейти к гораздо более дешёвым и функциональным гибким подложкам. Тем самым не только снижается стоимость производимой энергии, но и расширяются возможности по размещению панелей СЭ — такие солнечные батареи являются конформными и могут производиться в виде рулонов. Кроме того, многократно снижается количество отходов производства — прямо пропорционально количеству кремния. Наконец, при утилизации тонкопленочных солнечных элементов наносится меньший вред окружающей среде [3, 4, 11, 17, 47].

Одним из путей уменьшения толщины активной области СЭ на основе кремния является использование дешёвых подложек низкого кристаллического качества (так называемый grade-Si) в качестве основы, на которой формируются активные слои эпитаксиального кристаллического кремния высокого качества [11, 17, 47]. На рисунке 8а представлено схематическое изображение солнечного элемента на основе тонких (порядка 5–10 мкм) эпитаксиальных слоёв Si. Данный дизайн имеет общие черты с классическим дизайном СЭ на основе кристаллического кремния. В таких СЭ на поверхности кремниевой подложки grade-Si с помощью эпитаксиальных методов химического газофазного осаждения (ГФО) или жидкофазной эпитаксии (ЖФЭ) формируют области базы и эмиттера на основе микрокристаллического кремния [47]. Для увеличения длины оптического пути падающего света на границе между эпитаксиальным слоем и подложкой вводят слой с высокой отражательной способностью, что увеличивает процент поглощённого света и величину тока короткого замыкания. Текстурирование поверхности проводится в верхней части слоя эпитаксиального кремния.

Максимальный КПД эпитаксиального тонкопленочного кремниевых СЭ в случае использования цельной монокристаллической подложки к настоящему времени

составляет около 19 %, причём использование вдвое более дешёвых подложек grade-Si приводит к падению КПД до 10–13 % [47]. При уменьшении толщины эпитаксиальной области до значений менее 4–5 мкм в таких СЭ возникают потери оптической эффективности, из-за того что не весь свет, прошедший в эпитаксиальный слой, поглощается в нём. Эти проблемы находят решение при использовании светоулавливающих структур, анализ которых представлен в разделе 8.

Другой подход к созданию тонкопленочных СЭ на основе кремния заключается в применении аморфного и микрокристаллического кремния. Оптическое поглощение в аморфном кремнии, обладающем только ближним порядком, в 20 раз выше по сравнению с поглощением в монокристаллическом кремнии [11, 47], хотя фотоэлектрический спектральный отклик приблизительно втрое ниже, и сам спектр втрое уже. При прочих равных условиях последнее означает на порядок меньший фототок и соответственно КПД. Однако, как следует из вышесказанного, на КПД, помимо внутренней квантовой эффективности, влияет целый ряд факторов, и СЭ на основе аморфного кремния оказываются более благодарным объектом для оптимизации, нежели СЭ на основе кристаллического кремния, а потому являются вполне конкурентоспособными.

Во-первых, высокое оптическое поглощение позволяет уменьшить толщину фотоэлектрического слоя до величины порядка 0,5–1 мкм, не опасаясь потерь на прохождение света в нижний электрод, обладающий в таких СЭ значительным оптическим поглощением.

Во-вторых, ширина запрещённой зоны аморфного кремния может быть изменена за счёт введения примеси водорода (гидрогенизации) в диапазоне значений 1,7–1,8 эВ, а управление положением уровня Ферми достигается за счёт введения примесей (Р для p-типа и В для r-типа). Таким образом, становится возможным создание СЭ на основе аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H с толщиной порядка 0,5–1 мкм. При этом минимизируются омические потери, а напряжение холостого хода не уменьшается. Коэффициент заполнения оказывается достаточно высоким, и КПД таких СЭ не на порядок, а всего в 2–3 раза меньше, чем у СЭ на основе кристаллического кремния. Кроме того, такие СЭ могут быть выполнены на гибкой подложке, например полимерной или подложке из фольги, вместо дорогостоящих кремниевых подложек.

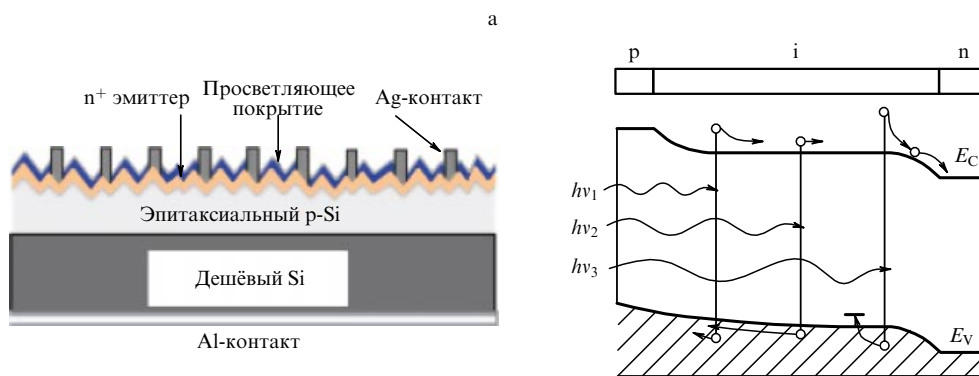


Рис. 8. (а) Схематическое изображение тонкопленочного СЭ на основе эпитаксиальных слоёв Si. (б) Энергетическая зонная диаграмма p–i–n-структуры на основе аморфного кремния.

Среди методов получения слоёв кремния можно выделить методы осаждения из газовой и жидкой фаз [11, 47]. Основными технологиями формирования тонких слоёв кремния являются ГФО и ЖФЭ, а также плазмохимическое осаждение и магнетронное распыление. Достоинством этих процессов является возможность формирования слоя аморфного кремния при относительно низкой температуре подложки ($\sim 200^\circ\text{C}$ и ниже). При низких температурах примеси практически не мигрируют из подложки в кремний во время его роста. Низкотемпературное осаждение аморфного кремния позволяет использовать в качестве подложек дешёвые органические стёкла, полимеры с нанесёнными на их поверхность слоями прозрачного проводящего оксида, выполняющими функцию электродов [11], а также металлическую фольгу [47]. В итоге переход от кристаллического кремния к аморфному даёт удешевление единицы площади солнечных батарей примерно на порядок, причём сама батарея обладает гибкостью [47, 48].

В качестве рабочего перехода в СЭ на основе аморфного кремния может использоваться барьер Шоттки с металлическим контактом или структура металл–оксид–полупроводник. Однако наибольшей эффективности солнечных элементов удалось добиться при использовании $p-i-n$ -структур [11, 17, 47]. Энергетическая зонная диаграмма которых представлена на рис. 8б. Тонкие высоколегированные слои p - и n -типа обеспечивают наличие внутреннего поля, а следовательно, эффективное разделение носителей, генерируемых в i -слое.

Обычно в тонкоплёночных СЭ на основе аморфного кремния толщина i -слоя составляет 250–900 нм, а толщины слоёв p - и n -типа лежат в диапазоне 20–30 нм, так что полная толщина оказывается примерно от 0,3 до 1,0 мкм. Носители заряда, генерируемые в слоях p - и n -типа, не вносят вклад в фототок СЭ из-за малого времени жизни. Поэтому поглощение света в этих слоях является паразитным эффектом, ведущим только к диссипации. Соответственно толщины этих слоёв желательно уменьшить до величин, при которых поглощением в них можно пренебречь. Кроме того, диффузионная длина неосновных носителей в $a\text{-Si:H}$ лежит в пределах 10–50 нм [47], и делать толщины легированных слоёв свыше 50 нм нецелесообразно.

Величина 0,3 мкм для толщины $p-i-n$ -структуры, очевидно, соответствует меньшим потерям, чем при толщине 1 мкм, но уменьшать её нельзя. Это ограничение снизу возникает в связи с толщиной слоя объёмного заряда (depletion region) в области $p-i$ и $n-i$ -переходов. Последняя равна примерно 150 нм и в основном расположена в i -слое. Очевидно, что толщина $p-i-n$ -структуры, содержащей два таких перехода, не должна быть заметно меньше 300 нм, иначе для фототока не хватит носителей, и он существенно снизится. Область объёмного заряда на 10–20 нм распространяется в слои p - и n -типом проводимости, поэтому толщины этих слоёв нельзя делать меньше этих величин. Однако и увеличение толщины $p-i-n$ -структуры свыше 350–400 нм является нецелесообразным. Если иметь в виду только генерацию фототока, предполагая поглощение падающего света стопроцентным, то толщина структуры порядка 300 нм (при толщинах легированных слоёв 20–30 нм) действительно является оптимальной для тонкоплёночных СЭ на основе аморфного кремния.

К сожалению, при такой малой толщине структуры и при условии полной компенсации отражения примерно половина мощности падающего солнечного света проходит сквозь фотоэлектрический слой. Это приводит к паразитному поглощению света в заднем электроде, а если последний выполнен из проводящего оксида, то и в подложке. Конечно, в качестве заднего электрода было бы желательно использовать полированный металл. Этот подход оправдывает себя в СЭ на основе микрокристаллического кремния. Подложки из специально отполированной нержавеющей стали имеют неровности масштаба всего в десятки нанометров, образуют хороший электрический контакт с $\mu\text{-Si}$ и работают как зеркало. Солнечный свет, отражённый от такого электрода обратно в $\mu\text{-Si}$, при толщине последнего свыше 2,5–3 мкм поглощается практически полностью [47].

Тот же эффект достигается при использовании в качестве подложки оптических полированных стёкол с металлизацией. Однако такие подложки не обладают гибкостью, из-за чего теряется возможность производства СЭ в рулонном исполнении, которое сулит особенно низкие цены при массовом производстве СЭ на основе аморфного кремния. Такие СЭ не могут иметь электроды из полированной стали. Электроды СЭ на основе аморфного кремния либо прозрачны для солнечного света — выполнены на основе проводящих оксидов или металлических сеток, — либо поглощают свет. В последнем случае СЭ имеет сильнолегированный нижний (с проводимостью n -типа) слой кремния, который образует хороший контакт с алюминиевой фольгой.

В таких структурах важно предотвратить потери на прохождение света через фотоэлектрический слой. Однако промышленных решений для необходимых *светоулавливающих структур* вплоть до настоящего времени найдено не было (см. раздел 8). Поэтому $p-i-n$ -структуру аморфного кремния в компаниях, производивших такие СЭ, делали толщиной порядка одного микрометра [48]. При такой толщине достаточно подавить потери на отражение света, наложив просветляющее покрытие.

Однако гидрогенизированный аморфный кремний оказался подвержен деградации, снижающей КПД СЭ примерно на треть после примерно полугода работы. **Этот эффект уже был упомянут выше и называется эффектом Стеблера – Вронского [49].** Он был обнаружен в 1977 г., но на тот момент проигнорирован исследователями и разработчиками СЭ. **Наряду с другими причинами, этот эффект внёс свой вклад в банкротство компаний, производивших подобные СЭ (см., например [50]).** Природа эффекта была окончательно прояснена только в 2014 г.: **образование под действием света больших дефектов (каверн) вокруг атомов водорода [51].** Согласно теории [51], слой аморфного кремния толщиной порядка 300 нм с толщинами легированных областей много меньше 100 нм, полученный методом ГФО, должен быть значительно меньше подвержен деградации (снижение КПД порядка 10 %), чем аморфный кремний толщиной 1 мкм и более (снижение КПД составляет 30 %).

В известных образцах СЭ на основе аморфного кремния толщиной 250–400 нм используются текстурированные просветляющие покрытия, однако потери на паразитное прохождение света сквозь фотослой отражаются на КПД, который не превышает 7 % [11, 47]. Достоинствами являются дешевизна солнечной батареи из таких

СЭ при использовании рулонной технологии, возможность наложения как батареи, так и отдельных СЭ на неплоские поверхности, сохранение той же эффективности преобразования солнечной энергии при температурах порядка $40-60^{\circ}\text{C}$, и, наконец, незначительное снижение выходной мощности в условиях облачности. Оказывается, что при освещении рассеянным светом, приходящим со случайных направлений, КПД СЭ на основе аморфного кремния уменьшается на 20–30 %, а для кристаллического кремния — почти вдвое [11, 47].

Наибольшая практически достигнутая эффективность СЭ на основе аморфного кремния составляет 10,2 %, что соответствует жёсткой конструкции с $p-i-n$ -структурой толщиной около 310 нм (толщина i -слоя 220 нм) [52]. Повышение эффективности на 3,2 % по сравнению с СЭ на гибких подложках достигнуто за счёт существенного снижения оптических потерь в нижнем электроде. В таком СЭ использовался отражающий нижний электрод и текстурированное просветляющее покрытие с градиентом показателя преломления типа "глаз бабочки" (см. раздел 8.1). В течение 1000 ч непрерывного освещения симулятором солнечного света деградация КПД СЭ вследствие эффекта Стеблера–Вронского составила 11 %.

Тонкоплёночные СЭ на основе микрокристаллического кремния ($\mu\text{-Si}$) с шириной запрещённой зоны 1,1 эВ характеризуются большей эффективностью, чем СЭ на основе аморфного кремния, но, как уже было сказано, гибкости не обеспечивают. Спектральный фотоэлектрический отклик $\mu\text{-Si}$ не лучше, чем у аморфного кремния, но диффузионная длина и время жизни неосновных носителей в легированной области больше. Ввиду значительно меньшего поглощения такие СЭ относят к тонкоплёночным при толщинах фотоэлектрического слоя вплоть до 5 мкм, причём оптимальные толщины (дающие максимум коэффициента заполнения и квантовой эффективности) лежат в области 1–2 мкм. Этого достаточно для полного поглощения при наличии просветляющего покрытия и отражающего нижнего электрода. У таких СЭ рекордный КПД составляет 11,4 % и достигнут при оптической эффективности 99 %, т.е. при почти полном поглощении падающего света в кремнии [53].

В работе [53] описано изготовление СЭ на основе $\mu\text{-Si}$ на подложке, выполненной из стекла, текстурированного

гексагональной решёткой стеклянных микропирамид, покрытых слоями Ag и ZnO:Ga толщиной 200 и 100 нм соответственно. Нижний слой (Ag) служил для обеспечения высокой отражательной способности, а слой ZnO:Ga обеспечивал хороший омический контакт серебра с кремнием. Такая нижняя отражающая текстура вместе с верхней просветляющей сформировали светоулавливающую структуру, работающую в рамках геометрической оптики (см. раздел 8.2). Объёмный слой $\mu\text{-Si}$ толщиной 1 мкм, буферные слои и легированные слои нанокристаллического SiO_x формировались при помощи ГФО, активированного плазмой. Верхний контакт состоял из слоя ИТО и серебряного сетчатого электрода. Буферный слой на границе раздела p - и i -слоёв вводился для увеличения напряжения холостого хода. Схематическое изображение структуры дано на рис. 9а.

Для увеличения эффективности кремниевых тонкоплёночных СЭ разработаны фотоэлектрические преобразователи с двумя или тремя каскадами. Такие гибридные СЭ тоже можно назвать многопереходными. В отличие от истинно многопереходных СЭ — на разных типах полупроводников, — их стоимость относительно невелика, так как в них используются легко совместимые разновидности кремния. При создании кремниевых СЭ с двумя каскадами верхний гетеропереход $p-i-n$ -типа формируют на основе $a\text{-Si:H}$ общей толщиной 350 нм (с толщиной i -слоя 250 нм, имеющего ширину запрещённой зоны около 1,7 эВ), а нижний гетеропереход, также $p-i-n$ -типа, формируется на основе $\mu\text{-Si:H}$ общей толщиной 3 мкм (с толщиной i -слоя 2,50 мкм и значением $E_g = 1,1$ эВ) [54]. Данный тип СЭ почти не подвержен световой деградации и характеризуется высоким для тонкоплёночных кремниевых СЭ КПД, равным 12,2 %. Соответствующая структура показана на рис. 9б.

Разработаны тонкоплёночные СЭ и с тремя последовательными каскадами, состоящими из переходов на основе $a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiH}$ с добавками германия, $a\text{-SiGe:H}$, а также $\mu\text{-Si:H}$ с шириной запрещённой зоны в диапазоне 1,1–1,8 эВ [55]. Данные материалы могут быть сформированы с помощью ГФО, активированного плазмой. Максимальный КПД подобных трёхкаскадных элементов составляет 16,3 %, причём его стабилизированное значение равно 13,4 %. К сожалению, столь высокие КПД не удаётся получать в аналогичных СЭ на гибких подложках. Кроме того, достаточно сложная структура

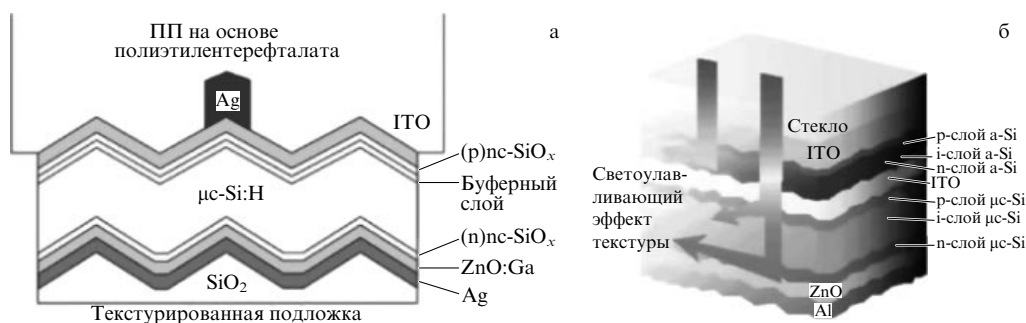


Рис. 9. (а) Схематическое изображение СЭ на основе $\mu\text{-Si}$ [53]. Текстурирование металлической подложки микропирамидами приводит к текстурированию всей структуры, выраженной на подложке, что обеспечивает светоулавливающий эффект. (б) Схема двухкаскадного СЭ на основе гетеропереходов [54]. Слой ZnO улучшает контакт металла с микрокристаллическим кремнием. Промежуточный слой (interlayer) индий-титанового оксида (ИТО), разделяющий два каскада СЭ, улучшает антиотражающие свойства СЭ, поддерживая общий фототок и не препятствуя прохождению света в нижний каскад. Контактная сетка (Ag) на верхнем электроде ИТО не показана.

Таблица 1. Рекордные значения эффективности солнечных элементов на основе Si (из работы [56])

Тип СЭ	КПД, %	Площадь, см ²	V_{oc} , В	J_{sc} , мА см ⁻²	FF , %	Изготовитель
c-Si	25,6	143,7	0,74	41,8	82,7	Panasonic (Япония)
Multi-c-Si	20,8	243,9	0,66	39,0	80,3	Trina Solar (КНР)
PERL Si	21,2	239,7	0,69	38,5	80,3	Solexel (США)
a-Si	10,2	1,001	0,90	16,4	69,8	AIST (Япония)
μc-Si	11,4	1,046	0,54	29,7	73,1	AIST

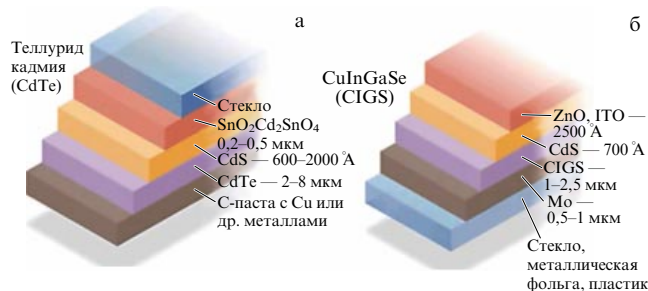
(рис. 9б) приводит к сравнительно высокой стоимости каскадных кремниевых СЭ.

В таблице 1 представлены достигнутые до января 2015 г. максимальные КПД (от 10,2 до 25,6 %) кремниевых СЭ различного вида (и соответственно разной стоимости) [56], произведённых промышленными компаниями. Несмотря на то что в этой таблице фигурируют СЭ второго поколения, рынок сбыта им завоевать пока не удалось. Спрос на гибкие и тонкие солнечные батареи, которые можно было бы располагать на неплоских поверхностях (на рифлёных крышах домов, в качестве браслетов для наручных часов на СЭ и т.д.), оказался незначительным. Например, поверхность солнечной батареи для электропитания дома нуждается в регулярной очистке. С другой стороны, выполнение СЭ на гибкой подложке с помощью рулонной технологии позволяет изготавливать солнечные батареи большой площади и тем самым компенсировать недостаток КПД. Эта дилемма порождает неопределённость выбора. Компании, производящие кремниевые СЭ второго поколения, пока не сделали выбор между более эффективными СЭ на жёсткой подложке и менее эффективными СЭ на подложке гибкой. В настоящее время тонкоплёночные СЭ второго поколения на основе кремния на мировом рынке представлены недостаточно.

4. Коммерческие солнечные элементы второго поколения на основе многокомпонентных полупроводников

Солнечные элементы второго поколения, а именно, элементы с толщиной фотоэлектрического материала порядка нескольких микрометров и менее на основе многокомпонентных полупроводников группы A_3B_5 (InP, GaP, GaAs), A_2B_6 (CdTe), а также на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений (CIGS, CZTS), занимают второе место на рынке солнечных элементов после СЭ первого поколения — им принадлежит порядка 10 % от общего объёма производства СЭ. СЭ второго поколения с каждым годом активно наращивают объёмы производства электричества на Земле, а многопереходные СЭ на их основе являются основным источником электроэнергии в космосе.

Типичные структуры однопереходных СЭ на основе многокомпонентных полупроводников показаны на рис. 10. Для изготовления таких СЭ требуется меньше сырья, чем для СЭ на кристаллическом кремнии. Однако производство их, за редким исключением, довольно токсично (особенно CdTe), а стоимость, как уже отмечалось, зависит от уровня добычи сырья, так что даже крупная компания, производящая такие СЭ, может не выдержать конкурентной борьбы (см., например, [50]). В

**Рис. 10.** Типичные СЭ диодной структуры на основе CdTe (а) и CIGS (б) (в соответствии с данными работ [18, 59]).

связи с этим (и по целому ряду других причин) исследования и развитие технологий создания таких СЭ происходят без участия государственных бюджетов, т.е. либо в частных компаниях, либо при их финансовой поддержке. Разумеется, частные компании концентрируют своё внимание именно на технологиях, а не на фундаментальных проблемах и физических эффектах. Поэтому настоящий раздел посвящён обзору технологических достижений в этой области и ряду существующих практических проблем.

4.1. Солнечные элементы на основе соединения CdTe

Развитие СЭ диодной структуры на основе теллурида кадмия (CdTe) началось ещё в 1970-х годах. Прямозонный полупроводник с шириной запрещённой зоны 1,45 эВ и совершенной ионной структурой кристалла, обеспечивающей высокую химическую и тепловую стабильность, привлёк большое внимание и по праву считался потенциальной заменой непрямозонного материала — кремния — в солнечной энергетике. Высокое значение показателя поглощения (более 10^5 см⁻¹) позволило без ущерба для КПД ограничиться поглощающими слоями толщиной порядка единиц микрометров и даже меньше, что снижало стоимость элемента и повышало КПД за счёт снижения рекомбинации и омических потерь.

Первый тонкоплёночный СЭ на основе CdTe был сделан почти полвека назад в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН под руководством Э.И. Адировича [57]. Структура СЭ из этой работы концептуально не изменилась до сих пор. При этом проблемы таких элементов, отмеченные Адировичем, до сих пор остаются основными для промышленности: сложность процедуры нанесения на поверхность CdTe с проводимостью р-типа тонкого слоя CdS n-типа; исключительно высокая токсичность процесса активации СЭ с использованием ионов хлора для образования хлорида кадмия,

без которого КПД оказывается недопустимо низким (причём причины роста спектральной чувствительности теллурида кадмия в присутствии его хлорида до сих пор дискутируются [58]); проблема предотвращения миграции ионов металла в фотоэлектрический слой при создании токонесущих контактов (эта миграция резко снижает спектральную чувствительность СЭ).

Развитие данного направления солнечной энергетики для промышленного внедрения было начато в 1980-х годах рядом европейских компаний [59] при участии некоторых научных групп и в дальнейшем практически полностью перешло в коммерческое русло. Структура современного СЭ на основе CdTe приведена на рис. 10а. Детальное описание принципа работы и значения каждого её элемента можно найти в работах [59, 60]. Основные технологии таких СЭ (сублимация, химическое распыление, химическое осаждение из газовой фазы, эпитаксия, трафаретная печать и т.д.) были развиты в компаниях Monosolar, Ametek, Kodak, Photon Energy, GlassTech Solar (все — США) и др. Рекордное значение КПД СЭ на основе CdTe, полученное в научной лаборатории, составляет 20 % [61], однако соответствующая технология пока не внедрена в промышленность.

4.2. Солнечные элементы

на основе многокомпонентных полупроводниковых соединений $\text{Cu(In, Ga)(Se, S)}_2$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$

Прямозонные полупроводники с шириной запрещённой зоны 1,1–1,5 эВ, имеющие высокие коэффициенты поглощения (от 10^4 см^{-1}) и кристаллографические структуры халькопирита или кестерита, также используются в качестве материалов тонкоплёночных СЭ второго поколения [18–20]. Халькопириты типа $\text{Cu(In, Ga)(Se, S)}_2$ и кестериты типа $\text{Cu}_2\text{ZnSn(S, Se)}_4$, называемые соответственно CIGS и CZTS, — это полупроводниковые кристаллы, относительно легко синтезируемые в лабораторных условиях и отличающиеся друг от друга тем, что элементы In и Ga заменены соответственно на Zn и Sn [18–20]. Такая замена обусловлена тем, что элементы In и Ga являются высокотоксичными, СЭ на их основе требуют дорогой утилизации, и их использование уже ограничено Европейской комиссией по энергетике и Департаментом энергетики США в начале XXI в. [62]. Это ограничение коснулось также и элемента Te в тонкоплёночных СЭ на основе CdTe [62]. Ещё один отрицательный момент производства СЭ на халькопиритах

состоит в том, что все компоненты (In, Ga, а также Te для CdTe) являются побочными продуктами добычи алюминия, цинка и меди [60–62]. Соответственно изменения в уровнях добычи этих металлов повлекут неопределённость в цене СЭ на основе халькопиритов.

Структура всех СЭ на основе халькопиритов и кестеритов диодная (рис. 10б). CIGS и CZTS выступают в качестве полупроводников p-типа, осаждённых на стеклянную подложку с тонким слоем Mo в качестве нижнего контакта. p–n-структура формируется нанесением тонкого (порядка 50 нм) слоя широкозонного полупроводника CdS с допированием n-типа. Затем тонкие слои прозрачного оксида цинка и проводящего ИТО (иногда вместо последнего делается металлический сетчатый контакт), наносимые поверх слоя CdS и играющие роль верхнего контакта, завершают диодную структуру. На рисунке 11 показана типичная структура тонкоплёночного СЭ на основе CIGS [19].

Замена In и Ga на Zn и Sn, оправданная с экологической точки зрения, оказалась не совсем удачной с точки зрения качества кристаллов, которые из-за этой замены содержат довольно много кристаллографических дефектов и не позволяют выращивать кристаллы с размерами более 1 мкм. При этом кристаллическая структура халькопиритов позволяет проще наносить дополнительные слои, удобнее для омических контактов, чем кристаллическая структура кестеритов [61, 63], а также содержит меньше дефектов. Рассогласование кристаллической структуры CdS и кестерита также негативно сказывается на КПД элемента на их основе. На сегодня СЭ на основе халькопиритов показывают КПД около 20 % [61], в то время как КПД лучших СЭ на основе кестеритов примерно вдвое меньше [20, 64].

Большие усилия были приложены для получения тонкоплёночных СЭ на основе CIGS, которые обладали бы гибкостью и не уступали по КПД [18, 19, 62]. Однако при этом наблюдается некоторое снижение эффективности из-за низкотемпературных технологий (гибкая структура выращивается на подложке из алюминиевой фольги или полимерной плёнки, которые не выдерживают высоких температур). При низкотемпературных технологиях энергетическая структура p–n-перехода, идеализированный вариант которой показан на рис. 11б, как оказалось, содержит локальную потенциальную яму в области CIGS. Этот паразитный эффект приводит к потерям фототока на дополнительную рекомбинацию

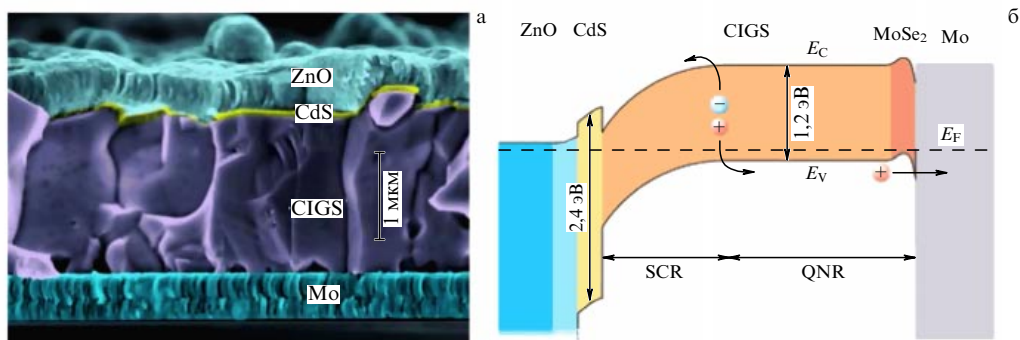


Рис. 11. (а) Изображение структуры СЭ на основе CIGS в разрезе, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (б) Структура p–n-перехода в оптимизированном тонкоплёночном СЭ на основе CIGS [19], где SCR и QNR — область с пространственным разделением заряда (Space Charge Region) и квазинейтральная область (Quasi-Neutral Region) соответственно.

р-типа). И всё же, несмотря на такой сложный состав, стоимость таких СЭ наполовину определяется стоимостью основного элемента — германия [5]. Известны попытки заменить германий другими материалами (GaAs, InP, GaSb, Si и т.д.) [69], что позволило бы снизить себестоимость многопереходных СЭ примерно вдвое. Однако до сих пор германий остаётся наилучшим материалом для нижнего фотоэлектрического слоя. Для трёхпереходных СЭ использование Ge позволяет получать рекордные значения КПД — 45 % [21] и даже 46 % при высокой концентрации света [61].

Себестоимость многопереходных СЭ с тремя-четырьмя каскадами в 20–50 раз выше, а себестоимость двухкаскадных СЭ на порядок выше, чем у лучших СЭ первого и второго поколений. Это, как уже было отмечено, ограничивает область применения многопереходных СЭ такой специфической областью, как космические аппараты. Отметим, что использование многопереходных СЭ в космосе возможно ввиду высокой стабильности параметров используемых в них дорогих материалов в условиях солнечной радиации и ветра, а также космического гамма-излучения [67–72].

Несмотря на то что идея многопереходных СЭ была высказана ещё в конце 1950-х годов (см., например, классический обзор [72]), когда теория таких СЭ была ещё не вполне построена, их исследования и техническое развитие начиная с 1960-х годов продолжались в основном внутри технологических компаний или при их поддержке. Поэтому абсолютное большинство работ по данному направлению, опубликованных за последние 40–50 лет, имеют экспериментальный характер и, за исключением некоторых обзоров, написанных физиками (как, например, [6]), относятся скорее к области нанотехнологий, чем физики полупроводников.

Лидерами в области исследования и создания коммерческих многопереходных СЭ для космических аппаратов являются американские компании Spectrolab-Boeing и SolAero. Большинство таких СЭ оснащены дополнительными оптическими элементами, увеличивающими их КПД [10]. Такие оптические элементы, как плоские структурированные линзы типа линз Френеля, а также параболические зеркала увеличивают количество поглощаемого излучения и дают относительный прирост КПД порядка 6–7 % [10].

В заключение данного раздела следует отметить, что фундаментальные исследования многопереходных СЭ всё ещё могут внести свой вклад в развитие этого направления. Это произойдёт, если какая-либо из новых научных идей найдёт практическое воплощение и позволит существенно снизить стоимость СЭ или повысить их КПД до теоретического предела. Снижение стоимости может произойти, если несколько фотоэлектрических слоёв с разными энергиями запрещённой зоны будет возможно создать на основе одного и того же материала. В работе [73] рассмотрен СЭ на основе слоя арсенида галлия со структурой легирования $p-n-p-n$ и отличающимися на порядок уровнями легирования в верхней и нижней половине слоя. Разные уровни легирования означают, очевидно, разные уровни оптического поглощения в двух половинах слоя. При достаточно высоких температурах границы запрещённой зоны фотоэлектрического материала оказываются размытыми из-за теплового излучения. Так как разное поглощение в слоях подразумевает различные спектры теплового

излучения из двух слоёв, то уже при температурах порядка 200–300 °C спектральные кривые чувствительности слоёв оказываются различными и дают два заметно различных эффективных значения E_g . В итоге в теории [73] такой СЭ оказывается двухпереходным и позволяет преодолеть 30%-ный барьер Шокли–Квайссера. Впрочем, экспериментального подтверждения эта идея пока не нашла.

5.2. Солнечные батареи с параллельным разделением спектра

Как уже отмечалось в разделе 1.1, такие солнечные батареи формируются набором СЭ, оптимизированных каждый для своей области спектра, но не образующих многослойную структуру подобно многопереходным СЭ, а расположенных в общей освещаемой плоскости. Как правило, батарея таких ячеек имеет общие передний и задний контакты. На рисунке 13 схематически изображена солнечная батарея из трёх ячеек, в которой параллельное разделение спектра на три поддиапазона осуществляется аperiodической фазовой дифракционной решёткой [74].

Фазовые дифракционные решётки (прозрачные оптические насечки), обладая значительно более высокой дисперсией главного порядка дифракции, чем призмы, позволяют, в то же время, избежать существенных потерь на отражение, свойственных сетчатым или штриховым дифракционным решёткам. Для этого на освещённую сторону накладывают широкополосное просветляющее покрытие. Обычная прозрачная насечка является периодической, причём общая кривизна, показанная на рис. 13, вводится для достижения фокусирующего эффекта. Дисперсия периодической насечки в видимом спектре примерно однородна по частоте и соответствовала бы равномерному распределению фокальных пятен различных цветов вдоль поверхности солнечной батареи (см. рис. 13). Такой режим далёк от оптимального и не позволяет заметно повысить предел Шокли–Квайссера для каждого из трёх узкополосных СЭ. Поэтому насечка в работе [74] является аperiodической.

В абсолютном большинстве недавних разработок солнечных батарей с параллельным разделением спектра вместо прозрачных насечек применяются фазовые

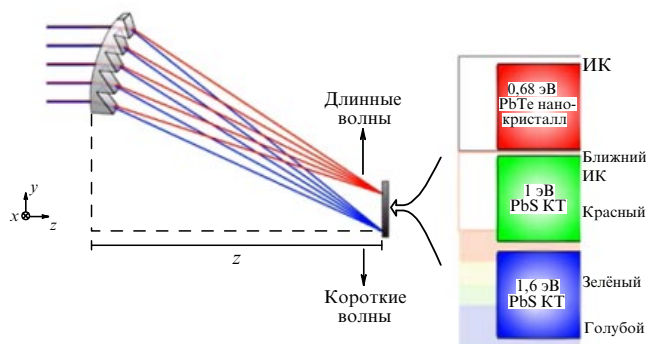


Рис. 13. Солнечная батарея из трёх параллельно соединённых фотоэлементов, освещаемых аperiodической фазовой дифракционной решёткой (согласно описанию, данному в [74]). В качестве фотоэлементов предлагается использовать структуры на основе квантовых точек (КТ) (КТ в виде нанокристаллов сульфида свинца двух разных размеров имеют различную ширину запрещённой зоны).

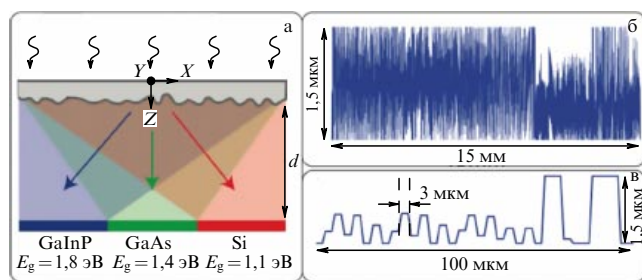


Рис. 14. Солнечная батарея из трёх параллельно соединённых СЭ первого поколения, в которой параллельное разделение спектра осуществляется плоской фазовой голограммой. (а) Общая схема. (б) Распределение высот выступов голограммы. (в) То же распределение в увеличенном горизонтальном масштабе. Расстояние $d = 1$ см. Рисунки сделаны в виде компиляции графических фигур из работы [75].

голограммы (см., например, [75–80]). Они позволяют добиться такой спектральной зависимости дисперсии прошедшего света, при которой 80–90 % энергии, сосредоточенной в данном поддиапазоне, направляется на соответствующий СЭ, как это показано на рис. 14.

Потери на рассеяние в голограмме не позволяют приблизить её оптическую эффективность к 100 %. Ещё в большей степени это касается периодической насечки, которая излучает часть падающей энергии в высшие порядки дифракции. Практически для обеих оптических систем исследователям удалось добиться оптической эффективности 90 % [74, 75]. Для насечки из работы [74] (см. рис. 13) столь высокая величина достигается за счёт тщательно подобранных отклонений в толщине и наклоне зубцов от их средних величин. Такая аperiodическая насечка имеет многие свойства голограммы.

Общим недостатком оптических насечек и голограмм является зависимость их дисперсии от угла падения солнечного света. Поэтому они проектируются для нормального падения излучения. Необходимость ориентирования СЭ и дорожка оптика, как уже отмечалось, оставляют это направление солнечной фотовольтаики в пределах научных лабораторий. В космических приложениях такие СЭ тоже проигрывают, потому что для этих приложений КПД 46 % многопереходного СЭ [21] важнее, чем более низкая себестоимость солнечной батареи [22] с КПД 43 %. Что касается бытового применения, то стоимость оптики для солнечных батарей с параллельным разделением спектра пока что не позволяет им выдерживать конкуренцию с коммерческими солнечными батареями первого и второго поколений. Впрочем, нельзя исключать возможности появления новых технических решений, которые приведут к существенному удешевлению такой оптики.

6. Солнечные элементы третьего поколения экситонного типа

6.1. Общие черты экситонных солнечных элементов

Солнечные элементы третьего поколения на основе органических веществ [81–94] работают иначе, чем неорганические СЭ и, как уже было сказано (см. раздел 1.1), относятся к СЭ фотоэлектрохимического типа. Обусловлено это, в первую очередь, тем, что основным пере-

нощиком энергии в органических СЭ являются не обычные электроны и дырки, а сильно связанные электронно-дырочные пары (экситоны), причём их энергия связи в органических полупроводниках гораздо выше, чем в неорганических.

Существуют два основных типа экситонов: Френкеля и Ванье–Мотта [81]. Экситоны Ванье–Мотта образуются в основном в неорганических полупроводниках, при этом эффективное кулоновское экранирование зарядов в них ослабляет связь между электроном и дыркой в экситоне. Энергия связи, таким образом, составляет порядка 0,02 эВ, т.е. меньше, чем энергия теплового движения. Это означает, что возникающие экситоны быстро распадаются на свободные заряды при комнатной температуре.

В органических полупроводниках и диэлектриках поглощённый фотон порождает в основном экситон Френкеля. Кулоновское экранирование в таких средах слабее, так что энергия связи экситона на порядок выше — по меньшей мере 0,1 эВ [82]. Поэтому диссоциация экситонов Френкеля при комнатной температуре очень мала и может происходить на границе раздела сред, например, если одна из сред является донорной и стабилизирует дырки, а другая — акцепторной и стабилизирует электроны.

С другой стороны, экситоны Френкеля имеют конечное время жизни, в течение которого они рекомбинируют с выделением энергии в виде излучения или тепла. Поэтому экситоны, не успевающие за время жизни достигнуть границы раздела фаз, не участвуют в создании фототока. Длина свободного пробега экситона Френкеля в органических монокристаллах достигает 0,1–1 мкм [81], однако в аморфных органических полупроводниках она лежит в пределах от 2 до 30 нм [83]. Хотя большинство органических материалов поглощают свет очень эффективно (коэффициент поглощения порядка 10^5 см $^{-1}$ и выше), для полного поглощения света всё же требуется слой в 150–300 нм. В слоях такой толщины большая часть фотогенерируемых экситонов рекомбинирует, не достигая границы раздела фаз.

Простейший СЭ на основе органических веществ представляет собой тонкий слой фотоэлектрического материала, зажатый между двумя электродами, один из которых прозрачен для солнечного света [81, 82]. В более сложном варианте вместо одинарного слоя используется двойной слой, состоящий из донорного и акцепторного полимеров [81, 84]. В обоих вариантах архитектуры экситоны должны пройти путь, значительный по сравнению с их длиной свободного пробега. Именно по причине рекомбинации экситонов эффективность органических СЭ долгое время составляла доли процента [81, 94].

Первое прорывное решение было предложено и запатентовано в 1991 г. М. Гретцелем и в том же году опубликовано в работе [85]. Предложенная им архитектура сразу же позволила достичь КПД порядка 7 % и получила название "солнечный элемент, активированный пигментом" (dye-sensitized solar cell) или "элемент Гретцеля" (ЭГ, Grätzel cell). Такой элемент является фотоэлектрическим преобразователем не диодного, а фотоэлектрохимического типа. В ЭГ органическое соединение (пигмент), в котором происходит поглощение фотонов и возбуждение электронов, тонким слоем распределяется по многосвязной границе раздела между двумя электропроводящими фазами (рис. 15а).

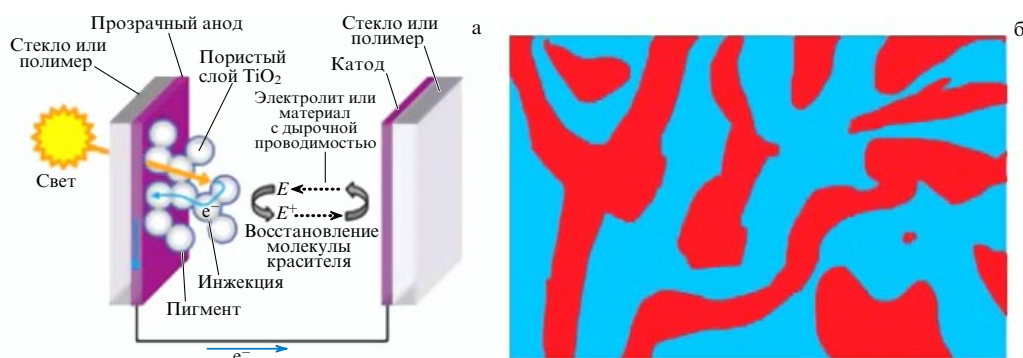


Рис. 15. (В цвете онлайн.) (а) Схематическое изображение элемента Гретцеля. Экситоны, возникающие в пигменте, диссоциируют, инжектируя электроны в TiO_2 , а дырки — в редокс-пару, которая затем восстанавливается на аноде, покрытом катализатором. (б) Типичная структура объёмного гетероперехода Хигера [86]. Разными цветами обозначены акцепторная и донорная фазы.

В качестве акцепторной фазы используются неорганические оксиды, чаще всего — диоксид титана, при этом оксид обязательно должен иметь высокую удельную поверхность, для того чтобы адсорбировать достаточное количество пигмента. Это достигается за счёт мезопористой структуры оксида. В качестве донорной фазы применяется электролит, представляющий собой, как правило, органический раствор так называемой редокс-пары, т.е. донорной молекулы и её окисленной формы. В работе [85] использовался электролит, содержащий пары ионов I^-/I_3^- . К настоящему времени разработано большое количество редокс-пар, среди которых популярны комплексы переходных металлов с органическими лигандами [81]. Органическое соединение (пигмент) не проводит электрический ток, так что оно не участвует в транспорте зарядов. Но это и не нужно, поскольку экситон распадается на электрон, переходящий в неорганический оксид — материал с электронной проводимостью, и дырку, которая переходит в электролит — материал с дырочной проводимостью.

В 1995 г. А. Хигер запатентовал ещё один подход к созданию фотоэлектрохимических СЭ — так называемый объёмный гетеропереход (bulk heterojunction). Результаты первого экспериментального исследования СЭ с объёмным гетеропереходом (СЭОГ) были опубликованы в работе [86]. Основная идея заключалась в том, чтобы организовать донорную и акцепторную фазу не в виде плоских слоёв, соприкасающихся по плоской границе раздела, а в виде взаимопроникающей структуры наноразмерных кластеров (рис. 15б). Такая структура реализуется с помощью органических материалов. Время, за которое экситоны, генерируемые внутри одной из двух фаз, доходят до границы раздела, оказывается меньше времени жизни экситона. Тем самым значительно сокращаются рекомбинационные потери [86].

Хотя СЭОГ очень долго не могли выйти на уровень эффективности, присущий ЭГ, интерес к ним не ослабевал в значительной степени потому, что они не требуют жидкого электролита. Это значительно упрощает и удешевляет изготовление СЭ, увеличивает надёжность и срок службы. В следующем разделе 6.2 рассказано об особенностях архитектуры СЭОГ в сравнении с ЭГ, о преимуществах и недостатках соответствующих технологий, а также о конкурентоспособности экситонных СЭ по сравнению с неорганическими СЭ.

6.2. Основные принципы устройства

солнечных элементов с объёмным гетеропереходом

СЭОГ состоит из объёмного гетероперехода, заключённого между электродами (рис. 16). Объёмный гетеропереход представляет собой смесь донорного и акцепторного органических соединений, формирующих отдельные фазы, в которых происходит фотогенерация экситонов. В качестве доноров применяются различные сопряжённые полимеры или олигомеры, а акцепторами обычно служат производные фуллеренов, модифицированные для повышения смешиваемости с донорным компонентом. Впервые использованные в органической фотовольтаике ещё в 1993 г. [88], фуллерены получили распространение за счёт ряда уникальных свойств, таких как высокая способность стабилизировать отрицательный заряд, высокая подвижность электронов и изотропный транспорт заряда.

До сих пор очень популярен применённый ещё в первой работе по СЭОГ (6,6)-фенил- C_{61} -бутировой кислоты метиловый эфир, который обычно обозначается PC_{61}BM или просто PCBM [83, 88]. Более эффективный и более дорогой материал — (6,6)-фенил- C_{71} -бутировой кислоты метиловый эфир (PC_{71}BM) — часто используется в современных СЭОГ [89, 90]. Также ведётся разработка новых производных фуллеренов [91]. Однако фуллерены не лишены недостатков: они практически не поглощают свет видимого диапазона, их сложно

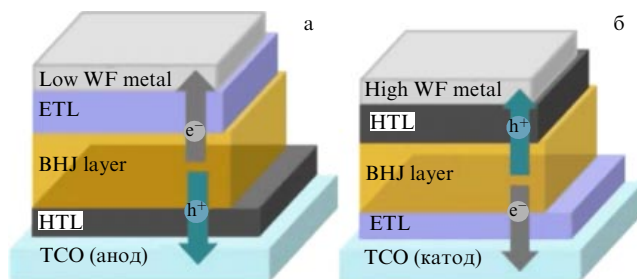


Рис. 16. Схематическое изображение нормальной (а) и обращённой (б) архитектуры СЭОГ [96]. HTL — слой с дырочной проводимостью, ETL — слой с электронной проводимостью, TCO — прозрачный проводящий оксид (обычно индий — титановый оксид, ITO), BHJ layer — слой с объёмным гетеропереходом. Low (High) WF metal — металл с низким (высоким) значением работы выхода.

модифицировать, а их электронные уровни слабо меняются при модификации. Поэтому в настоящее время ведётся поиск нефуллереновых акцепторов. Рекордное значение КПД для солнечной батареи с нефуллереновым акцептором составляет 6,8 % [92], тогда как с помощью производных фуллеренов был получен КПД 11 % [91].

Объёмный гетеропереход многосвязан и практически симметричен относительно электродов. Поэтому локальные статические поля направлены хаотично, а значит, электроны и дырки, образующиеся на границах фаз, могут двигаться к обоим электродам, сталкиваясь и рекомбинируя. Для того чтобы избежать высоких рекомбинационных потерь, стараются изготовить контакт гетероперехода с электродами не напрямую, а через тонкие (3–20 нм) транспортные слои, пропускающие один тип зарядов и не пропускающие другой.

В качестве слоя с дырочной проводимостью часто используется органический полупроводник, состоящий из смеси натриевой соли сульфонированного полистирола и поли-3,4-этилендиокситиофена, так называемый PEDOT-PSS, иногда в этом качестве используют оксиды металлов (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5), а в качестве слоя с электронной проводимостью — ZnO , TiO_x , Nb_2O_5 , LiF [93, 94]. Транспортные слои по-разному влияют на КПД солнечных элементов. Это вытекает из процессов взаимной адгезии слоёв, различных положений уровней энергии, разницы в поверхностных энергиях и поверхностной рекомбинации [93, 94]. Отметим, что обзор [94] имеет химическую направленность и посвящён в основном органическим и гибридным СЭ с объёмными и планарными гетеропереходами.

В архитектуре СЭОГ различают две геометрии: нормальную и обращённую (см. рис. 16). В архитектуре с нормальной геометрией слой с дырочной проводимостью помещается между объёмным гетеропереходом и прозрачным анодом из ИТО, а слой с электронной проводимостью — между объёмным гетеропереходом и катодом, который во избежание энергетических потерь делается из металла с низким значением работы выхода (Al , Ca). В обращённой геометрии слой с электронной проводимостью располагается рядом с прозрачным электродом, который функционирует теперь в качестве катода, а слой с дырочной проводимостью — рядом с непрозрачным анодом, который изготавливается из серебра — металла с высоким значением работы выхода [95]. Замена обычно используемых алюминия и кальция на серебро также положительно сказывается на устойчивости СЭ к кислороду и влаге [95].

Далее мы подробнее разберём факторы, влияющие на стабильность СЭОГ, а сейчас ограничимся одним примером, показывающим разницу между нормальной и обращённой геометрией. В работе [97] сравнивается скорость деградации неинкапсулированных СЭОГ с нормальной и обращённой геометрией. СЭ с нормальной геометрией полностью деградировал за 5 дней, а обращённая геометрия позволила батареям по истечении 40 дней сохранить 80 % первоначального КПД.

Следует иметь в виду, что физически РСВМ (или РЗНТ, $\text{poly}(3\text{-hexylthiophene})$) граничит с обоими транспортными слоями, однако переход электронов в PEDOT-PSS и соответственно дырок в LiF или ZnO энергетически невыгоден. Также отметим, что, переходя на более выгодный энергетический уровень, носитель

заряда теряет энергию. Так, при переходе от РСВМ к Al электрон теряет 0,4 эВ, а при замене в нормальной геометрии алюминиевого катода на серебряный потери составляют 1,3 эВ. Поэтому в нормальной геометрии используются металлы с низкой работой выхода, которые являются сильными восстановителями, но подвержены окислению на воздухе. В целом, устройства с обращённой геометрией практически не уступают по эффективности устройствам с нормальной геометрией. Например, в работе [98] на обращённой геометрии достигнут КПД 9,5 %. С учётом низкой стоимости исходных органических материалов и производства таких СЭ это весьма неплохой показатель.

Малый срок службы — один из наиболее серьёзных недостатков СЭОГ, который снижает интерес промышленности к таким СЭ. общепризнанный способ устранения этого недостатка — инкапсулирование. Оно призвано защитить СЭ от химически активных газов в воздухе, от влажности, от ультрафиолетового (УФ) излучения и механических повреждений. При этом инкапсулирующий материал должен быть химически инертен, обладать высокой прозрачностью и механической прочностью. Наиболее эффективным является инкапсулирование при помощи оптического стекла и эпоксидной смолы [89]. Однако оптическое стекло стоит достаточно дорого, много весит, не обладает гибкостью и плохо интегрируется в технологический процесс создания СЭ. Для изготовления тонкоплёночных СЭОГ в промышленном масштабе необходима разработка новых технологий инкапсулирования, которые позволили бы достаточно дёшево — без применения вакуумных технологий и технологий производства в атмосфере инертных газов — и эффективно защитить СЭОГ от деградации. В настоящий момент существует ряд инкапсулирующих материалов (органических, неорганических или гибридных), которые могут быть использованы для этих целей. Более подробную информацию о тонкоплёночных методах инкапсулирования можно найти в обзоре [99].

Значительное количество публикуемых в настоящее время статей посвящено описанию работы СЭОГ с нормальной геометрией. Однако перспектива перехода от лабораторных испытаний к внедрению явно лучше у СЭОГ с обращённой геометрией ввиду куда более высокой стабильности к воздействию окружающей среды [93].

6.3. Особенности транспорта заряда

в солнечных элементах с объёмным гетеропереходом

Наличие объёмного гетероперехода снижает рекомбинационные потери экситонов, так как они проходят сравнительно малое расстояние, однако сложная морфология такого гетероперехода увеличивает и без того достаточно высокое удельное сопротивление органических полупроводников (а также несколько повышает рекомбинацию свободных носителей заряда). Именно омическое сопротивление становится одним из главных факторов, лимитирующих КПД СЭОГ. В частности, оно не позволяет увеличить толщину слоя объёмного гетероперехода до такой величины, чтобы добиться полного поглощения света в нём. Поэтому следует либо смириться с низкой оптической эффективностью СЭ, либо использовать высокоэффективные и дорогие светопреобразующие структуры.

Поскольку фуллерены и другие органические акцепторы слабо поглощают в видимом диапазоне, в боль-

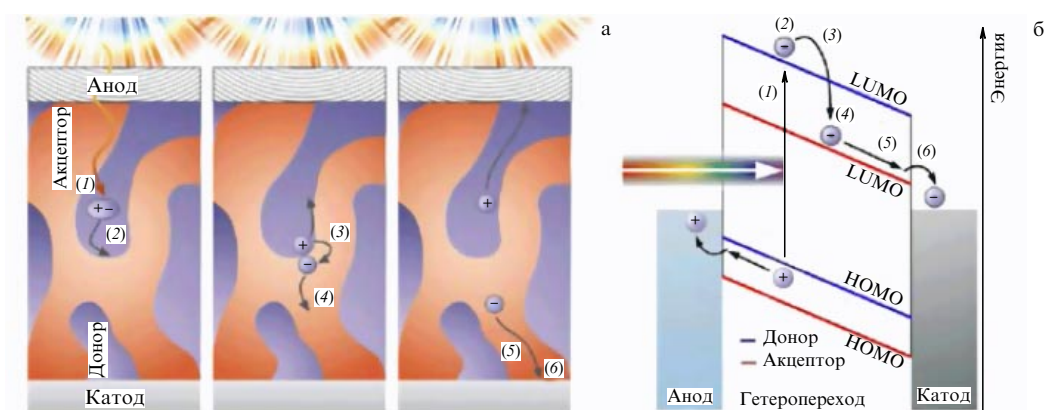


Рис. 17. (В цвете онлайн.) Схема поглощения света и транспорта заряда в СЭОГ [83]. (а) Схема кинетики процесса. (б) Упрощённая энергетическая диаграмма. Здесь (1) — возникновение синглетного экситона при поглощении фотона в доноре материала, (2) — диффузия экситона к поверхности акцептора, где образуется эксиплекс, (3) — снижение потенциальной энергии, соответствующее образованию эксиплекса и переносу электрона на молекулу акцептора, (4) — образование полярной пары с избыточной кинетической энергией, (5) — разделение полярной пары, т.е. образование свободных поляронов, (6) — прыжковый транспорт заряда к электродам и извлечение заряда. На стадиях (2–4) потери происходят за счёт парной рекомбинации, на стадиях (5, 6) — за счёт непарной рекомбинации. НОМО, LUMO — высшая заполненная и низшая вакантная молекулярные орбитали.

шинстве объёмных гетеропереходов практически все экситоны генерируются в донорном слое. В соответствии с правилами отбора, генерируемые экситоны имеют спин 0 и называются синглетными. Время их жизни в органических полупроводниках составляет примерно 1 нс, и они излучательно рекомбинируют, что называется фотолуминесценцией [83]. В определённых условиях экситоны могут переходить из синглетного в триплетное состояние со спином 1. Излучательная рекомбинация триплетных экситонов запрещена по спину, поэтому их время жизни на несколько порядков выше, чем у синглетных [83]. Существуют подходы, использующие синглет-триплетные переходы для улучшения времени жизни экситонов, например, введение в органический полупроводник флуоресцентных комплексов платины [100].

При приближении к границе раздела фаз экситон взаимодействует с ней, образуя так называемый эксиплекс [83]. Эксиплекс — это электронно-дырочная пара с более низкой потенциальной энергией, чем у экситона (рис. 17). При определённых условиях можно зафиксировать непосредственное возбуждение эксиплекса. Так, авторам статьи [87] посредством создания складчатой структуры удалось продлить диапазон поглощения на 200 нм в сторону больших длин волн. Известное теоретическое объяснение этого эффекта заключается в том, что такая структура позволяет активизировать прямое возбуждение эксиплекса [101].

На следующей стадии эксиплекс передаёт электрон молекуле акцепторной фазы. Этот процесс происходит за время порядка 20–30 фс [83]. Дырка остаётся в донорной фазе и подхватывается электроотрицательной молекулой. Получившийся комплекс с переносом заряда называется полярной парой. Хотя бывшие электрон и дырка уже находятся в разных фазах, между ними всё ещё существует кулоновское притяжение. За счёт кинетической энергии или (в меньшей степени) под действием локального статического поля полярная пара может преодолеть это притяжение и диссоциировать на поляроны — квазичастицы, описывающие движущийся заряд

с учётом возмущения среды. Это возмущение в аморфном органическом полупроводнике существенно сильнее, чем в твердотельном неорганическом полупроводнике, имеющем кристаллическую природу. Эффективность разделения полярной пары в основном зависит от разности потенциальных энергий экситона и полярной пары. Эта разность равна кинетической энергии связанных поляронов, позволяющей преодолеть кулоновское взаимодействие [83]. Так как движение поляронов стохастическое, так же как и направление локального электрического поля, то может происходить рекомбинация полярной пары, которая называется парной (geminate).

Потенциальная энергия экситона примерно равна разности между нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО, в зарубежной литературе — LUMO) и высшей занятой молекулярной орбиталью (ВЗМО, в зарубежной литературе — НОМО) среды, в которой образуется экситон, т.е. донора. Потенциальная энергия полярной пары равна разности между НСМО акцептора и ВЗМО донора. Поэтому при превращении экситона в полярную пару выделяется избыточная энергия, равная разности НСМО донора и НСМО акцептора. Чем выше НСМО донора, тем выше кинетическая энергия поляронов и, соответственно, тем больше вклад диссоциированных полярных пар в фототок. С другой стороны, при фиксированной ширине запрещённой зоны для донора более высокому НСМО соответствует более высокое ВЗМО и более низкое напряжение в открытой цепи (V_{oc}), которое можно грубо оценить как НСМО акцептора минус ВЗМО донора. Поэтому при подборе энергетического зазора между молекулярными орбиталями донора и акцептора приходится искать баланс между током и напряжением.

Благодаря ненулевому напряжению между электродами электрическое поле в гетеропереходе в среднем способствует движению диссоциированных положительных и отрицательных поляронов к соответствующим электродам. При этом движении они пересекают границы раздела фаз, где могут взаимодействовать с мо-

лекулами — носителями противоположного заряда, вновь объединяясь с ними в полярные пары, которые затем могут рекомбинировать [83]. Такая рекомбинация называется непарной (nongeminate).

Процесс переноса заряда в органических полупроводниках довольно медленный, он носит прыжковый характер и осуществляется в основном через туннелирование и термическую активацию. Кроме того, носители заряда, имеющие энергию, меньшую определённого предела, называемого транспортной энергией, не участвуют в транспорте заряда и должны рассматриваться как связанные. В этих условиях действуют два механизма непарной рекомбинации: бимолекулярная рекомбинация между свободными носителями и рекомбинация хвоста зоны (band tail recombination). В последнем процессе носители заряда с низкой энергией выступают в роли электростатических ловушек. До сих пор не существует единого мнения о том, какова относительная роль этих механизмов в СЭОГ [83, 102]. Мы отметим лишь, что непарная рекомбинация увеличивается с уменьшением толщины СЭ, поскольку заряды рекомбинируют именно на границе раздела фаз, тогда как парная рекомбинация, наоборот, уменьшается, поскольку экситоны с большей вероятностью успевают достигнуть границы раздела фаз.

6.4. Основные стратегии развития

солнечных элементов с объёмным гетеропереходом

По указанным в разделе 6.3 причинам контроль морфологии гетероперехода в СЭОГ — одна из основных задач улучшения работы таких элементов. В СЭ с достаточно высокой эффективностью кластеры одной фазы имеют размер примерно от десяти до нескольких десятков нанометров [91, 94]. Помимо сочетания донорного и акцепторного компонентов большое влияние на морфологию оказывают отжиг, растворители и добавки [103–106].

В полимер-фуллереновых системах добавки могут повышать КПД примерно в полтора раза ввиду лучшего транспорта экситонов, уменьшения рекомбинационных потерь, а также ввиду возможности оптимизации размеров однофазных кластеров, так как добавки влияют на эти размеры. Отжиг позволяет улучшить чистоту фаз в кластерах, что также приводит к снижению рекомбинационных потерь. Однако нагревание требует дополнительных затрат времени и энергии, поэтому поиск полимер-фуллереновой смеси, которая не требовала бы отжига [94], ведётся, и прогресс на этом пути достигнут: получен СЭ с КПД 8 % без отжига и даже без добавок [106].

В последнее время большое внимание уделяется разработке прозрачных электродов, альтернативных ИТО, который обладает высокой прозрачностью и низким удельным сопротивлением, но весьма дорог, так как включает индий и не очень технологичен. В качестве альтернативы в литературе рассматриваются алюминиево-цинковый оксид (AZO), легированный фтором оксид олова (FTO), электроды в виде сетки серебряных нанопроводов, листов графена, токопроводящих полимеров (например, PEDOT-PSS), углеродных нанотрубок и т.д. В этой области достигнут значительный прогресс [107, 108].

Необходимо отметить, что для гибких тонкоплёночных СЭ прозрачные хрупкие оксиды не подходят. Наибо-

лее привлекательными кандидатами в настоящий момент выглядят композитные Ag-PEDOT-PSS электроды, которые дают достаточно высокую прозрачность и могут быть напечатаны серебряными чернилами с помощью методов, совместимых с рулонной технологией [108].

6.5. Элементы Гретцеля

Сравнительно высокое удельное сопротивление аморфных органических полупроводников и сложная морфология объёмного гетероперехода делают проводимость фактором, ограничивающим эффективность СЭОГ. Развитие элементов Гретцеля нацелено на то, чтобы использовать высокую спектральную чувствительность органических фотоэлектрических материалов, избегая высокого удельного сопротивления. Так как принцип действия ЭГ уже объяснён в разделе 6.1, в этом разделе мы рассмотрим работу ЭГ более детально, чтобы понять достоинства и недостатки ЭГ.

Типичный ЭГ состоит из пористого широкозонного полупроводника (TiO_2 , ZnO или SnO_2), покрытого монослоем пигмента (комплексы рутения, например, N719, родамин или рибофлавин) и погружённого в раствор электролита с редокс-парами (как правило, I^-/I_3^-). Вся эта система заключена между двумя электродами, хотя бы один из которых должен быть оптически прозрачным, второй может быть металлическим (рис. 18). Схема ЭГ, показанная на рис. 18, является геометрически упрощённой. На самом деле, как явствует из рис. 15, никакой плоской слоистости в структуре широкозонный полупроводник – пигмент – электролит – катализатор нет. Для ускорения процесса регенерации редокс-пар на втором электроде он покрывается катализатором, как правило, субмикрометровым слоем платины.

Инжекция электронов в TiO_2 очень быстрая и происходит за время порядка 20–50 фс [109]. Такая высокая эффективность инъекции требует перенапряжения около 100–150 мВ, которое создаётся разностью энергий НСМО пигмента и нижнего уровня зоны проводимости TiO_2 . По пути к аноду фотоэлектроны участвуют в восстановлении окисленных молекул пигмента или электролита, диффундировавших в диоксид титана. Этот процесс предотвращает рекомбинацию транспортируемых отрицательных зарядов — электроны оказываются связанными.

Использование пары I^-/I_3^- позволяет наиболее существенно снизить рекомбинацию и достигнуть значительного времени жизни электронов [110]. Эффективность этой редокс-пары, с одной стороны, связана с малым размером и высокой подвижностью йодид и трийодид ионов, а с другой стороны, имеет место за счёт очень

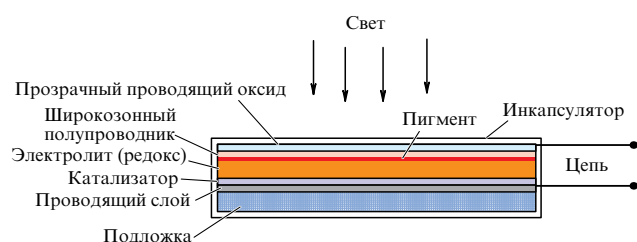


Рис. 18. Общая схема элемента Гретцеля (согласно описанию, данному в работе [110]).

высокого (около 600 мВ) перенапряжения, которое обеспечивает быстроту восстановления красителя, но существенно снижает напряжение на выходе. Другим недостатком пары I^-/I_3^- является её химическая активность, особенно коррозионная активность по отношению к металлам. Это затрудняет инкапсулирование и снижает время жизни ЭГ из-за образования дефектов в оболочке и вытекания электролита.

Наиболее популярной альтернативой I^-/I_3^- являются комплексы кобальта (Co^{2+}/Co^{3+}), которые в паре с порфириновыми пигментами позволяют достигнуть больших значений напряжения в открытой цепи, а значит, и большей эффективности преобразования энергии. Так, в статье [111] сообщается о рекордном КПД 13 %, что является уникальным результатом для экситонных СЭ. Основной проблемой, связанной с использованием кобальтовых комплексов, является их склонность к рекомбинации с электронами из TiO_2 . Этот процесс уменьшает время жизни ЭГ. Проблему пытаются решить за счёт введения громоздких лигандов, препятствующих захвату электронов, однако наличие таких лигандов ухудшает диффузию [110].

Между тем как I^-/I_3^- , так и Co^{2+}/Co^{3+} используются в виде органического раствора. Необходимость защиты от испарения и утечки растворителя порождает большие проблемы, а равномерное заполнение элементов электролитом довольно сложно масштабировать [112]. Поэтому для развития ЭГ очень важно заменить жидкий электролит не менее эффективным твёрдым или квазитвёрдым электролитом. К последним при комнатной температуре относятся так называемые ионные жидкости. Их отличает высокая химическая и температурная стабильность, хорошая ионная проводимость, но и высокая вязкость, которая замедляет ионный транспорт [112, 113]. Также могут применяться желирующие агенты (как органические, так и неорганические) [113]. Желирующие агенты стабилизируют систему, однако не исключают утечку растворителя. Кроме того, если желирование происходит при помощи неорганических наночастиц, то может происходить расслоение гелевой системы на органическую и неорганическую фазы [113].

Для того чтобы преодолеть эти недостатки, были сделаны попытки использования полимерных систем, которые можно разделить на три типа (см., например, [113]).

1. Полимерные электролиты — ионные проводники, полученные растворением солей и пластификаторов в полимере с высокой молекулярной массой.

2. Полиэлектролиты — полимеры, содержащие в своей цепи катионные или анионные группы, противоионы которых сольватированы полярным растворителем и способны двигаться.

3. Гель-полимерные электролиты, в которых проводящие свойства обеспечивает раствор соли, а полимер служит желирующим агентом, создающим трёхмерную сетку, внутри которой ионы могут свободно перемещаться.

В настоящее время применение полимерных электролитов позволило добиться эффективности преобразования солнечной энергии 8–10 % и довольно высокой стабильности (потеря 1–10 % эффективности за 700–1000 ч непрерывного освещения в зависимости от системы) [113]. Проблемной стадией в этих системах по-прежнему остаётся транспорт заряда. Полимерные электролиты

уступают жидким по этому параметру, таким образом, твердофазные ЭГ отстают по эффективности от классических ЭГ. Однако полимерные электролиты имеют большой потенциал развития, поскольку полимеры легко интегрируются в технологический процесс.

Наконец, существуют ЭГ, не использующие ионную проводимость. Электролит в них заменён слоем с дырочной проводимостью, как в СЭОГ. Наиболее эффективный материал с дырочной проводимостью, применяемый в ЭГ в настоящий момент, сокращённо называется *spiro-OMeTAD*. Химически это 2,2',6',6'-тетракис(4-метоксифенил)-9,9'-спиробифлюорен. Наибольший КПД, достигнутый с использованием *spiro-OMeTAD*, допированного комплексом кобальта, составляет 7,2 % [114]. Также существуют работы по созданию ЭГ со *spiro-OMeTAD*, полностью напечатанных на принтере, хотя КПД этих СЭ пока что много ниже (1,7 %) [115].

Более эффективны ЭГ с жидким электролитом, но само его наличие является их главным недостатком. Во-первых, все компоненты ЭГ, кроме жидкого электролита, могут быть нанесены по рулонной технологии [112], которая является оптимальной для массового производства тонкоплёночных СЭ. Производство твердотельных ЭГ по рулонной технологии может оказаться рентабельным начиная с более низких значений КПД. Во-вторых, жидкий электролит, в отличие от твёрдого, может вытекать через микротрещины в инкапсулирующей оболочке, которые неизбежно образуются со временем из-за коррозионного действия электролита. Поэтому мы предполагаем, что именно твердотельные ЭГ являются наиболее перспективными в рамках данного направления [112].

Что касается продолжительности жизни ЭГ, то они исторически были в более выгодном положении, чем СЭОГ. Уже в первой работе по ЭГ отмечалось, что в течение двух месяцев непрерывного освещения эффективность модуля снизилась всего на 10 % [85] (для неинкапсулированных СЭОГ КПД за это время практически обнуляется). Однако в настоящее время это преимущество ЭГ над СЭОГ уже не кажется столь очевидным. В целом, для того чтобы ЭГ могли конкурировать с другими СЭ, требуется дальнейшая оптимизация технологий производства.

6.6. Общие перспективы экситонных солнечных элементов

Для того чтобы стать коммерческим продуктом, экситонные СЭ должны выдерживать конкуренцию, с одной стороны, с солнечными батареями из кристаллического кремния (90 % рынка), а с другой — с тонкоплёночными неорганическими СЭ (10 %). Пока экситонные СЭ сильно уступают по эффективности первым и вторым [116].

Эффективность, безусловно, является важным параметром, однако нельзя судить о конкурентоспособности по ней одной. С ценой за киловатт-час больше коррелирует такой параметр, как EPBT (Energy PayBack Time), т.е. время возмещения энергетических затрат. Параметр EPBT для СЭ зависит от освещённости, поэтому для сравнения мы брали данные для освещённости 1700 кВт ч м⁻² в год, что соответствует странам юга Европы. Азия, Африка, Австралия, США, Центральная и Южная Америка в среднем освещены более интенсивно. По этому параметру СЭОГ существенно опережают

остальные СЭ [116]. Так, путём анализа жизненного цикла [116] удалось показать, что уже при существующих технологиях СЭОГ обладают параметром ЕРВТ в 90 дней при КПД всего 3 %.

Дальнейшая оптимизация может довести ЕРВТ до 17 дней при КПД 3 %, а совершенствование технологий (включая вторичную переработку, увеличение времени жизни и т.д.) может довести ЕРВТ до семи дней при КПД 3 % и до одного дня при КПД 15 %. Другие оценки дают несколько больший ЕРВТ для органических солнечных батарей (100–190 дней) [117]. Для сравнения, ЕРВТ для СЭ на основе CdTe (чемпион по ЕРВТ среди неорганических солнечных батарей) оказывается порядка 250–750 дней [117]. ЭГ при довольно оптимистичном предположении о времени жизни в 20 лет имеют ЕРВТ около одного года [118]. Более одного года оказывается и ЕРВТ для СЭ на основе перовскитов (см. раздел 7), полученных методом осаждения из газовой фазы, если принять их время жизни равным 15 лет и КПД 15,4 % [119].

В литературе есть оценки стоимости электричества для СЭОГ (например, [120]), согласно которым делается вывод, что зависимость цены на электричество от эффективности и времени жизни имеет вид кривой с насыщением, так что при КПД в 10 % и времени жизни в 10 лет цена почти достигает минимума, выходя на плато. При КПД 3 % и времени жизни 3 года органическая фото-вольтаика уже будет способна конкурировать с кремниевой, при КПД 5 % и времени жизни 5 лет — с углём, а при КПД 10 % и времени жизни 5–10 лет — с атомной энергией.

Теперь рассмотрим перспективы СЭОГ по сравнению с ЭГ. К настоящему моменту выяснены основные причины деградации СЭОГ: УФ-излучение, кислород и влажность, а также плохая адгезия пигмента и электролита с полупроводником [116]. Путём синтеза новых фотоэлектрических материалов, оптимизации архитектуры СЭ, а главное — оптимизации инкапсулирования [99] (напомним, что инкапсулирование устраняет первые три причины деградации СЭОГ), за два десятилетия исследований удалось довести время жизни СЭОГ с первоначальных нескольких часов до 6–8 лет [89]. Отметим, что время жизни определяется как количество лет, за которое солнечная батарея теряет 20 % эффективности [89]. Для измерения времени жизни проводится ускоренное тестирование при непрерывном освещении симулятором обычного (неконцентрированного) солнечного света. Часы непрерывной работы, за которые СЭ деградирует на 20 %, пересчитываются на реальные часы солнечного освещения за данное количество лет. При этом стандарт солнечного света на поверхности Земли (AM1.5, рис. 16) предполагает, что СЭ размещён на географической широте примерно 50°.

Некоторые исследователи считают, что ЭГ способны функционировать дольше 6–8 лет, а именно в течение 20 лет, поскольку выгорание пигмента в обычном солнечном свете происходит именно за это время [122–124]. Однако при сравнении ЭГ с СЭОГ следует учитывать такие недостатки ЭГ, как возможность вытекания или испарения растворителя при образовании микротрещин в оболочке, а для квазитвёрдых полимерных электролитов — нестабильность самого электролита. В качестве примера можно привести работу, выполненную Гретцелем с сотрудниками [111], где ЭГ с рекордным КПД 13 % потерял 20 % эффективности в течение 500 ч непрерыв-

ного освещения из-за нестабильности полимерного электролита spiro-OMeTAD. Если сравнить это с лучшим СЭОГ, где наблюдалась потеря КПД всего 11 % при 2000 ч непрерывного освещения [89], то ясно, что проблема стабильности стоит перед ЭГ с той же остротой, что и перед СЭОГ. В этой ситуации на первый план выходит цена СЭ.

СЭОГ очень дешёвы ввиду низкой стоимости основных компонентов. Анализ жизненного цикла СЭОГ показал, что наиболее дорогой частью солнечной батареи является прозрачный ИТО-электрод (87 % стоимости), на втором месте стоит барьерная ПЭТ-плёнка (полиэтилен-терефталат, 7 % стоимости) [122]. Заменяв электрод на основе ИТО на серебряный сетчатый электрод, можно достичь многократного снижения стоимости и ЕРВТ, избавившись от наиболее хрупкого компонента в составе солнечной батареи, а также сделать органическую фото-вольтаику не зависящей от редкого элемента индия [117, 122].

Другим, не менее важным, фактором является возможность переработки компонентов из раствора, что, в свою очередь, открывает возможность для применения многообразных техник полива и печати, совместимых с непрерывным и легко масштабируемым производством по рулонной технологии [122]. Для того чтобы использовать это преимущество, необходимо максимально упростить все стадии производства, исключая из них вакуум и инертные газы, а также снижая температуру переработки до как можно более низких значений. В качестве примера можно привести работу [123], в которой описана печать 14-слойного tandemного элемента шириной 305 мм при обычных атмосферных условиях и нагреве, не превышающем 140 °C, со скоростью порядка 1 м мин⁻¹. Хотя КПД, измеренный на площади 52,2 см², составил всего 1,6 %, следует помнить, что этот результат является лишь одной из первых ступеней в работе по масштабированию и промышленному внедрению продукта.

Последнее преимущество СЭОГ, на которое следует указать, — это то, что органические полупроводники идеально подходят для гибкой тонкоплёночной фото-вольтаики. Это значительно расширяет возможности применения СЭ. Интересным примером является интеграция солнечных батарей в одежду [124].

На основании изложенного выше можно сказать, что следующие сильные стороны экситонных СЭ способны вывести их в промышленное производство.

1. Низкая стоимость компонентов. Пористый диоксид титана и органические пигменты в ЭГ, донорные и акцепторные органические полупроводники в СЭОГ стоят гораздо дешевле, чем очищенные неорганические полупроводники. К тому же экситонные СЭ относятся к тонкоплёночным элементам, в которых расход сырья очень мал.

2. Легко масштабируемая технология. СЭОГ и ЭГ могут производиться в рамках рулонной технологии.

3. ЭГ и СЭОГ могут обойтись без использования редких элементов. Это делает их не только дешевле, но и стабильнее по цене. Правда, в ЭГ используется платина или рутений, но возможность найти альтернативу этим редким элементам существует [121, 122].

Таким образом, экситонные СЭ вполне могут стать одними из главных элементов фотоэлектрических технологий, несмотря на относительно низкие КПД и время жизни по сравнению с СЭ на основе неорганических

соединений (25 лет). Для этого необходимо дальнейшее снижение их стоимости при сохранении уже достигнутого КПД. Это означает необходимость тщательного подбора компонентов и технологий переработки, которые были бы достаточно дешёвы, чтобы поддерживать низкий уровень ЕРВТ и в то же время позволяли бы повысить эффективность и время жизни солнечных батарей. Для СЭОГ такая цель означает поиск новых методов инкапсулирования, позволяющих увеличить время жизни свыше нынешних 6–8 лет, а также разработку более дешёвых и не менее эффективных электродов и не требующих отжига полимерных композиций. Для ЭГ эта цель, скорее всего, означает переход к стабильным твердотельным электролитам, открывающим возможности для масштабирования, разработки новых пигментов и материалов для нижнего электрода, не требующих таких дорогих катализаторов, как платина или рутений.

Впрочем, следует отметить, что многолетние попытки исследователей повысить КПД СЭОГ и ЭГ не привели к желаемым результатам. Наиболее удачным оказалось структурирование полупроводников в ЭГ, которое, однако, повысило стоимость элемента соответственно приросту его КПД [121]. Замена пигмента в ЭГ на квантовые точки привела в отдельных случаях к увеличению КПД, но это увеличение незначительно и при производстве будет сопровождаться существенным удорожанием (см., например, [94] и заключение данного обзора). Замена органических электролитов на неорганические снизила стоимость, но уменьшила КПД ЭГ. КПД СЭОГ также пока не удалось довести до уровня, сравнимого с современной коммерческой фотовольтаикой. Принять существующие значения КПД, концентрируясь на дальнейшем снижении стоимости для коммерческих компаний, означает недешёвые рутинные разработки без гарантии возврата инвестиций. Поэтому в настоящий момент интерес инвесторов к классическим ЭГ и СЭОГ заметно ослабел на фоне всплеска интереса к СЭ на основе перовскитов. Вновь созданные СЭ на основе перовскитов почти в два раза превосходят ЭГ и СЭОГ по КПД. Этим новым СЭ посвящён следующий раздел 7.

7. Солнечные элементы на основе металлоорганических материалов

В этом разделе мы рассмотрим успехи и недостатки нового для солнечной фотовольтаики направления — конверсии солнечной энергии в электрическую с использованием металлоорганических структур. В первую очередь, это поликристаллические среды, называемые металлоорганическими перовскитами (МОП), во вторую очередь — так называемые координационные полимеры, а именно металлоорганические каркасы (metal-organic frameworks). Рассмотрены причины возникновения этого направления, эволюция архитектуры солнечных элементов на основе МОП, а также перспективы дальнейшего развития СЭ на основе металлоорганических структур.

7.1. Металлоорганический перовскит в элементах Гретцеля

Ископаемый перовскит (CaTiO_3) — сравнительно редкий минерал, обнаруженный в XIX в. на Урале и похожий по консистенции на сухую глину. Он состоит из микро-

кристаллов кубической формы. В природном перовските слабо искажённый кубический кристалл сформирован атомами титана, находящимися в узлах решётки, причём в центрах псевдокубов располагаются атомы кальция. Атомы кислорода образуют вокруг атомов титана практически правильные октаэдры, которые немного развёрнуты и наклонены относительно идеальных положений. Среди известных соединений, имеющих аналогичную кристаллическую структуру (структуру перовскита), находятся галогениды, которые называются синтетическими перовскитами. Такие галогениды формируются, например, в процессе импрегнирования (пропитки) металлоорганическим прекурсором — раствором галогенида тяжёлого металла (например, хлорида или бромида свинца), смешанного с органическим галогенидом (типа хлорида, йодида или бромида метиламмония) некоторых пористых материалов. Критическим для формирования кристаллов является присутствие в таком прекурсор галогенид-иона (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [125].

Как было недавно экспериментально обнаружено, галогениды с кристаллической структурой, как у природного перовскита, позволяют достичь удивительно высокой конверсии солнечного излучения в фототок. Расчётное значение КПД СЭ на основе перовскитов составляет 25 %, как у лучших образцов СЭ первого поколения, и этот уровень в скором времени будет достигнут [125]. С 2009 г. на момент подготовки настоящей работы, по данным базы научных публикаций SCOPUS, число статей, содержащих фразу "perovskite solar cell" составило более 650, с каждым годом увеличиваясь экспоненциально. Из них работы в журналах с импакт-фактором свыше 5 составляют не менее 50 %. Что же способствовало такому вниманию исследователей к этим материалам?

Впервые в качестве поглотителя солнечного излучения галогениды с кристаллической структурой перовскита были использованы в процессе усовершенствования элементов Гретцеля с целью увеличения их КПД [126]. В этой работе группа Коджымы классифицировала металлоорганический перовскит как новый тип пигмента. Однако после измерения коэффициента оптического поглощения МОП, значительно превышающего аналогичные величины для органических красителей (на 2 порядка в диапазонах видимого света и ближнего ультрафиолета), СЭ на основе МОП были выделены в самостоятельное направление солнечной фотовольтаики [125, 127–142].

7.2. Кристаллические особенности и структура запрещённой зоны металлоорганических перовскитов

МОП — это материалы с химической формулой ABX_3 и определённым типом кристаллической структуры, показанным на рис. 19а. В европейской терминологии элементы A и B называются катионами, а элемент X — анионом, однако в отечественной анионом принято называть кластер BX , а катионом — элемент A . Для металлоорганических перовскитов в качестве катиона A обычно выступают органические соединения типа метиламмония (CH_3NH_3^+), формамидина ($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) и гуанидина ($(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$) с ионными радиусами от 0,18 до 0,23 нм. В качестве меньшего катиона B (по европейской терминологии) выступают тяжёлые металлы Pb, Ge, Eu, Cu либо Sn с ионными радиусами от 0,07 до

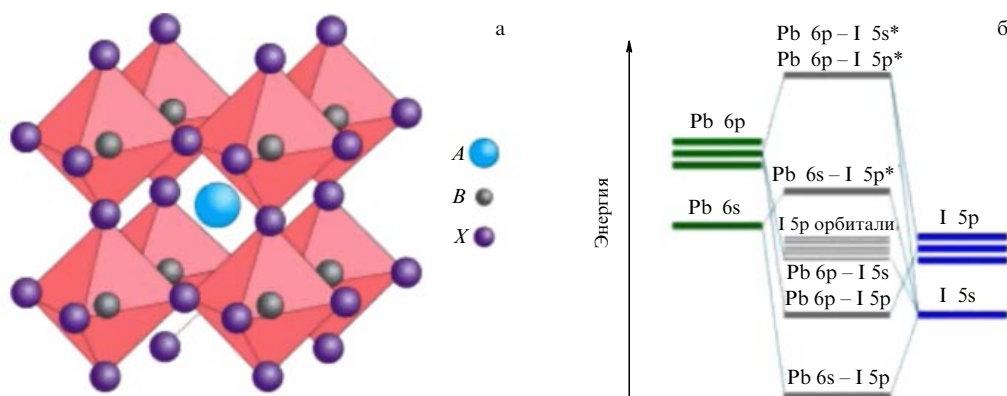


Рис. 19. (а) Кристаллическая структура синтетических перовскитов с металлоорганическими катионами (A , B) и анионами (X). (б) Энергетическая структура электронных состояний в металлоорганическом перовските на примере $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, сформированная энергетическими уровнями катион-анионного кластера $[\text{PbI}_6]_4$ (из обзорных работ [129, 130]).

0,12 нм. В качестве аниона X обычно используются I, Br, Cl, F с ионными радиусами от 0,13 до 0,22 нм соответственно. Энергетическая структура электронных состояний металлоорганического перовскита представлена на рис. 19б.

Поскольку геометрические размеры катионов и анионов варьируются в широких пределах, то и кристаллическая структура МОП может быть различной: кубической, орторомбической, тетрагональной и т.д. Однако один и тот же кристалл может обладать несколькими кристаллографическими структурами (что является важным недостатком этого материала как основного в СЭ), а фазовый переход второго рода между ними осуществляется при повышении температуры (обычно $T > 60^\circ\text{C}$) из-за низкой энергии кристаллической решётки [127]. Помимо прочего, перовскиты могут координироваться в различных плоскостях, включая 3D-, 2D-, 1D- и 0D-структуры [128]. В частности, эта особенность побудила в конце 1990-х годов исследовать влияние пространственного ограничения на физические свойства слоистых неорганических перовскитов: экситонное излучение, высокую подвижность зарядов, нелинейную оптику со сверхбыстрым откликом и даже поляритонное излучение [128].

Интерес к МОП обусловлен не только наличием фотоэффекта, но и другими достоинствами. Среди них главным является высокое оптическое поглощение, которое позволяет тонкоплёночному экситонному СЭ на основе МОП поглощать большую часть солнечного света без использования светоулавливающих структур [125]. Для некоторых МОП в ближнем УФ-диапазоне коэффициент поглощения достигает значений порядка 10^6 см^{-1} , что соответствует глубине проникновения излучения всего на 10 нм при длине волны в 300 нм [129, 130]. Эта особенность определяется структурой запрещённой зоны сложного кристалла. Основной вклад в её формирование вносит неорганический кластер BX_3 , в то время как органический катион A существенного влияния не оказывает. В частности, для наиболее популярного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ валентная зона формируется σ -связями Pb 6s–I 5p, а зона проводимости — π -связями Pb 6p–I 5p и σ -связями Pb 6p–I 5s (рис. 19б) [131, 132]. Расчёты с использованием так называемого метода функционала плотности (density functional theory) и экспериментальные значения показателей поглощения указывают на прямозонные электронные переходы [133,

134]. При этом учёт спин-орбитального взаимодействия уменьшает эффективную ширину запрещённой зоны [134].

Значение статической диэлектрической проницаемости МОП и её дисперсия в области частот ниже 1 кГц подтверждают ионную структуру кристаллов и низкую энергию кристаллической решётки [135–137]. В итоге интегральный коэффициент поглощения МОП в солнечном спектре оказывается сравнимым с коэффициентом поглощения легированных многокомпонентных полупроводников, таких как CdTe, что, конечно же, уникально для экситонного СЭ.

Возможности современной химии позволяют синтезировать перовскиты при комнатной температуре, для чего достаточно комбинировать варианты катионов и анионов. Это стимулировало проведение масштабных экспериментов по исследованию величин запрещённой зоны различных МОП для поиска оптимального варианта. Методом фотоэлектронной спектроскопии были исследованы энергетические уровни и построены схемы оптических переходов в МОП различного химического состава. Запрещённая зона МОП может варьироваться от 3,1 до 1,1 эВ, что наиболее предпочтительно для солнечной фотовольтаики, особенно для батарей с параллельным разделением спектра. Как уже отмечалось, с увеличением размера катиона A ширина запрещённой зоны практически не изменяется, а существенное увеличение её (с 1,4 до 2,2 эВ) происходит ввиду неизбежного влияния радиуса катиона на кристаллографическую структуру по правилу Гольдшмидта. Таким образом, наибольший вклад в изменение ширины запрещённой зоны вносит вариация состава неорганической части МОП; добиться изменения в 0,4 эВ можно комбинацией катионов Pb и Sn в одном кристалле, а изменения в 1,6 эВ — комбинацией анионов [138].

7.3. Эволюция архитектуры солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов

Эволюция архитектуры солнечных элементов на основе МОП (рис. 20) отражает борьбу технологов и исследователей за повышение КПД и срока службы дешёвых СЭ экситонного типа, для которых коммерческая стоимость изначально оценивалась намного ниже конкурентных [129, 130, 139–141]. Поясним детально каждый из этапов, проиллюстрированных на рис. 20а–ж.

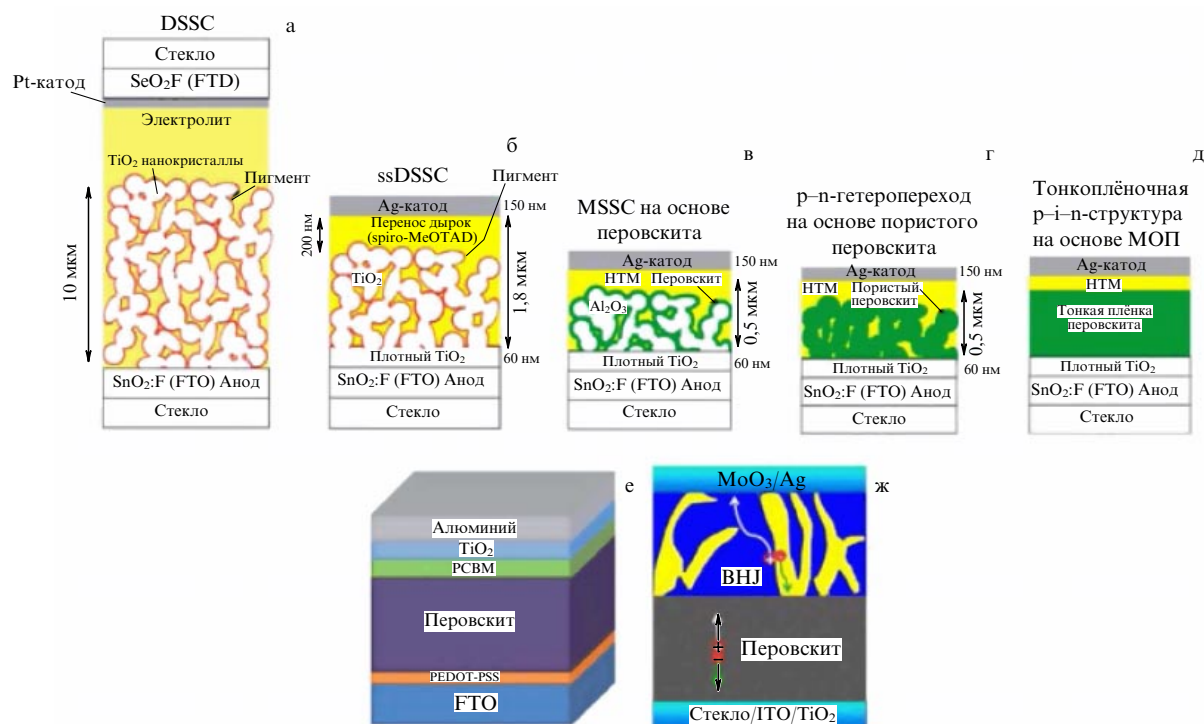


Рис. 20. Эволюция архитектуры СЭ на основе МОП от первых фотоэлектрохимических ячеек Гретцеля (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cell) (а) до современных тонкоплёночных гетеропереходных структур типа $p-i-n$ (е) и $p-n$ (ж). (Скопировано из [139, 140].) На рис. а–д надпись HTM означает Hole Transporting Material (дырочно-проводящий материал), в данном случае — твёрдый электролит. MSSC — Meso-Superstructured Solar Cell, ssDSSC — твердотельная фотоэлектрохимическая ячейка Гретцеля (solid-state DSSC). На рис. ж надпись BHJ — Bulk Heterojunction (объёмный гетеропереход).

Интерес исследователей к органо-неорганическим кристаллическим материалам, таким как МОП, появился в 2009 г. с выходом работы [126] о жидкостном фотоэлектрохимическом элементе типа ЭГ с МОП в качестве пигмента, в которой был заявлен КПД 3,8 %. Несмотря на то что авторы работы [126] ещё в 2006 г. предложили подобную структуру (рис. 20а), её недостатком осталось то, что материал с дырочной проводимостью (ДПМ), а именно жидкий полярный электролит, за несколько минут растворял ионные кристаллы МОП. Значимый шаг в развитии МОП был сделан в 2011 г. [142]. Новое технологическое решение — использовать предварительную обработку пористого диоксида титана жидким $Pb(NO_3)_2$ перед осаждением на него прекурсора (галогенида органического лиганда) — позволило получить фотоэлектрохимический элемент с наноразмерными кристаллами МОП, аналогичный предыдущим, но с КПД, возросшим до 6,5 %. Однако проблема влияния жидкого полярного ДПМ, растворяющего ионные кристаллы перовскита, осталась.

Через год, в 2012 г., был совершён скачок в величине КПД для ЭГ. Группы под руководством Гретцеля и Пака использовали для импрегнирования фотоэлектрического слоя (пигмента) субмикрометровый слой пористого полупроводника (0,6 мкм), а в качестве электролита — твердотельный органический полимер spiro-MeOTAD (рис. 20б). Результатом совместной работы двух групп стали КПД 9,7 % и стабильность ячейки в течение 500 ч непрерывной работы [143].

В том же 2012 г. группа под руководством Снэйса добила КПД 11 % для ЭГ, в котором также произошла замена жидкофазного электролита [144]. Главным отли-

чием этой работы было использование нового МОП ($CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$), обладающего более высокой стабильностью. МОП и пористый TiO_2 отделял друг от друга нанометровый слой широкозонного диэлектрика (Al_2O_3) (рис. 20в), нанесённого с помощью послойного атомного осаждения (ALD, Atomic Layer Deposition). Этот диэлектрический слой блокировал рекомбинацию электронов, находящихся в слое TiO_2 , с дырками, находящимися в электролите. Однако он уменьшал перенос электронов через слой пористого TiO_2 к аноду ЭГ (транспорт электронов через Al_2O_3 осуществлялся за счёт туннельного эффекта). В то же время данный СЭ обладал неожиданно высоким КПД. Это дало основание полагать, что МОП является не только аналогом пигмента в ЭГ, но и материалом с электронной проводимостью (ЭПМ), хотя и с более низкой проводимостью, чем диоксид титана.

Базируясь на структуре ЭГ, показанной на рис. 20г, ряд научных групп с 2012 по 2014 гг. исследовали влияние наноструктурированных слоёв ЭПМ на КПД СЭ. Формируя наностержни, нановолокна, нанопластинки и т.п. [145–150], исследователи без особых успехов пытались оптимизировать работу элементов и поднять их КПД за счёт увеличения числа электронов, туннелирующих к коллекторному электроду. Относительно небольшие значения КПД в 5–8 %, полученные в некоторых случаях без использования материала с дырочной проводимостью, натолкнули исследователей на мысль о том, что МОП могут работать не просто в качестве поглотителя и материала с электронной проводимостью, но и как ДПМ, хотя и с более низкой дырочной проводимостью, чем, например, spiro-MeOTAD. Результаты таких работ

привели в конце 2013 г. к идее создания тонкоплёночного СЭ на основе МОП, в котором последний сочетает функции фотоэлектрического материала и проводника (для электронов и дырок). Таким образом, КПД был повышен до 12 % [151] и 12,3 % [152].

2013 г. ознаменовался прорывными работами по созданию солнечных элементов на основе МОП с высоким КПД (более 15 %). Связано это с переходом от фотоэлектрохимической структуры ЭГ к тонкоплёночным диодным структурам типа $p-i-n$ и $p-n$ (рис. 20д, е). В $p-i-n$ -структурах в качестве i -слоя выступал МОП, а слоями p - и n -типа являются слои ЭПМ/ДПМ. В $p-n$ -структурах тонкий слой МОП является одновременно и поглощающим, и ДПМ-слоем, а в качестве ЭПМ выступает комбинация тонкого слоя твёрдого и пористого диоксида титана с МОП, импрегнированным в пористый слой [129].

Процесс изготовления слоистых элементов (нанесение слоёв ИТО, ФТО, ЭПМ, ДПМ, металлических контактов, да и самого поглощающего слоя) не вызывал особых технологических сложностей, и его этапы были отчасти отработаны ещё при создании тонкоплёночных СЭ второго поколения. Эти этапы суть послойное атомное осаждение, одно- и двухшаговый спин-коутинг (one and two-stage spin-coating) — метод, использующий центробежные силы, осаждение из жидкой или газовой фазы (liquid or vapour deposition) [155], а также осаждение одновременно из жидкой и газовой фаз (liquid-vapour deposition) [153]. Наряду с этим относительно простой процесс кристаллизации МОП, занимающий от нескольких минут до нескольких часов, в инертной атмосфере с температурой, близкой к комнатной [128, 130, 153], позволил получать слои различных толщин (сотни нанометров) с высокой степенью кристалличности, отсутствием доменов, низкой концентрацией дефектов и ловушек и соответственно с улучшенными электрооптическими свойствами.

Основные параметры (КПД, I_{sc} , V_{oc} , FF) различных СЭ на основе таких МОП, в которых катионом является $MA = CH_3NH_3$, приведены в обзоре [153]. Например,

СЭ с конфигурацией $TiO_2/MA PbI_3/spiro$ имеет $I_{sc} = 21,6 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 1,1 \text{ В}$, $FF = 0,75$ и КПД 17 %. В конце 2014 г. появились сообщения о достижении КПД 18 % для $p-i-n$ -элементов [156] и даже 19 % [157] для более сложной комбинированной кристаллической структуры МОП $(FAPbI_3)_{0,85}(MAPbBr_3)_{0,15}$. Аналогичные значения КПД были получены за счёт бездефектного осаждения МОП раствором методом на подложке из различных ЭПМ [158, 159].

Практическая значимость СЭ на основе МОП увеличилась благодаря развитию технологии нанесения на перовскит гибких и стабильных слоёв ЭПМ и ДПМ, таких как PEN (полиэтиленнафталат) или PEDOT-PSS, а также слоёв с объёмным гетеропереходом. Эти технологии используются для создания $p-i-n$ -структур (рис. 20е), а также tandemных структур (рис. 20ж), в которых перовскит и слой с гетеропереходом имеют существенно разные энергии запрещённой зоны [140, 160–164]. Так как в таких структурах осуществляется последовательное разделение солнечного спектра, они являются аналогами двухпереходных СЭ на многокомпонентных полупроводниках, причём стоимость их меньше по крайней мере на порядок. Впрочем, КПД наилучшего tandemного СЭ [140] равен 14,3 %, т.е. далеко не так высок, как рекордные КПД многопереходных СЭ диодного типа (см. раздел 5).

Тонкие слои МОП (сотни нанометров), несмотря на поликристаллическую структуру, способны в течение долгого времени выдерживать сильные механические деформации (радиус изгиба до 1 см), сохраняя исходный КПД и не образуя при этом заметных кристаллических дефектов. Гибкие тонкоплёночные МОП-структуры (рис. 21а) появились совсем недавно ([153]), так что следует ожидать роста их КПД уже в ближайшее время. Хотя КПД гибких элементов на основе МОП пока на 30 % ниже, чем у твёрдых аналогов, спектр их приложений гораздо шире [140, 153, 160–164].

Начиная с 2013 г. отлаженная технология создания тонкоплёночных структур стимулировала большое количество исследований, направленных на поиск опти-

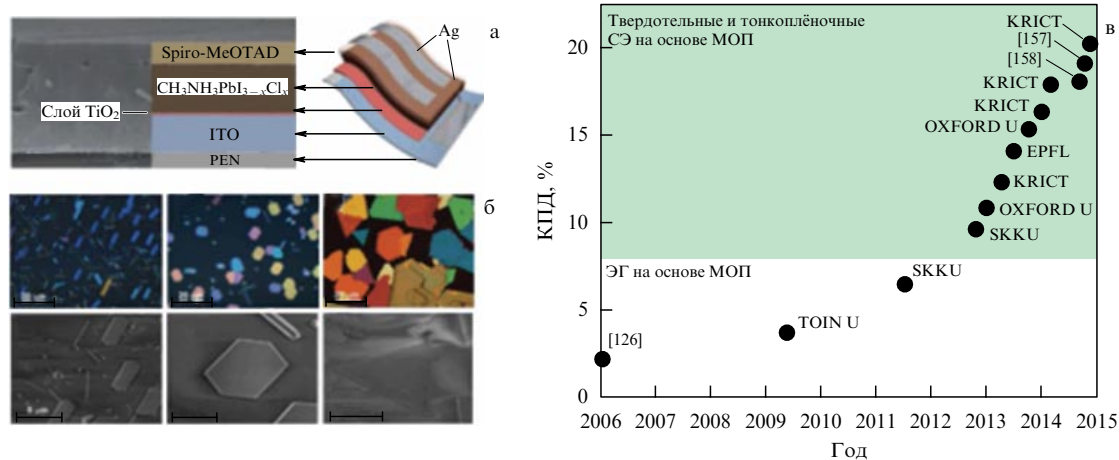


Рис. 21. (а) Изображение гибкого планарного $p-i-n$ -элемента [153]. (б) Изображения микрокристаллов МОП с различными катион-анионными комплексами $PbCl_2$, $PbBr_2$, PbI_2 , полученные с помощью оптического (верхний ряд, масштаб 20 мкм) и сканирующего электронного (нижний ряд, масштаб 5 мкм) микроскопов [165]. (в) Прогресс в КПД солнечных элементов на основе МОП (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg). Названия институтов и университетов: KRICT — Korea Research Institute of Chemical Technology, EPFL — École Polytechnique Fédérale de Lausanne, SKKU — Sungkyunkwan University, TOIN U, Oxford U.

мальных ЭПМ и ДПМ, перспективных для транспорта носителей заряда и импрегнирования МОП в виде тонких слоёв. Критерием оптимальности служила величина КПД элемента. Кроме того, оказалось возможным структурировать сами кристаллы МОП [165], получая при этом монокристаллы с латеральными размерами в единицы микрометров и с чрезвычайно гладкой поверхностью (размер шероховатостей не превышал единиц нанометров) (рис. 21б), что должно упростить процессы нанесения контактных материалов и снизить концентрацию собственных дефектов.

Эволюция солнечных элементов на основе МОП за последнее десятилетие привела к увеличению стабильности их работы во времени и, самое главное, к росту их КПД. Эту эволюцию отражает рис. 21в.

7.4. Принцип работы солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов

С момента первого упоминания об использовании МОП в качестве поглотителя солнечного излучения в фотоэлектрохимическом элементе типа Гретцеля [126], когда аморфные наночастицы МОП размером 2–3 нм, заменяющие молекулы красителя, осаждались на пористый ЭПМ, и до настоящего времени, когда реализована возможность синтеза тонких слоёв бездефектных МОП с кристаллической структурой, нужной для р–i–n или р–n-элементов, КПД органических СЭ вырос с 2,2 % практически в 10 раз. Очевидно, что такой рост КПД был связан не просто с подбором материалов и слепым выбором архитектуры элемента, но обусловлен постепенным расширением знаний о фотофизических процессах в МОП. Эти знания отразились на эволюции архитектуры СЭ и привели к их целенаправленной технологической оптимизации.

Прогнозы говорят о том, что КПД СЭ на основе МОП могут существенно превышать 20 % (в частности, за счёт совершенствования тандемных структур) и вывести такие СЭ на рынок солнечной энергетики [129, 130, 154, 156, 166]. Уже по состоянию на 2014 г. стоимостью 1 кВт ч электроэнергии, полученной с использованием лучшего на тот момент кремниевого СЭ, оценивалась в 1 долл. США, стоимость того же 1 кВт ч с использованием тонкоплёночного СЭ на основе CdTe — в 0,55 долл. США, а для модельного СЭ на основе МОП — в 0,4 долл. США [129, 130]. Однако на пути внедрения СЭ на основе МОП остаётся ряд нерешённых проблем, которые, на наш взгляд, в первую очередь обусловлены недостатком теоретических знаний.

Механизм работы СЭ на основе МОП до настоящего времени остаётся невыясненным; пока его можно представить следующим образом. Падающее излучение вызывает в этом прямозонном полупроводнике электронные переходы на энергетические уровни с высокой плотностью состояний. При этом некоторые возбуждённые электроны в зоне проводимости оказываются свободными, а остальные связываются с дырками и формируют экситоны с энергией связи от 0,02 до 0,55 эВ в зависимости от структуры МОП (размерность кристалла 3D, 2D, 1D или 0D) и его статических диэлектрических свойств.

Для $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ энергия связи экситонов лежит в пределах от 0,02 до 0,05 эВ. Это пограничная ситуация между экситонами Ванье–Мотта и экситонами Френкеля. Соответствующие СЭ с р–i–n и р–n-структурами трудно отнести к экситонным, это, скорее, диодные СЭ,

так как в их фототоке вдоль всего пути переноса носителей заряда преобладают свободные носители. Экситоны в остальных видах МОП имеют значительно большую энергию связи, и в центральной части слоя МОП в фототоке преобладают именно экситоны. В процессе диффузии экситонов к границам раздела фаз ЭПМ/МОП и ДПМ/МОП значительная часть их диссоциирует, так как эти СЭ работают при средних температурах 50 °С (28 мэВ), и тепловые флуктуации могут разделить экситон на пару свободных зарядов. Этот процесс происходит за единицы пикосекунд [168]. Поэтому при условии достаточно больших толщин МОП (350–400 нм) границ раздела достигает меньше четверти экситонов.

Благоприятными факторами для транспорта образовавшихся при диссоциации остальных экситонов свободных зарядов при этом являются большие значения времён жизни свободных зарядов в МОП (порядка нескольких микросекунд [169]) и высокие значения их подвижности (от 8 до $2320 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для электронов и от 8 до $322 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ для дырок в различных МОП кристаллах [168–170]). Этот огромный разброс в подвижности можно связать с различной эффективной массой зарядов [170], а также со сложностью энергетической структуры МОП, которая, как оказывается, зависит от параметров процессов переноса, происходящих в этой среде [168–171]. Диффузия через границу раздела фаз осуществляется электронами и дырками за единицы и десятки наносекунд соответственно [171]. В итоге длины свободных побегов для электрона и дырки в МОП составляют величины порядка 0,5 и 1 мкм соответственно [172]. Такие большие длины свободного пробега позволяют использовать слои МОП толщиной 350–500 нм, что считается оптимальной величиной [173].

На первый взгляд, меньшая толщина МОП, например, 100–200 нм, способствовала бы снижению потерь фототока. Действительно, дырки в МОП обладают большими значениями длины свободного пробега, нежели электроны, так что электронная компонента фототока при толщине слоя 350–400 нм, близкой к длине свободного пробега электрона, заметно ограничивает максимально достижимый фототок. Однако слой МОП не является идеально сплошным и плоскопараллельным, а состоит из субмикрометровых кристаллов, между которыми имеются воздушные промежутки. Эти промежутки в процессе изготовления СЭ неминуемо заполняются молекулами ДПМ с одной стороны и ЭПМ с другой. Как правило, при толщине МОП менее 300–350 нм промежутки между отдельными кристаллами образуют сквозные отверстия, причём цепочки молекул ДПМ и ЭПМ встречаются, образуя паразитные контакты, шунтирующие МОП и снижающие напряжение холостого хода СЭ.

Есть и ещё одна причина, по которой толщину слоя МОП в современных СЭ не делают меньше 300–350 нм. Это многочисленные дефекты кристаллической структуры МОП, которые являются ловушками для зарядов. Накопление зарядов в поглощающем слое, создающее эффект ёмкости, приводит к гистерезису вольт-амперной характеристики СЭ, причём понижаются и V_{oc} , и фототок [174]. Однако в этих ловушках с равной вероятностью оказываются заряды обоих знаков, так что при достаточной толщине слоя происходит статистическое усреднение. В итоге с ростом толщины слоя МОП от 100 до 400–500 нм его эффективная ёмкость быстро уменьшается, и

гистерезис практически исчезает. Ёмкость слоя уменьшается даже быстрее, чем растёт его толщина, так как при этом росте снижается статическая диэлектрическая проницаемость МОП [174, 175]. Этот мезоскопический эффект обусловлен увеличением энергии связи экситонов, которые в слишком тонких слоях МОП чувствуют границы раздела, поэтому заряды в них связаны слабее. Таким образом, величина 350–500 нм оказывается оптимальной для толщины слоя перовскита.

Процессы рекомбинации, приводящие к увеличению омического сопротивления слоя и снижению КПД, протекают гораздо медленнее, чем диффузия носителей, а в результате введения дополнительных блокирующих диэлектрических слоёв толщиной 2–3 нм (Al_2O_3 или Y_2O_3) значительно увеличивается время рекомбинации и заметно повышается КПД [173]. В этой ситуации основным процессом рекомбинации становится хорошо известная в физике твёрдого тела рекомбинация Оже, при которой свободный электрон не успевает достичь слоя ЭПМ и, не покидая кристалла МОП, опускается в валентную зону за десятки пикосекунд после возбуждения, отдавая энергию другим электронам [173]. Высокая вероятность такой рекомбинации связана с указанной выше высокой плотностью состояний МОП в зоне проводимости. В то же время оценочные расчёты показали малую вероятность схлопывания экситона без дополнительного взаимодействия с другими частицами [173]. Поэтому рекомбинация экситонов существенной роли не играет, в отличие от их тепловой диссоциации.

Наиболее эффективным и оптимальным СЭ на основе МОП в настоящий момент является тонкоплёночный $p-i-n$ -элемент с толщинами ЭПМ/ДПМ-слоёв от десятков до двух-трёх сотен нанометров и толщиной МОП 350–500 нм. Однако для дальнейшего качественного усовершенствования СЭ на основе МОП исследователям не хватает теоретических знаний. Структура запрещённых зон МОП до сих пор полностью не изучена, так как она варьируется в зависимости от происходящих процессов и внешних условий. Более того, для фотоэффекта в МОП не определены с количественной точностью вклады различных переносчиков энергии, и процессы релаксации описаны не полностью. В расчётах преобладают качественные оценки, зачастую основанные на эмпирических данных. Для точных численных симуляций теоретической модели пока нет. Поэтому достигнутые в СЭ на основе МОП высокие значения КПД теоретически не обоснованы. Белые пятна в существующей теории таких СЭ не позволяют понять, в какой области искать резервы для их дальнейшего улучшения.

7.5. Металлоорганические каркасы (координационные полимеры)

С середины 2013 г. неожиданный успех МОП в области солнечной фотовольтаики заставил исследователей обратить внимание на другие органо-неорганические соединения, потенциально способные к электрическому транспорту и конверсии света в электрическую энергию. К этому классу можно отнести металлоорганические координационные полимеры (МОКП) в общей классификации или так называемые металлоорганические каркасы в частном случае (после удаления растворителя). Для того чтобы МОКП стал одним из компонентов СЭ, он должен эффективно (в совокупности с остальными элементами) осуществлять транспорт зарядов и/или

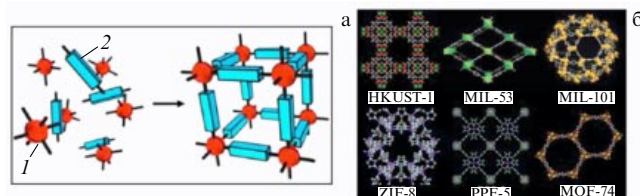


Рис. 22. (В цвете онлайн.) (а) Схема формирования МОКП, красные элементы (1) — ионы металлов или их кластеры, синие элементы (2) — связывающие лиганды. (б) МОКП с различной кристаллической структурой.

поглощение света. Поскольку дешёвые СЭ на основе МОП высокоэффективны, но ещё далеки от промышленного производства, новые экситонные СЭ на основе МОКП должны превзойти их по продолжительности стабильной работы, площади рабочей поверхности, значениям КПД и другим параметрам.

Фотоэлектрический МОКП представляет собой полупроводниковый или диэлектрический микрокристалл (рис. 22а), в узлах которого находятся металлические ионы или кластеры поливалентных металлов (Fe, Ru, Cu, Cd, Al, Mn, Cr, $\text{Zn}_4\text{O} \dots$), связанные между собой координационно-активными органическими молекулами-лигандами (например, терефталевая кислота), которые сами по себе могут быть сильно полярными и проводящими (например, карбоновые кислоты на основе антрацена). Поскольку размер лиганда может достигать до единиц нанометров, то и сам кристалл представляет собой весьма пористую структуру (площадь поверхности до $10^4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) с размером пор до 5 нм, а вариация компонентов при синтезе, как и в случае с МОП, позволяет получать широкий класс МОКП с практически любой 3D-, 2D-кристаллографической структурой (рис. 22б) и шириной запрещённой зоны от 1 до 3 эВ, а иногда и более [176, 177].

С начала XXI в. число работ по МОКП, согласно данным базы научных публикаций SCOPUS, превысило 12000, при этом их количество, как это было с МОП, в 2000–2014 гг. росло приблизительно экспоненциально. В большинстве своём эти работы посвящены созданию новых кристаллов и исследованию их химических и электрохимических свойств. А за последние 10 лет произошло активное внедрение МОКП в коммерческое производство сорбентов газов и горючих веществ, поскольку они обладают высокой пористостью, отличными абсорбционными свойствами и высокой термостабильностью (до 500°C).

Опираясь на изученные за последние 10 лет физические свойства металлоорганических каркасов и относительный успех "родственных" МОП в фотовольтаике, логично предположить, что МОКП могут быть использованы в СЭ следующего поколения либо как наноразмерный фотоэлектрический поглотитель (на примере МОП в ЭГ), либо как проводящий фотоэлектрический поглотитель субмикрометровой толщины (на примере МОП в тонкоплёночных $p-n$ или $p-i-n$ -структурах), служащий к тому же матрицей для дополнительных поглощающих красителей и/или квантовых точек. Рассмотрим каждый из этих вариантов.

1. Наиболее простая схема внедрения МОКП в СЭ — это использование их в качестве фотоэлектрических

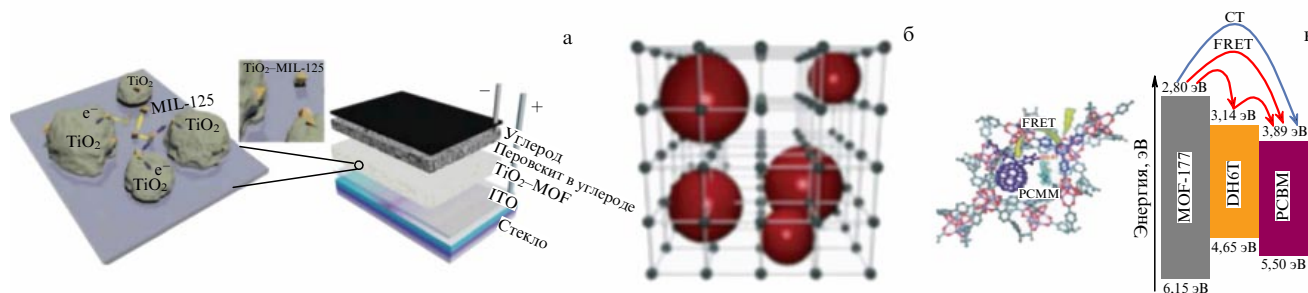


Рис. 23. (а) Нанокристаллы МОКП на поверхности субмикрометровых пор диоксида титана (TiO₂-MOF) в структуре фотоэлектрохимической ячейки [180]. (б) Схема выращивания наночастиц внутри пористых МОКП [181]. (в) Транспорт энергии по механизму Фёрстера [192]. СТ — зарядовый транспорт, FRET — транспорт энергии по механизму Фёрстера, DH6T — ω -dihexyl-sexithiophene (ω -дигексилсульфид-6-тиофен), MOF — МОКП.

поглотителей, как было сделано для красителей и нанокристаллов МОП в СЭ Гретцеля (рис. 23а). Однако подавляющее большинство синтезированных микрокристаллов МОКП обладает шириной запрещённой зоны более 2 эВ, так что фотоэффект в них возникает только в КВ-части солнечного спектра. Поэтому использование их в качестве поглотителей малоэффективно. Целенаправленный химический синтез узкозонных микрокристаллов МОКП может улучшить ситуацию, но потребует создания новых высокочистых лигандов.

Пионерские работы в этой области показали в 2013–2014 гг. [178–180], что тестовые ЭГ с жидким электролитом и нанокристаллами МОКП, заменяющими молекулы пигмента или нанокристаллы МОП, обладают достаточно высокими значениями КПД (около 7%), причём в сравнении с СЭ на основе МОП не проявляют ряда их недостатков, таких как растворение кристаллов в жидком электролите и низкая термостабильность. Немаловажной является масштабируемость кристаллизации МОКП на границе раздела фаз, обуславливающая решение одной из технологических проблем создания многослойных солнечных элементов. Однако, как и в случае с эволюцией архитектуры солнечных элементов на основе МОП, можно ожидать, что гретцелева схема СЭ с МОКП будет заменена более эффективной схемой, возможно, опять-таки диодного типа.

2. Эффективное поглощение солнечного излучения наряду с возможностью транспорта энергии в кристалле, полученной при поглощении фотонов в объёме самого кристалла, до электродов, аналогично механизму работы тонкоплёночных СЭ р-п и р-і-п-типов на основе МОП. Расширения спектра поглощения солнечного излучения можно добиться, синтезируя узкозонные МОКП, а также структурируя его объём молекулами красителей или нанокристаллическими квантовыми точками, так как пористая структура обеспечивает отличную абсорбцию не только газов и жидкостей, но и относительно больших (более 1,5 нм) молекул и наночастиц, а развитые методы синтеза позволяют даже формировать в самом микрокристалле металлические (Ag, Au, Pt) или полупроводниковые (CdTe, Fe₃O₄, Cu/ZnO...) наночастицы с размерами от единиц до нескольких десятков нанометров (рис. 23б) [181, 182]. К тому же при формировании многослойного фотоэлемента кристаллическая структура МОКП должна позволить выращивать его или наносить на его поверхность слои ЭПМ и ДПМ различной толщины и с различным периодом кристаллической структуры. Пока что меха-

низмы транспорта носителей заряда в МОКП остаются практически неизученными. Следует надеяться на то, что, как и в случае с МОП, исследования фотофизических процессов в МОКП помогут выбрать правильную архитектуру элемента в будущем и оптимизировать его структуру.

Ряд экспериментов [183–191] показал наличие электрооптического отклика у некоторых кристаллов МОКП и их массивов. При облучении УФ-светом, светом видимого диапазона или светом АМ1.5 (с солнечным спектром) микрокристаллов, расположенных между контактами, регистрировался ток в цепи, причём, в зависимости от условий эксперимента (вариации интенсивности излучения, длины волны или модификации самого кристалла), существенно изменялись такие величины, как проводимость (от 10⁻⁷ до 10 См м⁻¹), характер проводимости (прыжковый или металлический) и её тип (электронный или дырочный).

Предположительно, в СЭ на основе МОКП могут иметь место три типа транспорта энергии от поглощаемых фотонов к электронам фототока [192–203]: безрядовый транспорт энергии по механизму Фёрстера (рис. 23в) или Теренина–Декстера, а также экситонный либо электронный транспорт энергии. Первый из указанных механизмов возможен благодаря наличию в структуре кристалла молекул-лигандов, выступающих в роли фотолюминесцирующих источников, у которых спектры поглощения и люминесценции [201, 202] перекрываются, а расстояние между ними порядка единиц нанометров. Это обеспечивает резонансный транспорт энергии, поглощённой как самими МОКП, так и введёнными в них пигментами или квантовыми точками: от молекулы к молекуле, от молекулы к иону металла и, наконец, от самого кристалла к контактному слою.

Второй механизм транспорта энергии (миграция экситона) также основан на резонансном взаимодействии молекул и не связан с переносом заряда. Эффективность этого механизма обусловлена достаточной гомогенностью, упорядоченностью и кристаллической структурой МОКП. Молекулы-лиганды, связанные друг с другом π -орбиталями через металлические кластеры с d- и f-уровнями, способны обеспечить эффективный экситонный транспорт, причём в ряде случаев анизотропный из-за различного расположения этих молекул в кристаллической структуре. Дополнительно увеличение кислотности лигандов (переход от бипиридина к пиридину), а также использование ионов металлов (Ru, Os), сильнее связывающихся с их π -орбиталями, способны сформиро-

вать электрон-проводящие пути в кристалле и сделать его ЭПМ/ДПМ элементом.

7.6. Перспективы солнечных элементов на основе металлоорганических перовскитов и металлоорганических координационных полимеров

СЭ на основе МОП потенциально могут потеснить на мировом рынке СЭ второго поколения на основе многокомпонентных полупроводников, аморфного кремния и гибрида аморфного и микрокристаллического кремния. Первостепенные задачи, которые стоят в области МОП-фотовольтаики, могут быть разделены на две группы [157, 206].

7.6.1. Технологические задачи. Данное направление можно разделить на ряд задач, решения которых уже просматриваются, и одну главную задачу, которая является критической для промышленного внедрения МОП в солнечную фотовольтаику. Неосновные задачи следующие: замена токсичных элементов (Pb) по версии Европейской организации RoHS (European Restriction on Hazardous Substances) на нетоксичные аналоги (Sn и т.д.), снижение стоимости некоторых материалов (таких как spiro-MeOTAD), увеличение тепловой стабильности и срока службы СЭ на основе МОП до нескольких лет и, наконец, оптимизация технологий инкапсулирования.

Главная задача — увеличение рабочих площадей элемента до коммерческого уровня [206]. Пока что высокие значения КПД таких элементов впечатляют всех, кроме участников энергетического рынка, так как эти значения были достигнуты на элементах площадью менее 0,5 см². С увеличением площади снижается величина FF и соответственно КПД. Тот же элемент с площадью 0,09 см² обладает КПД в 12 %, а с площадью 1 см² — уже 8,3 % [166]. Максимальный зарегистрированный КПД, полученный на образце площадью 16,8 см², равен 5,1 % [167]. Если главная задача будет решена, то можно будет ставить следующую — создание СЭ на основе МОП на гибких подложках.

7.6.2. Фундаментальные задачи. Немаловажным остаётся тот факт, что фотофизические процессы в органо-неорганических галогенидах со структурой перовскита до сих пор не полностью объяснены, несмотря на ряд высококачественных фундаментальных исследований, нацеленных на понимание принципа их работы (импедансная и фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия с временным разрешением, спектроскопия электронно-индуцированных токов и т.д.). Можно отметить несколько вопросов, однозначного решения которых до сих пор не найдено: 1) что именно является переносчиком энергии, полученной от фотонов, — экситон, как в органических СЭ, или же разделённая электронно-дырочная пара, 2) какие механизмы релаксации зарядов (моно-, бимолекулярная рекомбинация, оже-рекомбинация) и в какой пространственной области элемента (контакт перовскит–ЭПМ или перовскит–ДПМ) оказывают определяющее влияние на время жизни зарядов и соответственно на КПД, 3) какое влияние на величину подвижности зарядов оказывает тип кристаллической структуры МОП и т.д. Ясность в этих моментах поможет скорректировать дальнейшее усовершенствование таких СЭ и ещё больше повысить их КПД [153, 158, 149]. Тогда дешёвая тонкоплёночная фотовольтаика сможет пре-

взойти по КПД лучшие существующие коммерческие СЭ.

Что же касается СЭ на основе МОКП, если не считать ЭГ, в которых краситель заменяется на нанокристаллы МОКП, то об их промышленном внедрении говорить рано. На момент подготовки настоящего обзора авторам известно лишь о единичных поисковых работах (начиная с 2007 г.), направленных на создание СЭ на основе МОКП, которые были бы подобны современным СЭ на МОП [203, 204]. Потенциально СЭ на МОКП могут быть лучше своих аналогов на базе МОП, особенно в части тепловой стабильности и гибкости [205]. Однако для развития этого направления абсолютно необходимо достичь понимания механизмов работы таких СЭ. Это означает, что надо построить количественную теорию фотофизических процессов, происходящих в структурах с каркасами фотоэлектрических слоёв на основе МОКП, т.е. решить ряд фундаментальных физических проблем.

8. Оптические системы, являющиеся конструктивной частью солнечных элементов

Оптическая эффективность — важная составляющая в КПД СЭ. 100%-ная оптическая эффективность означала бы, что всё падающее на СЭ солнечное излучение поглощается в его фотоэлектрическом слое. Для того чтобы приблизиться к этой цели, необходимо избежать потерь энергии света на отражение от СЭ и обратное рассеяние на нём (потерь на диффузное отражение и дифракционных потерь), а также потерь на паразитное прохождение света через фотоэлектрический слой, если толщина последнего не обеспечивает поглощения прошедшей в него волны. Потери света из-за защитного стекла солнечной батареи (если оно используется) мы не считаем уменьшением оптической эффективности СЭ, так как это стекло не является частью СЭ.

Все фотоэлектрические материалы имеют большой показатель преломления (особенно в видимом диапазоне), а потому являются сильно отражающими. Таким образом, любой СЭ нуждается в подавлении отражения солнечного света. Структурная часть СЭ, которая обеспечивает подавление отражения, в том числе отражения, связанного с рассеянием, называется просветляющим покрытием (ПП). В тех случаях, когда толщина фотоэлектрического слоя достаточна для полного поглощения света за два прохода (например, для СЭ на основе аморфного кремния с p–i–n-структурой это означает 1 мкм и более, а для кристаллического кремния — несколько микрометров), в качестве нижнего электрода часто применяют полированный металл. В таких СЭ просветляющее покрытие является достаточным для обеспечения максимальной оптической эффективности. Тем более это относится к СЭ, в которых весь прошедший в фотоэлектрический слой свет поглощается за один проход.

Подобная ситуация также имеет место в большей части кристаллических кремниевых СЭ, а именно, в тех, в которых толщина легированного слоя превышает 5–6 мкм, а также во многих тонкоплёночных элементах. Например, в некоторых СЭ на основе аморфного кремния толщина фотоэлектрического слоя составляет 1 мкм [11]. В этом случае примерно 90 % солнечного спектра поглощается за один проход. Большинство СЭ на основе

многокомпонентных полупроводников имеет толщины фотоэлектрического слоя в несколько микрон, причём толщины 1 мкм уже достаточно для полного поглощения света за один проход.

Многослойные СЭ имеют суммарную толщину фотоэлектрических слоёв в интервале 1–3 мкм, причём за счёт разделения спектра также обеспечивается полное поглощение прошедшего света. Однако целый ряд СЭ, как, например, гибкие СЭ на основе аморфного кремния с оптимальной толщиной фотоэлектрического слоя (которая, как было отмечено выше, составляет 250–400 нм), абсолютное большинство экситонных СЭ, а также многие СЭ на основе эпитаксиального кристаллического кремния не обеспечивают полного поглощения света, прошедшего в слой.

После прохождения ПП свет остаётся в фотоэлектрическом слое плоской волной, распространяющейся поперёк слоя, которая поглощается по закону Бугера. Это поглощение в данных видах СЭ недостаточно велико, и даже отражающий нижний электрод может не обеспечить максимальной оптической эффективности. В этом случае необходимо осуществить так называемый захват света — преобразовать прошедшую световую волну в такой волновой пакет, который в том же материале будет испытывать более сильное поглощение. При этом предотвращается паразитное прохождение света через фотоэлектрический слой. Структурная часть СЭ, которая подавляет как паразитное прохождение, так и отражение света, называется светоулавливающей структурой.

8.1. Просветляющие покрытия

В оптике стекла накоплен значительный опыт по использованию плоскостойких просветляющих покрытий (см., например, [207–209]). Принцип действия таких слоистых ПП, независимо от того, какую среду они просветляют, основан на деструктивной интерференции волн, отражённых от внешней и внутренней сторон каждого слоя. Чем больше границ раздела, тем больше возможностей для деструктивной интерференции парциальных отражённых волн, так что в многослойной структуре отражение эффективно подавляется на разных частотах. Особенность ПП для СЭ состоит в том, что они должны быть широкополосными, так как солнечный свет имеет очень широкий спектр. Эта задача облегчается тем, что просветляемый материал в данном случае обладает значительным оптическим поглощением.

Кроме того, с точки зрения электродинамики, структура абсолютного большинства СЭ сама по себе является слоистой. Комплексные диэлектрические проницаемости материалов, входящих в состав каждого функционального слоя СЭ (фотоэлектрический слой, прозрачный электрод, ДПМ и ЭПМ и т.д.), существенно различны. В то же время гетерогенные слои в СЭОГ, ЭГ и других экситонных СЭ имеют неоднородности субволновых размеров, что за редким исключением (см. ниже) позволяет провести макроскопическое описание всего слоя через усреднённые значения коэффициента преломления и коэффициента поглощения.

Эффективная электродинамическая слоистость СЭ, значительный оптический контраст между слоями, а также наличие поглощения позволяют получить достаточно широкую полосу просветления уже с помощью однослойной просветляющей плёнки из диэлектрика, а в

ряде случаев (для СЭ на основе CdTe или CIGS) даже обойтись без неё, просто оптимизируя толщину прозрачного электрода [208, 209]. Однако такие СЭ отражают в лучшем случае 10–20 % падающей мощности солнечного света [208, 209]. Из-за этого многие СЭ не выглядят чёрными в солнечном свете даже при отсутствии защитного стекла.

Для того чтобы добиться максимального поглощения света, в ряде СЭ используют многослойные покрытия (от 4 до 12 слоёв), которые при изготовлении с нанометровой точностью позволяют снизить интегральное отражение во всём спектральном диапазоне солнечного света до 1 % (в освещаемой области СЭ, т.е. вне контактной сетки) [209]. Разумеется, такие покрытия для СЭ, предназначенных для бытовых нужд, использовать нецелесообразно. Они применяются в многослойных СЭ, где их стоимость формирует существенную долю стоимости всей структуры (см., например, [3, 4]). К тому же на Земле нанометровые слои даже самого прочного диэлектрика быстро изнашивались бы из-за природных факторов.

Отметим, что использование защитного стекла для многослойных покрытий не имеет смысла, так как любое стекло макроскопической толщины предполагает значительные потери на отражение (порядка 10 % и выше). Более того, в большинстве земных приложений СЭ не поворачивается вслед за Солнцем, а потому падение солнечного света на его поверхность практически всегда отлично от нормального. Поэтому покрытие СЭ должно быть по возможности всеугловым. Практически важны все углы падения от 0° до 60°, и отражение должно быть ниже определённого порога при всех этих углах. От многослойных покрытий требуется, чтобы потери на отражение не превышали 1–2 %. Плоскостойкие ПП могут почти полностью подавить отражение в очень широком спектре частот для одного угла падения света, однако обеспечивать столь же низкое отражение при всех значимых углах падения они не способны [207].

Снижение потерь на отражение до единиц процентов в эффективном диапазоне солнечного света 320–1350 нм и в диапазоне углов падения от 0° до 60° достигается тремя различными путями. Во-первых, это создание на поверхности просветляющей плёнки оптически плотной (много меньше средней длины волны солнечного спектра) и сильно выступающей текстуры (стержни, конусы и т.д.). Во-вторых, это создание так называемого чёрного кремния (для СЭ на основе кристаллического кремния). В-третьих, это создание композитного ПП. В качестве такого оптического композита может выступать диэлектрическая плёнка с включениями субмикрометровых частиц, монослой из плотно упакованных диэлектрических частиц и т.д.

Текстурирование просветляющего диэлектрического покрытия плотно упакованными выступами, похожими на усечённые конусы со сглаженной вершиной (рис. 24а), в соответствии с теорией [210], приводит к формированию эффективного плоскопараллельного слоя среды с вертикальным градиентом показателя преломления (усреднённого в горизонтальной плоскости). На уровне вершин конусов (их высота на рис. 24а в среднем равна 440 нм, причём период текстуры равен 300 нм) этот усреднённый показатель преломления близок к единице, так как в плоскости, проходящей через вершины конусов, диэлектрик заполняет нулевую площадь. В любой гори-

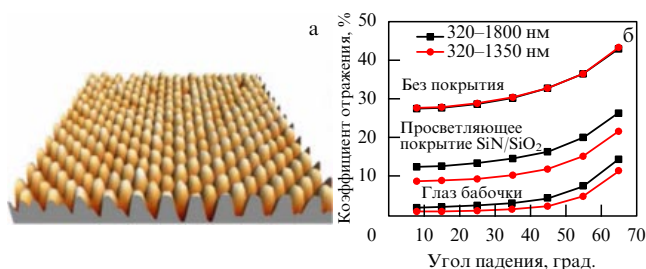


Рис. 24. Текстурированное покрытие типа "глаз бабочки" (а) и эффект данного покрытия для доступных на мировом рынке СЭ на основе AlInP (б). Интегральный коэффициент отражения представлен в зависимости от угла падения для двух диапазонов солнечного спектра: на Земле (320–1350 нм) и в космосе (320–1800 нм). Приводится сравнение с непокрытым СЭ и с СЭ, покрытым коммерчески доступной просветляющей плёнкой из нитрида кремния с добавлением наночастиц диоксида кремния.

горизонтальной плоскости, расположенной ниже той, которая соответствует вершинам конусов, коэффициент заполнения площади диэлектриком возрастает, поэтому эффективный показатель преломления становится больше единицы. Наконец, на уровне основания конусов показатель преломления эффективной среды становится равным показателю преломления диэлектрика.

В работе [210] использовался нитрид кремния с показателем преломления в видимом диапазоне, примерно равным двум, что не очень существенно отличается от показателя преломления фотоэлектрического материала (AlInP). При этом правильно подобранная форма выступов, описываемая кубической полиномиальной функцией, позволяет достичь практически оптимального градиента усреднённого показателя преломления по вертикальной координате. Если показатель преломления на верхней границе оптически неоднородной среды обращается в единицу, причём при удалении от верхней границы растёт с оптимальным градиентом, то отражение света оказывается пренебрежимо малым и не зависит от толщины слоя и длины волны [210, 211].

В реальности для СЭ на основе AlInP замена коммерчески доступной композитной просветляющей плёнки на такую текстуру позволяет снизить интегральное отражение солнечного света (в земных условиях) с 4 до 2 % для нормального падения и с 10 до 7 % для угла падения 60° (рис. 24б). Повышение отражения с ростом угла падения, показанное на рис. 24б, является эффектом пространственной дисперсии в решётке выступов. Для столь больших углов падения разность фаз падающей волны для двух соседних ячеек текстуры в спектре видимого света оказывается столь велика, что её гомогенизация (концепция усреднённого по горизонтальной плоскости эффективного показателя преломления) перестаёт быть адекватной.

Несмотря на этот недостаток, такие покрытия (из-за сходства с микроструктурой глаза бабочки они называются moth-eye coatings) [210, 211] являются весьма перспективными для промышленного внедрения, потому что могут быть изготовлены методом литографической нанопечати (nanoimprint lithography). Нитрид кремния является достаточно пластичным материалом, и для получения нужного рельефа на сотнях образцов плёнки нитрида кремния достаточно изготовить кварцевую форму для одного образца. Эта технология

совместима и с рулонным методом изготовления СЭ. Разумеется, для того чтобы метод градиента показателя преломления работал, необходимо избежать скачков этого градиента, а значит, показатель преломления плёнки должен быть примерно равен показателю преломления слоя, лежащего под ним. Поэтому покрытия типа "глаз бабочки" не будут столь эффективны для СЭ на основе кристаллического кремния с сетчатым электродом. Для их максимальной эффективности следует использовать полупроводник с показателем преломления в пределах 2–3 в спектральном диапазоне солнечного света, с верхним электродом в виде слоя ИТО или AZO (показатель преломления близок к 2).

В работе [212] проводится сравнение различных видов текстуры (нанопровода, наноконусы, нанопирамиды) с точки зрения однородности градиента эффективного показателя преломления в гомогенной модели текстуры, причём результаты для различных форм выступов при условии их плотной упаковки в решётке и оптимизированных значений периода и высоты теоретически оказываются примерно одинаковыми.

Для СЭ на основе кристаллического кремния текстурированные просветляющие плёнки не применяются, так как показатель преломления кремния обладает сильной дисперсией в спектральном диапазоне солнечного света, и избежать отражения от границы между плёночным покрытием и кремнием можно только в узком диапазоне частот и углов падения. Вместо этого текстурируется сам кремний [36, 37, 43]. Это возможно потому, что его поверхность является кристаллографической плоскостью (111). Обычно применяются различные методы выращивания монокристалла, приводящие к появлению на его верхней границе переходного слоя субмикрометровой толщины, эффективный показатель преломления которого лежит между показателем преломления кремния и показателем преломления среды, расположенной сверху от него. Переходный слой играет роль просветляющего и образован близко расположенными и сильно выступающими случайными шероховатостями с характерными поперечными размерами порядка 100 нм (рис. 25).

В качестве верхней среды может выступать слой диоксида или нитрида кремния, осаждённый на шероховатую верхнюю границу кремния (сам этот слой играет роль пассиватора для кремния и дополнительного ПП, причём имеет плоскую верхнюю границу [43, 213]). Однако наилучший результат получается, если верхняя

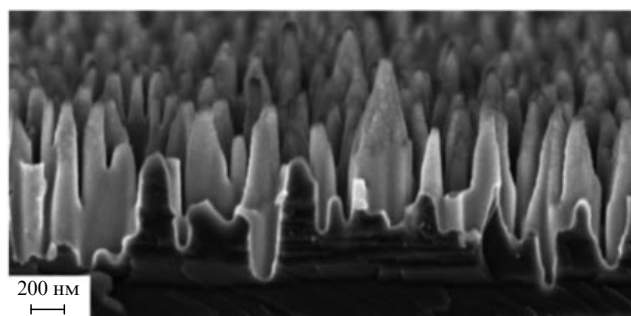


Рис. 25. Чёрный кремний со случайными шероховатостями (изображение получено в работе [214] с помощью просвечивающего электронного микроскопа).

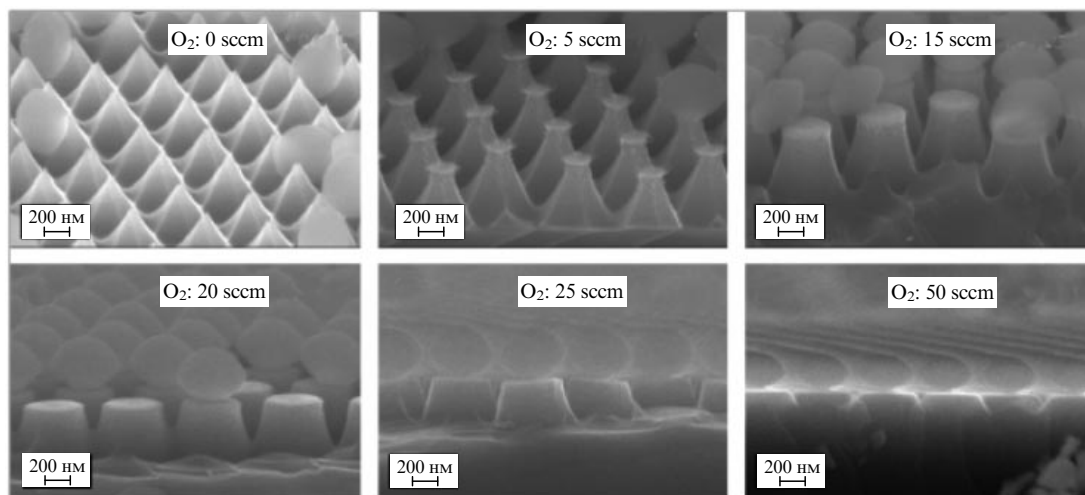


Рис. 26. Примеры текстур, реализующих эффект чёрного кремния в работе [215]; sccm — единица массового расхода при стандартных условиях, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$.

среда — воздух. В работе [214] сами шероховатости покрываются тончайшим (2–5 нм) слоем пассивирующего корунда Al_2O_3 , осаждённого послойно методом ALD. Ввиду столь малой толщины на оптические свойства структуры корунд не влияет. В работе [214] при нормальном падении потери на отражение не превышают 2 %. При наклонном падении отражение возрастает и при 60° достигает величины, близкой к 10 %. При усреднении по всем возможным углам падения солнечного света потери на отражение в такой структуре оказываются ниже, чем в работах [43, 213], и в несколько раз меньше, чем могут обеспечить плоскостные покрытия. Отметим, однако, что послойное атомное осаждение корунда относится к области дорогих нанотехнологий.

Альтернативным способом получения чёрного кремния является регулярное текстурирование кремния наноконусами, в том числе усечёнными, или нанопроводами, в том числе полыми (нанотрубками). В основе соответствующих нанотехнологий лежит плазменное травление [36, 37, 43, 214, 215]. При текстурировании с оптически малым периодом — порядка 200 нм — мощность падающего излучения не рассеивается в дифракционные лепестки, а текстурированная область может быть описана точно так же, как и в случае полимерного покрытия, а именно в терминах градиента усреднённого показателя преломления. Регулярность структуры позволяет избежать потерь на диффузное отражение света, что даёт возможность снизить потери на отражение при нормальном падении до 1 % [215]. Примеры некоторых таких структур даны на рис. 26. Поверхность чёрного кремния пассивируется осаждённым диоксидом кремния. Регулярное текстурирование кремния более эффективно, но значительно дороже, чем травление без маски, приводящее к случайному рельефу.

В некоторых работах предлагается текстурировать кремний химическим травлением в виде сотовой структуры, такой, что размер ячейки в сотах превышает 10 мкм (рис. 27а). Данный кремниевый СЭ был бы при промышленном внедрении очевидно дешевле, чем полученный в работах [36, 37, 43, 214, 215]. Однако ввиду паразитного эффекта дифракционной решётки, существенного при столь большом периоде структуры, потери на отраже-

ние, включая обратное рассеяние, оказываются порядка 10 % даже при нормальном падении [216]. Поэтому данный вид текстурированного кремния едва ли может быть отнесён к чёрному.

К дешёвым способам просветления диодных СЭ относится также наложение таких композитных покрытий, как, например, плотноупакованная решётка диэлектрических сфер микрометрового диаметра (рис. 27б). Такие покрытия были разработаны для СЭ на основе GaAs, потому что кристаллографическая поверхность GaAs лежит на плоскости $\langle 001 \rangle$ и получить аналог чёрного кремния для арсенида галлия не удаётся [217]. Оказывается, что структурированное покрытие из касающихся друг друга латексных сфер диаметром 1 мкм при нормальном падении света ведёт себя, как слой диэлектрика с показателем преломления 1,27, что обеспечивает снижение отражения солнечного света от поверхности монокристалла GaAs примерно вдвое (в среднем примерно до 20 %), причём полезное поглощение и соответственно фототок возрастают на 25 %.

При нормальном падении слой диэлектрика с оптимальным показателем преломления дал бы лучший результат, однако покрытие из сфер при наклонном падении даёт значительно лучшее снижение отражения, чем плоский слой. При этом плоские диэлектрические слои на поверхности монокристалла GaAs держатся не лучше,

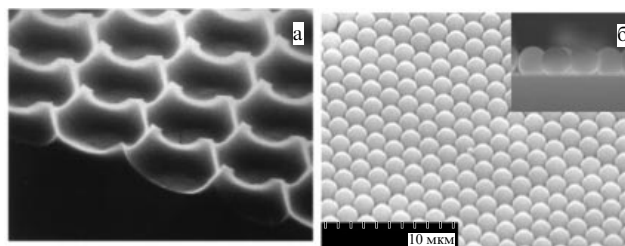


Рис. 27. Сравнительно дешёвые просветляющие покрытия: (а) сотовая структура кремния (диаметр соты около 14 мкм, изображение с помощью сканирующего электронного микроскопа [216]), (б) плотноупакованная решётка латексных сфер [217].

чем микрометровые или субмикрометровые сферы, особенно при добавлении клеявого слоя толщиной 100–200 нм. Получение такого покрытия дешёвым способом на макроскопической площади возможно как методом спин-коутинга [218], так и методом адгезии [219], который относится к наиболее дешёвым разновидностям метода самоорганизации, так как при движении образца в коллоидном растворе с оптимальной скоростью диэлектрические наносферы из раствора налипают на поверхность образца в виде плотноупакованного монослоя.

Важно отметить, что из-за всеуглового эффекта просветления применение такого композитного покрытия оказывается целесообразным не только для GaAs, но и для СЭ на основе других полупроводников. Различные оптические свойства полупроводников требуют правильного подбора размеров наносфер. Диапазон оптимальных диаметров сферы из диоксида кремния, в зависимости от конкретных СЭ, варьируется от 300 нм до 1 мкм [217–221].

В работах [222–227] развита теория композитных ПП, представляющих собой массив субмикрометровых диэлектрических включений в плоский диэлектрический слой с другим показателем преломления. Такими включениями могут быть сферические воздушные полости и даже просто ямки. Подобные наноструктурные слои подходят для просветления практически любого прозрачного материала, а их подстройка под среду, которую надо просветлить, производится изменением геометрических параметров. При этом спектральный диапазон, в котором наблюдается просветление поверхности, значительно шире, нежели в случае использования гомогенного ПП, а также отсутствует необходимость согласования материалов подложки и просветляющего агента.

Особенно интересным представляется широкополосное и всеугловое просветление с помощью решётки субмикрометровых ямок в полимерном покрытии [227]. Несмотря на строгие требования к периодичности структуры и геометрии такой субмикрометровой текстуры, такие покрытия, точно так же как и покрытия типа "глаз бабочки", могут быть получены дешёвым, при массовом производстве, методом нанопечати. При этом, однако, принцип работы основан не на эффекте градиента показателя преломления, а на эффекте подстройки фаз, когда отражённая от слоя волна обладает фазовым сдвигом, зависящим от длины волны, и условие интерференционного просветления может реализоваться в некотором достаточно широком спектральном диапазоне, а не на одной длине волны, как в случае других покрытий [222–227]. Особенно интересным является воплощение этой идеи для просветления тонкоплёночных СЭ на многокомпонентных полупроводниках, где в настоящее время используются плоскостойкие покрытия, не обеспечивающие всеуглового просветления. Поэтому все заявленные в литературе значения КПД таких СЭ относятся к нормальному падению солнечного света.

К наиболее эффективным, хотя и дорогим, вариантам просветляющего покрытия относится структура чёрного кремния из работы [228], где предложен и экспериментально исследован наноструктурированный СЭ типа НІТ (см. рис. 5). В нём фотоэлектрический слой получен из обычного плоского монокристалла легированного кремния (толщиной около 10 мкм с проводимостью

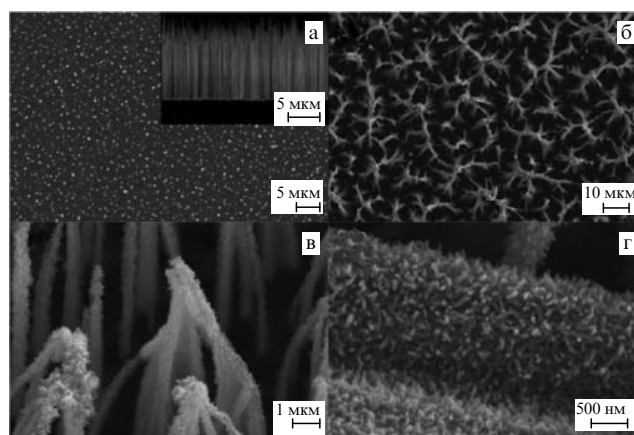


Рис. 28. Изображения в сканирующем электронном микроскопе структуры микроигл и самоорганизующейся иерархической структуры для чёрного кремния. (а) Вид сверху (на вставке вид сбоку в разрезе, причём нижняя граница области с микроиглами является р–п-переходом). (б) Вид сверху в увеличенном масштабе. (в) Увеличенное изображение смыкающихся кремниевых микроигл в иерархической структуре. (г) Дополнительно увеличенное изображение нанометровых игл, выращенных на микроиглах кремния. (Изображения взяты из работы [228].)

п-типа) с помощью физических (плазменное травление) и химических (самоорганизация) методов. Структура состоит из вертикально ориентированных кремниевых микроигл толщиной порядка 100 нм со средним периодом решётки игл около 200 нм и длиной порядка 10 мкм.

Морфология этой структуры представлена на рис. 28. Кремниевые микроиглы покрываются пассивирующим материалом — полианилином, образующим на кремнии огромное количество наноразмерных игл. Вследствие высокой адгезии последних кремниевые микроиглы соединяются между собой в своей верхней части, образуя сложную иерархическую структуру наподобие конусов. Так как решётка микроигл является оптически плотной, то в области, где микроиглы параллельны друг другу, она может быть описана одноосным тензором комплексной диэлектрической проницаемости с гигантской анизотропией. В области, где иглы соединяются, эта структура может быть описана через градиентный профиль показателя преломления. Такое сочетание градиента показателя преломления и анизотропии показывает рекордное значение по просветлению в видимом, УФ- и ближнем ИК-диапазонах. Соответствующие данные сведены в табл. 2.

8.2. Светоулавливающие текстуры и дифракционные решётки

В СЭ с поглощающим нижним электродом светоулавливающие структуры приходится применять, если свет не полностью поглощается в фотоэлектрическом слое за один проход. В СЭ с отражающим нижним электродом светоулавливающие структуры применяются, если падающий свет (плоская волна) не полностью поглощается в фотоэлектрическом слое за два прохода.

Для микрокристаллических кремниевых СЭ наибольший КПД достигается при толщинах фотоэлектрического слоя около 1 мкм (см. раздел 3), причём нижний электрод является отражающим. Удвоенная толщина слоя оказывается несколько меньше эффективной дли-

Таблица 2. Наилучшие известные результаты по просветлению кремниевых СЭ (из работы [228])

	Плоская поверхность монокристалла кремния	Поверхность чёрного кремния
Средние по спектральному диапазону потери на отражение при нормальном падении, %		
УФ (300–400 нм)	54,0439	0,0046
Видимый свет	35,2259	0,0031
Ближний ИК (1200–2000 нм)	31,3626	0,0102
Средние по спектральному диапазону и по всем углам падения потери на отражение, %		
УФ (300–400 нм)	61,5751	0,6414
Видимый свет	39,0719	0,4633
Ближний ИК (1200–2000 нм)	48,0257	0,5215

ны затухания света в кремнии в длинноволновой области спектра, поэтому вертикально распространяющийся свет не поглощается. Однако при наклонном распространении — под углом порядка 45° — оптический путь луча в кремнии оказывается достаточным для полного поглощения за два прохода (по крайней мере, в УФ и видимом диапазоне). В этом разделе рассмотрены светоулавливающие структуры типа текстур микрометрового масштаба. Текстурированной может быть верхняя поверхность СЭ либо поверхность нижнего электрода. В таких структурах захват света обеспечивается, во-первых, просветлением верхней текстурированной поверхности, а во-вторых — наклонным распространением волн в кремнии.

Область применения таких текстур ограничена минимальной толщиной фотоэлектрического слоя, связанной с так называемым пределом Яблоновича, который будет рассмотрен ниже. Это ограничение не имеет практического значения для поликристаллических и микрокристаллических кремниевых СЭ, однако важно для эпитаксиальных кремниевых СЭ при толщине фотоэлектрического слоя менее 5 мкм, для СЭ на основе аморфного кремния и для всех экситонных СЭ.

Наклонное распространение излучения в $\mu\text{-Si}$ обеспечивается зубчатым текстурированием поверхности с достаточно большим размером зубцов, таким, чтобы геометрической оптики было достаточно для описания захвата света и чтобы поверхность кремния можно было покрыть просветляющим слоем нитрида кремния [229] или двухслойным ПП, как в работе [52]. Практически размер наклонной грани должен быть порядка 1 мкм или более. Геометрия текстуры может быть разнообразной. Например, микрокристаллы можно вырастить асимметрично, как показано на рис. 29а. По такому принципу реализован СЭ на основе $\mu\text{-Si}$ с минимальной толщиной 1 мкм в работе [230], где световая волна в кремнии проходит оптический путь, достаточный для полного поглощения, как показано на рис. 29б.

Недостатком этого метода захвата света являются потери на рассеяние, так как размер зубцов текстуры составляет всего лишь 0,5–1 мкм, и чисто лучевой механизм на рис. 29б не вполне адекватно описывает волновые процессы внутри структуры. Для такой текстуры, как ясно из того же рисунка, при наклонном падении света с правой стороны соседние зубцы экранируют друг друга, что приводит к высоким потерям на рассеяние. Для преодоления этого недостатка монокристалличе-

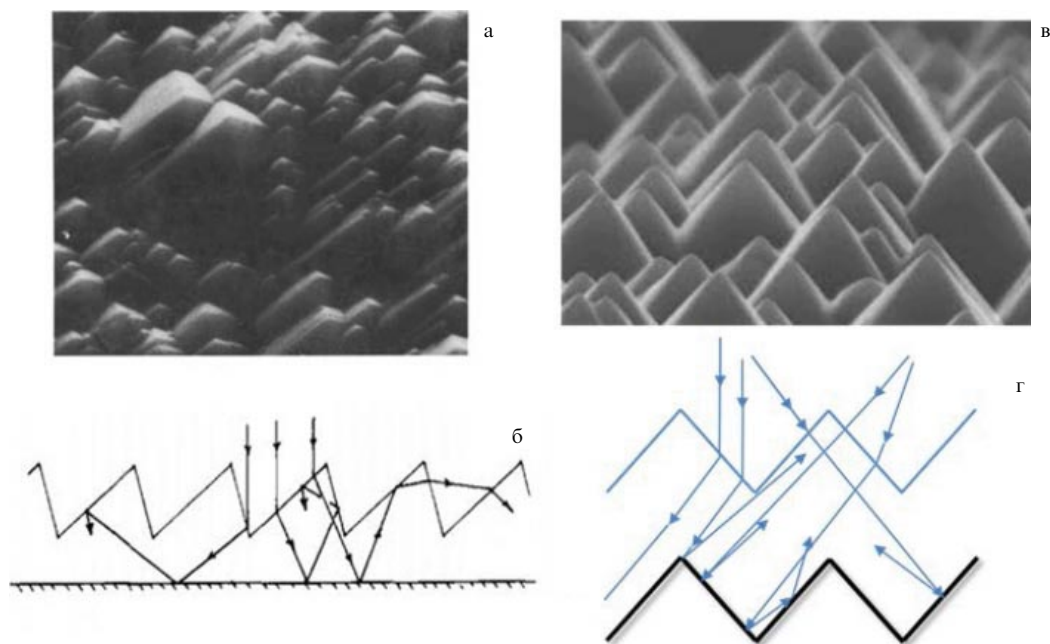


Рис. 29. Захват света в текстурированном кристаллическом кремнии. (а) Асимметричная текстура с зубцами микрометровой длины (изображение получено с помощью сканирующего электронного микроскопа [230]). (б) Геометрооптическая иллюстрация захвата света такой текстурой при наличии отражающей подложки (нижнего электрода из полированного металла). (в) Пирамидальная микротекстура кремния [231], выращенного на такой же микротекстурированной подложке из стекла, покрытого полированным металлом. (г) Геометрооптическая иллюстрация захвата света в такой текстуре.

ский кремний выращивают не на плоской отражающей подложке, а на подложке, текстурированной пирамидами микрометровой высоты, как это было сделано в уже обсуждённой выше работе [53]. Соответствующий механизм захвата света хорошо работает при всех практически важных углах падения [231].

Так как оптические потери в нижнем (отражающем) электроде СЭ на основе микрокристаллического кремния пренебрежимо малы, то светоулавливающий эффект в структурах полностью описывается в терминах интегральных по солнечному спектру потерь на отражение, которые для структуры [230] (рис. 29а) лежат в пределах 10–20 % в зависимости от угла падения, а для структуры [53, 231] (рис. 29в) составляют 5–15 %.

Для светоулавливания в монокристаллических кремниевых СЭ с толщиной фотоэлектрического слоя несколько микрометров используются и более сложные текстуры — инвертированные пирамиды [39, 232, 233]), а также зубчатые поверхности, объединённые с микролинзами, так что каждая микролинза лежит между двумя соседними зубцами [234]. В литературе можно найти и другие геометрии текстур. Общим для всех них является размер наклонной грани порядка 1 мкм и более. При этом прошедший в фотоэлектрический слой свет остаётся пакетом локально плоских волн, и для него применима геометрическая оптика.

Отдельно следует выделить текстуры, для описания работы которых геометрическая оптика неприменима. Период такой текстуры составляет несколько длин волн в средней части солнечного спектра, т.е. практически 2–3 мкм. Насечка с такими зубцами является хорошо известной фазовой дифракционной решёткой. Такие решётки эффективны не только для разделения солнечного спектра (см. раздел 5.2), но и для возбуждения интегральных оптических волноводов плоской волной, нормально падающей сверху [229]. Однако зубчатые насечки с большим периодом не оптимальны, когда речь идёт о захвате света в слоях микрокристаллического или эпитаксиального монокристаллического кремния (см. раздел 3) такой же толщины, как высота самих зубцов, или менее.

Для СЭ на основе эпитаксиального кристаллического кремния толщиной менее 5 мкм оптимальный захват света осуществляется с помощью фазовой дифракционной решётки с прямоугольными выступами, конструктивно совмещённой с нижним слоем кремния и электродом. Оптимальной оказывается двухкомпонентная решётка, в которой диэлектрическая фазовая решётка с периодом порядка 1 мкм предваряет металлическую решётку с периодом порядка 5 мкм. Такая двойная решётка практически не отражает плоскую волну (по крайней мере, в диапазоне видимого света) в направлении её падения, а преобразует её в волноводные моды слоя кремния (основные дифракционные максимумы решётки совпадают с направлениями волн Бриллюэна, формирующих эти моды). Обзор подобных внутренних текстур представлен в работе [235].

8.3. Светоулавливающие структуры вне предела Яблоновича

Способность текстурированных поверхностей перенаправлять падающий свет в сплошной слой материала ограничена минимальной толщиной последнего. Эта толщина должна быть не слишком мала по сравнению с

высотой зубцов (или любых других неровностей) и быть порядка или более длины волны света в среде. Данное фундаментальное ограничение было получено в группе Яблоновича в 1982–1984 гг. [236–238] и действует не только для текстур, наклонно преломляющих или отражающих световые лучи в рамках геометрической оптики, но и для дифракционных решёток, и вообще для любых структур, для которых справедливо приближение волновой оптики. Иными словами, оно справедливо для всех структур, в которых световые волны остаются волновыми пучками, т.е. не происходит генерации эванесцентных волн [239].

Иногда пределом Яблоновича называют предельный выигрыш в поглощении плоской волны света данной частоты, падающего на слой среды с показателем преломления n и коэффициентом затухания k (причём $k \ll n$), который могут обеспечить какие-либо пассивные периодические структуры, находящиеся как внутри слоя, так и вне его, и не создающие эванесцентных волн. Этот выигрыш достигается перераспределением светового потока и при достаточной толщине слоя для нормально падающей волны он равен $4n^2$ [236].

Для большинства фотоэлектрических материалов предельный выигрыш Яблоновича означает возможность увеличения полезного поглощения солнечного света за счёт некоторой периодической структуры минимум в 20 раз (для аморфного кремния примерно в 50 раз). Двадцатикратного выигрыша может быть недостаточно разве что для органических СЭ с плоским гетеропереходом, у которых фотоэлектрический слой настолько тонок, что поглощает менее 5 % падающего света. Однако даже приблизиться к такому выигрышу, т.е. эффективно задействовать механизм перераспределения энергии светового потока, можно только в слое с толщиной, близкой к длине волны в материале [237]. Это условие не выполняется для многих экситонных СЭ, отчего их оптическая эффективность очень мала. Наконец, если толщина текстурированной или структурированной части фотоэлектрического слоя существенно превышает толщину его сплошной части, то световой поток перераспределяется в основном в текстурированной (структурированной) части. В этом случае полезного захвата света не происходит из-за наличия в этой области электродов, материал которых обладает в той или иной мере оптическим поглощением.

В итоге полезное поглощение света в текстурированном СЭ с выступами или углублениями, большими, чем толщина сплошной части фотоэлектрического слоя, не приближается к пределу $4n^2$ [238]. Поскольку для применения периодических текстур или дифракционных решёток характерный размер выступа или углубления должен быть не менее 1 мкм, то для всех тонкоплёночных СЭ тоньше 1 мкм результаты исследований Яблоновича означают бессмысленность такого текстурирования или структурирования [237–241].

Среди тонкоплёночных СЭ субмикрометровой толщины можно выделить диодные СЭ на основе многокомпонентных полупроводников типа CdTe (см. раздел 4), многопереходные СЭ субмикрометровой толщины (см. раздел 5) и СЭ на основе перовскитов (см. раздел 7). Все эти СЭ, хотя и имеют оптимальную толщину фотоэлектрического слоя менее 1 мкм, но, как уже указывалось, не нуждаются в устройствах для захвата света. Все остальные экситонные СЭ, а также

СЭ на основе аморфного кремния имеют такую оптимальную (с точки зрения квантовой эффективности и коэффициента заполнения) толщину фотоэлектрического слоя, которая недостаточна для поглощения света за один проход, а в ряде случаев — и за два прохода. Эти СЭ нуждаются в светоулавливающих структурах, работающих вне предела Яблоновича.

В работах [240, 241] и ряде других работ утверждается, что тонкоплёночные СЭ на основе эпитаксиального кристаллического кремния с толщиной порядка 0,5–1 мкм также могут быть востребованы промышленностью. Как уже обсуждалось выше, для СЭ на основе эпитаксиального кристаллического кремния оптимальной с точки зрения генерации фототока является толщина фотоэлектрического слоя, равная 5 мкм. При её уменьшении до 500 нм происходит снижение квантовой эффективности и фактора заполнения. Однако это снижение не катастрофично. При условии полного поглощения падающего света КПД такого СЭ снижается всего вдвое [240] при десятикратной экономии кристаллического кремния по сравнению с оптимальным СЭ. Поэтому разработка таких сверхтонких кристаллических СЭ действительно имеет смысл, и они также нуждаются в эффективном захвате света.

Для полного поглощения света в СЭ на основе эпитаксиального кремния толщиной порядка 0,5–1 мкм в работах [240, 241] был найден физический механизм, известный из оптики так называемых фотонных кристаллов. Фотонные кристаллы — это объёмные периодические решётки в прозрачной среде с периодами порядка половины длины волны в среде λ_m и более [242]. Фотонные кристаллы обладают очень широкой запрещённой зоной — диапазоном длин волн, не распространяющихся в среде. Однако запрещённая зона фотонного кристалла более или менее густо заполнена частотами так называемых поляритонов — собственных колебаний решётки, затухающих при удалении от её границы. Поэтому если спектральный диапазон солнечного света примерно совпадает с запрещённой зоной фотонного кристалла конечной толщины, то в последнем генерируются поляритоны.

Поляритоны являются эванесцентными волнами, поэтому предел Яблоновича для СЭ, содержащего фотонный кристалл внутри фотоэлектрического слоя, не действует. На самом деле, для того чтобы преодолеть предел Яблоновича, не обязательно иметь именно запрещённую зону, равную ширине солнечного спектра. Достаточно, чтобы солнечный спектр соответствовал полосе непрозрачности фотонного кристалла в единственном вертикальном направлении, так как возбуждение собственной волны фотонного кристалла, распространяющейся в горизонтальной плоскости, является захватом света, аналогичным тому, который получается в более толстых СЭ при их при текстуровании. Иными словами, если фотонный кристалл имеет полосу непрозрачности в вертикальном направлении, примерно равную ширине солнечного спектра, то он может перенаправлять падающий свет в собственные моды фотоэлектрического слоя вне предела Яблоновича.

Для возбуждения фотонно-кристаллических поляритонов достаточно, чтобы на толщине фотоэлектрического слоя укладывались всего две элементарных ячейки фотонного кристалла [240]. Более того, при наличии

плоского электрода из полированного металла достаточно одного слоя включений [240, 241]. Это оказывается возможным потому, что плоскость, отражающая свет, позволяет применить принцип зеркального изображения. Таким образом, нижний электрод СЭ заменяет второй слой включений. Однослойная решётка включений из воздушных полостей сложной формы в кристаллическом кремнии, предложенная в работе [241], конструктивно выглядит как несколько необычная фазовая дифракционная решётка, однако в присутствии серебряного отражающего электрода работает совершенно иначе и обеспечивает захват света в слое эпитаксиального кремния толщиной всего 400 нм.

Теперь обратимся к СЭ на аморфном кремнии. Поскольку основным достоинством таких СЭ является их низкая стоимость и гибкость, дорогой и реализуемый только в жёстких структурах способ захвата света с помощью фотонных кристаллов для СЭ этого типа не годится. Для таких СЭ были разработаны многочисленные светоулавливающие структуры, в которых используется эффект субволновой концентрации света за счёт микроскопических резонансов [243]. Субволновая (в пространственной области, существенно меньшей, чем длина волны в среде λ_m) концентрация света отличается от макроскопической концентрации (фокусировки) света, при которой свет остаётся волновым пучком. При фокусировке минимально достижимый размер фокального пятна ограничен. Как известно из оптики (см., например, [244]), он равен диаметру так называемого диска Эйри $1,22\lambda_m/NA$, где NA — числовая апертура фокусирующей системы, и называется дифракционным пределом. Концентрация падающей плоской волны в объёме меньшего размера возможна, если при этом в среде генерируются эванесцентные волны [243, 245, 246].

Таким образом, для захвата света вне предела Яблоновича надо сконцентрировать свет в области существенно меньшего размера, чем $1,22\lambda_m/NA$, создав в такой области эванесцентные волны. Такая область в нанооптике называется горячим пятном (hot spot). Преобразование пространственно-однородного поля плоской волны, падающей на поверхность СЭ, в систему горячих пятен [243], как правило, осуществляется за счёт так называемых плазмонных резонансов [245, 246].

Плазмонные резонансы в оптике связаны с наличием коллективных колебаний электронного газа металлов. Коллективные эффекты электронной плазмы у таких металлов, как, например, серебро либо золото, в области частот солнечного спектра существенно преобладают над эффектами проводимости. Поэтому их комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ_m близка к отрицательному вещественному числу (мнимая часть ϵ_m мала). Это свойство приводит к резонансному возбуждению солнечным светом как металлических наночастиц самых различных форм, так и наноразмерных неровностей или отверстий на металлической поверхности. Для плазмонного резонанса периодической структуры важно, чтобы размер неоднородности был не слишком велик (иначе страдает синхронизм коллективного колебания) и не слишком мал (иначе существенным становится рассеяние электронов на поверхности) [246]. Практически размеры включений или неоднородностей в золотой или серебряной структуре, которые соответствуют плазмонным резонансам в видимой области, лежат в пределах от 10 нм до 1–2 мкм.

Плазмонный резонанс в периодических структурах из золота или серебра может быть коллективным. Возбуждение плазмонной дифракционной решётки плоской волной на частоте коллективного плазмонного резонанса приводит к известной в теории дифракции аномалии Вуда [247]. Этот эффект состоит в том, что генерации дифракционных максимумов и даже отражения от дифракционной решётки с периодом больше длины волны не происходит, зато в ней возбуждаются собственные колебания, в которые и перекачивается энергия падающей волны. Эти собственные волны не являются вытекающими, потому что соответствуют высшим гармоникам Флоке дифракционной решётки. Такая волна называется поверхностным плазмон-поляритоном (ППП). По своим свойствам она аналогична поверхностной волне на плоской границе плазмы или сплошного плазмонного металла со свободным пространством. Разница заключается только в том, что, ввиду периодичности структуры, она может возбуждаться плоской падающей волной.

Так как гармоник Флоке бесконечно много, то при возбуждении плоской волной в плазмонной решётке возникает не одна такая мода, а волновой пакет ППП. Распространяясь вдоль решётки, расположенной на непоглощающей подложке, все гармоники этого волнового пакета быстро затухают из-за диссипации в элементах решётки. При размещении плазмонной дифракционной решётки на границе фотоэлектрического слоя падающая плоская волна, имеющая частоту, соответствующую аномалии Вуда, возбуждает волновой пакет ППП (наличие поглощающего слоя только сдвигает частоту, но не уничтожает сам эффект), причём некоторые гармоники волнового пакета ППП находятся в фазовом синхронизме с волноводными модами фотоэлектрического слоя. В этом случае диссипация света в элементах плазмонной решётки в значительной степени замещается полезным поглощением в слое. На практике с помощью этого механизма удастся захватить свет в слоях аморфного кремния толщиной 240–400 нм [248–250].

Захват света происходит в нескольких частотных диапазонах, суммарная ширина которых довольно мала по сравнению с шириной солнечного спектра. За пределами этих частотных полос решётка металлических эле-

ментов отражает солнечный свет. Поэтому общий эффект от её присутствия на верхней границе СЭ оказывается вредоносным. Для того чтобы обеспечивать более эффективный захват света и не увеличивать потери на отражение, плазмонная решётка должна располагаться на нижней границе слоя аморфного кремния. Обычно её реализуют как решётку наноразмерных выступов на поверхности нижнего электрода, выполняемого из золота или серебра, как это показано на рис. 30а. Для лучшего омического контакта с кремнием использован слой оксида цинка. Так как показатель преломления оксида цинка в видимом диапазоне близок к 2, то длина волны в этой среде укорачивается вдвое. Из-за этого период решётки, равный 500 нм, оказывается достаточным для возбуждения в ней трёх и даже четырёх (в зависимости от угла падения) аномалий Вуда на частотах солнечного света [250]. На рисунке 30а видно, что текстура нижнего электрода приводит к текстурированию всего СЭ, в том числе его поверхности.

Эффект аномалии Вуда, как и любой плазмонный резонанс, предполагает возникновение пакета эванесцентных волн, причём в данном случае горячее пятно размывается по толщине фотоэлектрического слоя, накрывая также и сами металлические выступы. Из-за этого возникает паразитное поглощение. Соответственно выигрыш от использования такой текстуры нижнего электрода не очень велик. В соответствии с рис. 30б, фототок для текстуры с периодом 700 нм оказывается примерно на 45 % больше, чем в аналогичном плоском СЭ без просветляющего покрытия (flat reference), но проигрывает СЭ с текстурированным ПП (Asahi). При оптимальном периоде текстуры (500 нм) фототок превосходит величину, полученную для СЭ с просветляющим покрытием, примерно на 10 %. Этот выигрыш, очевидно, не так велик, чтобы оправдать изготовление столь сложных СЭ. Дело в том, что для возбуждения ППП важна регулярность структуры, а потому требования к разбросу геометрических параметров текстуры не допускают использования относительно дешёвых химических нанотехнологий для изготовления текстуры. Так как технология нанопечати в данном случае также неприменима, изготовление таких СЭ оказывается весьма

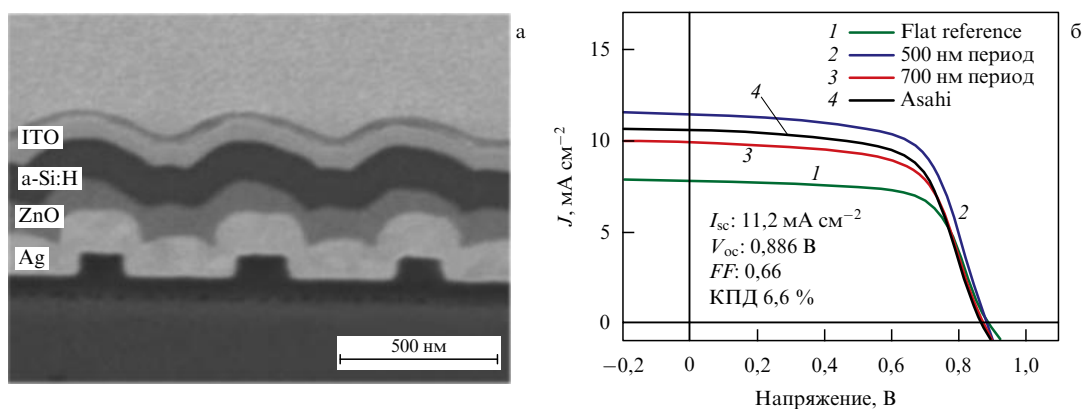


Рис. 30. (В цвете онлайн.) СЭ на основе аморфного кремния с общей толщиной р–i–n-структуры 220 нм и серебряным электродом, текстурированным нанодисками диаметром 150–160 нм и высотой 70–80 нм, на поверхности которого возбуждается ППП. (а) Вертикальное сечение структуры, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. (б) Вольт-амперная характеристика СЭ (синяя линия 2). Для сравнения даны вольт-амперные характеристики аналогичного СЭ с неоптимальным периодом 700 нм (3), СЭ с плоским нижним электродом без просветляющего покрытия (flat reference 1) и такого же СЭ с просветляющим покрытием (Asahi U glass 4).

дорогим, так что сведений о промышленном внедрении светоприемных структур такого рода нам найти не удалось.

В работе [251] для захвата света в тонкопленочных СЭ на аморфном кремнии было предложено использовать индивидуальный резонанс плазмонных наночастиц. Соответствующее плазменное колебание называется локализованным поверхностным плазмоном [245]. На частотах этого колебания отдельная наночастица плазмонного металла создаёт горячее пятно с эффективным размером от нескольких десятков нанометров до 100 нм, максимумы интенсивности которого расположены на поверхности частицы. В этих максимумах напряжённость локального электрического поля может превышать напряжённость падающего в 10–20 (частица золота) или даже в 40–50 раз (частица серебра). Если такая частица находится в однородной среде, то огромное локальное электрическое поле внутри частицы приводит к эффекту резонансного поглощения в металле. Однако при наличии достаточно контрастной подложки основная часть горячего пятна смещается в подложку, а если последняя является полупроводником, то основное поглощение света в диапазоне плазмонного резонанса происходит именно в подложке.

В итоге с помощью массивов наночастиц серебра или золота, расположенных у поверхности фотоэлектрического слоя СЭ, удаётся увеличить полезное поглощение. Для этого механизма захвата света регулярность массива не нужна. Разброс в размерах наночастиц даже полезен, потому что позволяет расширить суммарную полосу плазмонных резонансов. Возможность реализации этой идеи с помощью дешёвого химического метода самоорганизации [251] (с последующим отжигом при 400 °С) привела к тому, что идея локального захвата света отдельными наночастицами вылилась в целое направление (см., например, [252–255] и библиографию обзора [255]).

Метод самоорганизации относится к химическим методам и применительно к островковым плёнкам был отработан ещё в 1970-е годы при выращивании наноструктур для гигантского комбинационного рассеяния. В

таких структурах могут быть оптимизированы только усреднённые параметры плазмонного покрытия, такие как средний размер островковых частиц и их поверхностная плотность. В работе [253] таким образом получено покрытие для стекла из серебряных наночастиц примерно дисковой формы диаметром 100–200 нм и толщиной 30–50 нм (рис. 31а).

Стекло (со слоем наночастиц на верхней границе и полностью металлизированное на нижней) использовалось в качестве отражателя тонкопленочной солнечной батареи на основе аморфного кремния с $p-i-n$ -структурой толщиной 300 нм. Нижний электрод СЭ был прозрачным ($ZnO:Al$), но достаточно тонким (50 нм), чтобы часть горячего пятна каждой наночастицы оказалась в слое кремния. Показано, что серебряные наночастицы позволяют получить выигрыш по квантовой эффективности (рис. 31б) и по плотности фототока порядка 10 % (без проигрыша в коэффициенте заполнения) по сравнению с аналогичным СЭ с плоским нижним отражателем. Таким образом, сравнение с СЭ без наночастиц оказалось благоприятным. Однако сравнение с хаотически текстурированным просветляющим покрытием дало практически такой же КПД [253].

В других работах, относящихся к тому же направлению, нам не удалось найти ни одного сравнения светоприемной структуры с просветляющим покрытием. Это неудивительно. Если нерегулярный разреженный массив металлических наночастиц размещается на верхней границе фотоэлектрического слоя, то на частотах вне плазмонного резонанса он увеличивает потери на диффузное отражение, и его вредоносное действие примерно компенсирует полезный захват света в диапазоне плазмонных резонансов. При размещении снизу, как в работе [253], остаётся второй паразитный эффект: массив наночастиц на частотах плазмонных резонансов создаёт горячие пятна, максимум которых всегда находится на поверхности металла, а потому электрическое поле внутри самих наночастиц также локально увеличено по сравнению с падающим. В итоге значительная часть мощности солнечного света поглощается в металле. Из-за этого эффекта, который давно известен специалистам

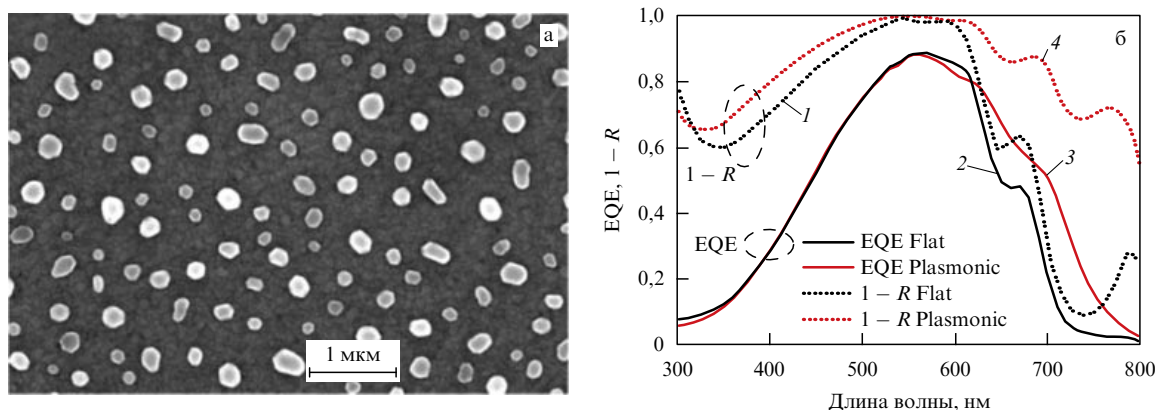


Рис. 31. (В цвете онлайн.) (а) Изображение нерегулярной структуры из серебряных островковых наночастиц, полученной в работе [253]. (б) Спектры внешней квантовой эффективности (EQE) и коэффициента поглощения, который равен величине $1 - R$, где R — коэффициент отражения мощности, так как снизу от прозрачного электрода СЭ размещён отражатель из полированного серебра. Чёрные кривые (1, 2) соответствуют такому же СЭ без наночастиц серебра, а красные (3, 4) — СЭ с наночастицами. Интегральный выигрыш в поглощении около 40 % достигается за счёт области плазмонных резонансов (600–1100 нм, показана область 600–800 нм). Он соответствует увеличению EQE на 10 %. Такая диспропорция связана с тем, что часть захваченного света поглощается в самих наночастицах.

как неизбежный спутник плазмонного резонанса (см., например, [246]), даже самые лучшие образцы светоприемных структур, использующих плазмонные резонансы случайного массива наночастиц, как, например, в [253], не могут выигрывать по сравнению с просветляющими покрытиями.

Попытки вытеснить горячие пятна локализованного плазмона из наночастиц привели к пониманию необходимости регулярной структуры. С помощью возбуждения коллективных колебаний регулярной решетки можно добиться концентрации света вне плазмонных частиц. Такие регулярные плазмонные решетки часто называют решетками наноантенн, так как они, подобно линзовым антеннам, осуществляющим фокусировку плоской волны вне своего объема, создают горячие пятна света снаружи.

В частности, в работе [256] теоретически исследован захват света регулярной решеткой из полосок серебра прямоугольного сечения 50×80 нм, расположенных на поверхности слоя стекла толщиной 10 нм, нанесенного на слой аморфного кремния (рис. 32а). Прослойка стекла омически изолирует серебряные элементы от полупроводника, препятствуя паразитному затеканию в них фототока. В работе считалось, что токосъемные электроды, выполненные из более массивных проводов, чем нанополоски, расположены достаточно редко и на результат численного исследования поглощения света не влияют. Серебряные нанополоски эффективно концентрируют свет в горячих пятнах в трех довольно узких диапазонах коллективных плазмонных резонансов.

На рисунке 32б показано распределение локального магнитного поля для объекта сравнения — структуры без полосок, на рис. 32в и г — для структуры с полосками на двух собственных частотах структуры. Видно, что поле может концентрироваться рядом с полосками и даже довольно далеко от них. Было показано, что интегральный прирост поглощения за счет решетки серебряных полосок достигает 43 % в случае толщины фотослоя 50 нм. Этот выигрыш оказывается несколько больше, чем позволяет получить просветляющее покрытие. Впрочем, данный эффект был получен только для нормального падения и только для одной поляризации, когда вектор электрического поля \mathbf{E} света перпендикулярен полоскам.

Прироста поглощения в фотоэлектрическом слое на 45 % независимо от поляризации света удалось теоретически добиться в работе [257], используя изотропное в горизонтальной плоскости светоприемное покрытие в виде квадратной решетки нанодисков серебра толщиной 70 нм (рис. 33). Показано, что собственное поглощение в серебряных частицах происходит в области длин волн $\lambda = 400 - 450$ нм, где расположен плазмонный резонанс диска на подложке. Этот вредный эффект перекрывается практически трехкратным увеличением поглощения в области длин волн 490–525 нм, где возбуждаются коллективные моды антенной решетки. В итоге, когда толщина слоя кремния составляет 80 нм, интегральный прирост полезного поглощения составляет примерно 45 %. При меньших толщинах прирост

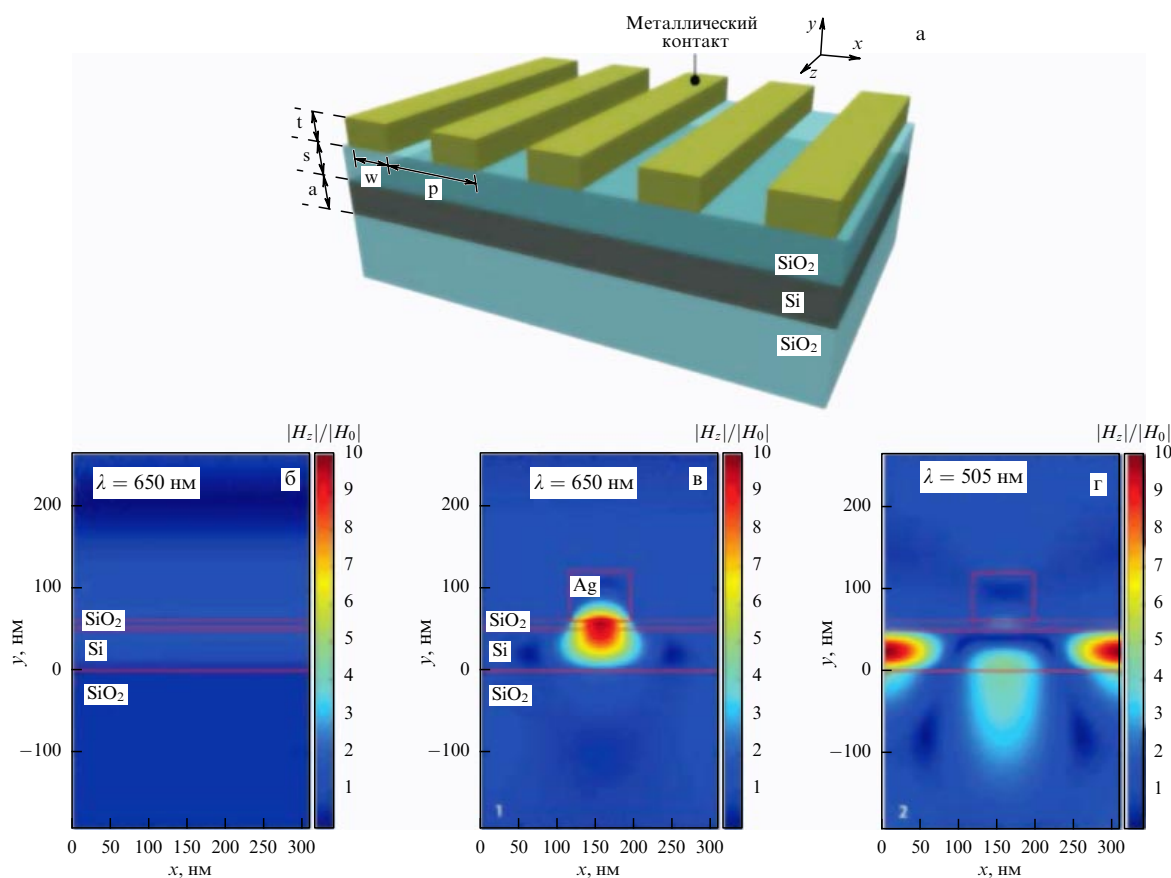


Рис. 32. (В цвете онлайн.) (а) Геометрия светоприемной структуры из длинных полосок серебра наноразмерного сечения для тонкопленочной солнечной батареи на основе кремния с толщиной фотоэлектрического слоя 50 нм. Распределение локального магнитного поля в системе без полосок (б) и в системе с полосками на двух резонансах структуры (в, г) [256].

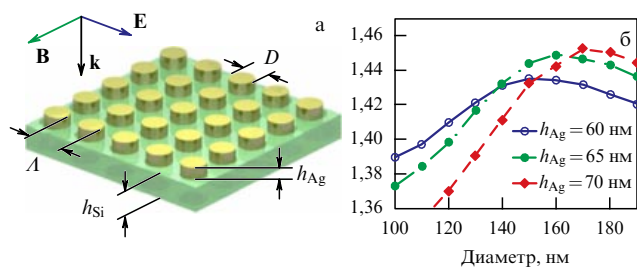


Рис. 33. (В цвете онлайн.) (а) Светоулавливающее покрытие на основе регулярной решётки нанодисков серебра на слое кремния. Векторы E и B соответствуют векторам электрического и магнитного поля падающей на структуру волны в направлении k . (б) Отношение интегрального поглощения в кремнии в диапазоне солнечного света при наличии светоулавливающего покрытия к интегральному поглощению при его отсутствии для различных диаметров (D) и высот (h) дисков [257]. Период решётки составляет $1,5D$.

полезного поглощения больше, при больших толщинах — меньше.

Ещё больший прирост поглощения теоретически получен в работе [258], где предложена решётка серебряных нанополос сложной формы, часть которой (в углу сетки токосъёмных проводов) показана на рис. 34. Для снижения отражения решётка нанополос должна быть покрыта слоем полимерного материала, такого, например, как РММА (полиметилметакрилат). Нижний электрод предлагается выполнять из проводящего оксида (AZO). Для слоя кремния толщиной 150 нм в структуре, показанной на рис. 34, поглощение при наличии решётки нанополос возрастает примерно на 50 % и оказывается на 17 % больше, чем при замене решётки нанополос и полимерного покрытия на обычный просветляющий слой. Такого эффекта удастся достичь за счёт коллективных мод решётки, покрывающих два диапазона длин волн, 540–600 и 640–750 нм, тогда как вредоносный эффект индивидуальных плазмонных резонансов трапециевидных элементов (410 и 460 нм) скрадывается за счёт сильного поглощения в кремнии, имеющего место как раз на этих длинах волн (см. рис. 34). Разумеется, такой режим работы — результат тонкой оптимизации ре-

шётки, поэтому требования к её регулярности достаточно высоки (допустимый разброс параметров не более 10 нм).

Несмотря на большое число публикаций по этому направлению, в настоящее время уже можно утверждать, что решётки металлических нанополос, так же как и плазмонные текстуры в области нижнего электрода (и уж тем более хаотические плазмонные наноструктуры), не дают кардинального решения проблемы поглощения для СЭ на основе аморфного кремния. Не случайно рекордное значение КПД 10,2 % для однопереходного СЭ на основе аморфного кремния с толщиной фотоэлектрического слоя 310 нм было получено в работах [52, 259] с использованием не светоулавливающей структуры, а просветляющих покрытий (типа "глаз бабочки" в [52] и плоскостного покрытия в [259]).

В работах по плазмонному захвату света в СЭ диодного типа (не только на основе кремния) можно проследить следующий общий тренд: толщина фотоэлектрического слоя выбирается меньше величины, оптимальной с точки зрения квантовой эффективности и коэффициента заполнения СЭ. Из-за заниженной толщины потери света вследствие паразитного прохождения света через полупроводник оказываются много больше, чем потери на отражение. Неудивительно, что при таком подходе плазмонная светоулавливающая структура даёт выигрыш больше, чем просветляющее покрытие. Зато итоговый КПД при таких толщинах полупроводника оказывается не выше, а ниже рекордных показателей и обычно (см., например, [260, 261]) составляет 6–7 %.

В качестве исключения можно отметить работу [262], в которой декларируется КПД около 10 % для СЭ на основе р-и-п-структуры аморфного кремния общей толщиной 200 нм, который по состоянию на момент публикации (2011 г.) был бы рекордным для такого типа СЭ. Столь высокий КПД соответствует в данной работе оптической эффективности примерно 70 % и достигается за счёт широкой полосы резонансов антенной решётки (которая, как и в работе [258], покрыта слоем прозрачного полимера). Решётка выполнена в виде шахматной доски из нанопластинок серебра, соединённых в углах,

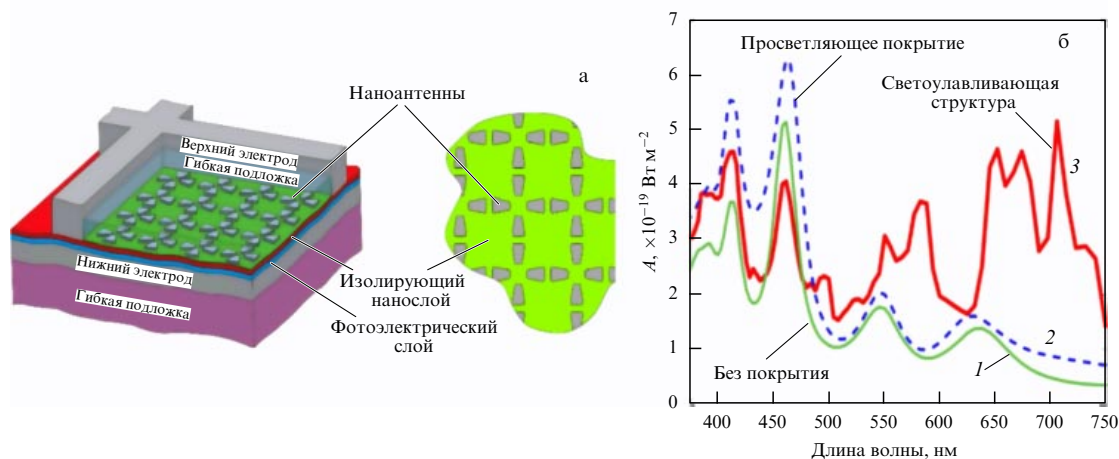


Рис. 34. (В цвете онлайн.) (а) Геометрия тонкоплёночной солнечной батареи на основе Si либо CIGS, а также схематическое изображение структуры из нанополос. (б) Спектр поглощения СЭ на основе кремния без покрытия (зелёная линия 1), с плоским просветляющим покрытием на основе нитрида кремния (синяя штриховая линия 2) и с решёткой нанополос (красная линия 3).

причём плазмонные резонансы с их большими потерями в металле при оптимизации структурных параметров выводятся в область ИК-спектра солнечного света.

Впрочем, экспериментального подтверждения идея этой статьи за истекшие четыре года не нашла. По нашему мнению, проблема практической реализации структуры [262] состоит в том, что коллективные моды решётки крайне чувствительны к геометрии нанопластинок, образующих "шахматную доску". В численных симуляциях работы [262] все нанопластины соединяются между собой в углах, причём области контакта имеют ширину 3 нм при толщине нанопластинок 50 нм. Повидимому, при разбросе геометрических параметров решётки более 3 нм (что неизбежно при изготовлении такой структуры даже самым дорогим путём — с помощью электронно-лучевой литографии), т.е. когда пропадает контакт соседних пластинок, нарушается и режим широкополосного захвата света.

Здесь мы подходим к основному недостатку регулярных решёток наномантенн применительно к светопрозрачным структурам для СЭ на основе аморфного кремния — высокой стоимости реализации, едва ли совместимой с идеей СЭ большой площади, низкая цена которого оправдывает и низкий КПД. Хотя в работе [258] утверждается, что решётку наномантенн на большой площади можно создать методом нанопечати на полимерной подложке, которая потом прижимается к поверхности СЭ, экспериментального подтверждения эта идея не нашла. Практическая реализация такой решётки известна только на площади менее 1 мм², причём решётка была получена с помощью электронно-лучевой литографии [263]. Впрочем, даже реализация с помощью метода нанопечати едва ли оправдывает затраты на изготовление структуры, если оптическая эффективность СЭ не приблизится к 100 %. К сожалению, известные решётки металлических наномантенн не позволяют достичь полезного поглощения свыше 60–70 %, так как являются резонансными структурами. Коллективные резонансы этих решёток, включая аномалии Вуда, усиливают полезное поглощение в СЭ в лучшем случае [258, 259, 261] в суммарной полосе частот с относительной шириной 40 %.

Так как регулярные массивы плазмонных наночастиц слишком дороги (при эффективности существенно ниже 100 %), а массивы, получаемые методом самоорганизации, неэффективны, в работе [264] было предложено перейти к захвату света с помощью диэлектрических наночастиц. Мы уже отмечали, что у композитных ПП в виде плотноупакованных массивов диэлектрических наночастиц сферической формы, диаметр которых сравним с длиной волны в воздухе, были обнаружены светопрозрачные свойства. Поэтому в ряде работ (см., например, [220, 221, 265, 266]) предлагается использовать такие наноструктурные слои не только для просветления СЭ, но и для захвата света в тонкоплёночных СЭ на основе аморфного кремния. В этих работах предлагается использовать так называемый резонанс шепчущей галереи. Соответствующие моды внутри сферы представляют собой стоячие волны, электрическое поле которых сконцентрировано в виде пятен диаметром примерно $\lambda_m/2$. За пределами пятен поле шепчущей галереи экспоненциально спадает, т.е. является пакетом эванесцентных волн. Поэтому при расположении такой сферы на поверхности полупроводникового слоя предел

Яблоневича не действует. Плотная упаковка сфер, необходимая для просветления, мало сказывается на этом резонансе (проявляется только в смещении его частоты). Для наносфер оптимального диаметра в область солнечного спектра попадают два резонанса шепчущей галереи. Максимальный достигнутый прирост полезного поглощения за счёт таких наносфер составил 11 % при нормальном падении света. Как показывает простой расчёт, такая светопрозрачная структура проигрывает обычному плоскому просветляющему покрытию (из-за узкой полосы резонанса шепчущей галереи).

В работе [267] аналогичная структура была предложена и исследована для СЭ на основе GaAs с толщиной фотоэлектрического слоя 100, 500 и 1000 нм. При этом для дополнительного увеличения оптической эффективности был использован нижний металлический отражатель и наложено двухслойное просветляющее покрытие из TiO₂ и SiO₂. Максимальное увеличение полезного поглощения было, разумеется, получено для слоя GaAs минимальной толщины (при толщине 100 нм потери из-за паразитного прохождения света оказываются вдвое выше потерь на отражение) и составило при нормальном падении света те же 11 %, но по сравнению не с оголённой поверхностью СЭ, а с просветляющим покрытием. Однако, как мы уже обсуждали, тонкоплёночные СЭ на основе арсенида галлия большого интереса для практики не представляют.

Для СЭ на основе аморфного кремния в работах [268, 269] и ряде других было предложено перейти от резонанса шепчущей галереи к резонансам Ми и от диэлектрических сфер к сфероидам и дискам. Последний вариант оказался наиболее перспективным с точки зрения полосы резонанса. Для снижения периода решётки дисков до величин, при которых потери на рассеяние незначительны, в [269] были предложены диски из кремния диаметром 250 нм и толщиной 150 нм, образующие квадратную решётку с периодом 450 нм. Сверху структура была покрыта дополнительным просветляющим слоем из нитрида кремния.

В работе [270] были рекомендованы меньшие диаметры и периоды кремниевых нанодисков. Причём полоса захвата света в подложке расширяется за счёт использования помимо магнитодипольного резонанса Ми также и электродипольного резонанса. Впрочем, к кардинальному улучшению результата эти ухищрения не привели. Эффект остался узкополосным. К тому же структуры из работ [267, 269, 270] являются дорогими в изготовлении. Желательно добиться просветляющего действия от самого монослоя диэлектрических наночастиц и притом не выходить за рамки дешёвых технологий, основанных на самоорганизации и адгезии.

В работе [271] была предложена, а в [272] экспериментально реализована весьма простая светопрозрачная структура для СЭ на основе аморфного кремния. В этих работах декларируется принципиальный отказ от какого-либо резонанса при захвате света. Равным образом декларируется отказ от использования эванесцентных волн. Действительно, в [273] указано, что в литературе по светопрозрачным структурам зачастую ошибочно трактуются работы Яблоневича. То, что текстура в виде больших зубцов (выступов) не позволяет концентрировать свет в слое толщиной много меньше высоты этих зубцов, верно. Но это вовсе не означает, что никакая структура, не использующая эванесцентные волны, не

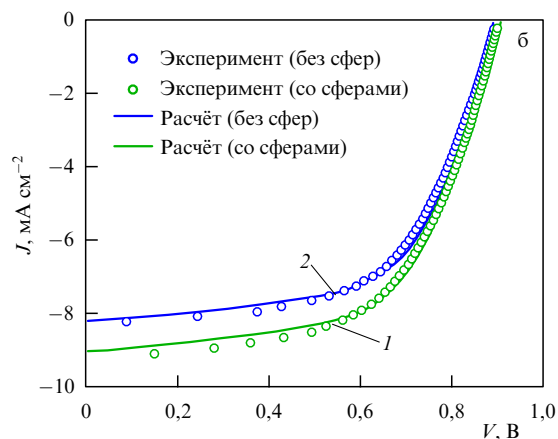
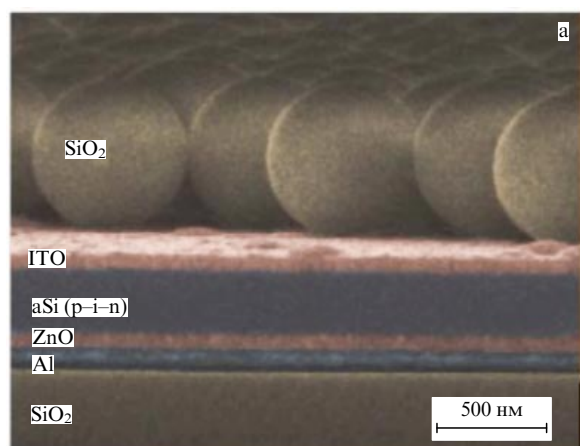


Рис. 35. (а) Структура из стеклянных резонаторов диаметром 500 нм, расположенных на СЭ на основе аморфного кремния с фотоэлектрическим слоем толщиной 220 нм. (б) Вольт-амперная характеристика СЭ — эксперимент и численный расчёт для структуры со сферами (1) и без них (2). (Из работы [221].)

может концентрировать свет в слое меньшей толщины, чем толщина самой концентрирующей структуры. Фокальное пятно линзы может быть много меньше самой линзы. Разумеется, для полного поглощения света за один проход толщина фотоэлектрического слоя должна быть не меньше размера фокального пятна ($1,22\lambda_m/NA$), но это условие выполняется для слоя аморфного кремния толщиной 350 нм во всём видимом диапазоне частот. Поэтому полное поглощение прошедшего света за один проход в таком фотоэлектрическом слое оказывается теоретически и практически возможным за счёт обычной линзовой фокусировки без привлечения эванесцентных волн и резонансов.

Совместить линзовую фокусировку с просветлением, т.е. добиться захвата света, можно в структуре плотноупакованных стеклянных сфер, подобной той, что показана на рис. 35а. Однако для фокусировки прошедшего света требуется больший диаметр сфер, чем 750 нм, выбранный в качестве оптимального в работе [221], где массив сфер использовался для просветления поверхности СЭ. При увеличении диаметра период эффективной полусферической текстуры верхней поверхности растёт, в области отражённого поля возникают дифракционные лепестки, т.е. возрастают потери на рассеяние. С другой стороны, при этом растёт и численная апертура сферической линзы, а значит, уменьшается фокальное пятно, т.е. улучшается захват света в слое. Следовательно, существует оптимальный, с точки зрения захвата света, диаметр стеклянной сферы. Для СЭ с р-і-п-структурой толщиной 580 нм (і-слой толщиной 480 нм) и электродами в виде слоёв AZO с толщинами 220 и 250 нм, экспериментально и теоретически исследованной в [272], оптимальный диаметр сфер составил 1 мкм.

При нормальном падении (рис. 36а) структура несколько проигрывает просветляющему покрытию, но при наклонном падении выигрывает значительно. При падении света под углом 60° выигрыш в полезном поглощении составляет 70 %, причём оптическая эффективность СЭ превышает 90 %. Такой значительный эффект достигается за счёт каскадной фокусировки, когда свет фокусируется в слое, предварительно пройдя через две соседние сферы (рис. 36б). Интегральный прирост квантовой эффективности (усреднённый по спектру и по

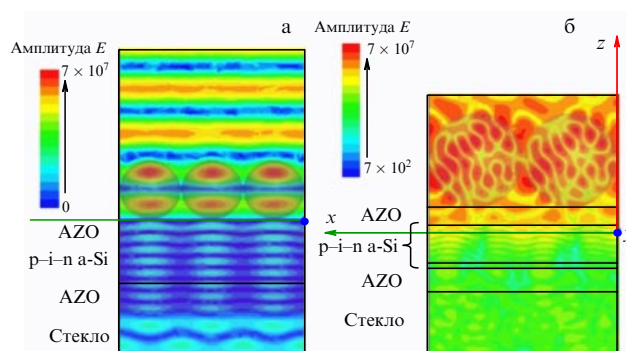


Рис. 36. Численные расчёты распределения электрического поля в СЭ на основе аморфного кремния [272] при падении света с длиной волны $\lambda = 500$ нм нормально (а) и под углом 60° (б). При нормальном падении потери на отражение на этой длине волны составляют 36 %, потери на прохождение — 11 %, т.е. оптическая эффективность равна 53 %. При наклонном падении эти потери существенно уменьшаются и оптическая эффективность составляет свыше 90 %. Эти расчёты полностью согласуются с измерениями внешней квантовой эффективности. На вставках указана амплитуда E -компоненты электромагнитного поля.

углам падения света), практически равный выигрышу в фототоке и в КПД для СЭ со светоулавливающей структурой [272], по сравнению с такими же СЭ, у которых микросферы были заменены на просветляющее покрытие, составил 16 %. По сравнению с СЭ без ПП выигрыш за счёт сфер был равен 32 %. Этот результат зарегистрирован для трёх наборов образцов каждого типа.

Светоулавливающий эффект в СЭ на основе аморфного кремния, покрытого слоем полимера, структурированного периодической решёткой субмикрометровых ямок в форме усечённых конусов, был предсказан в работе [274]. Эта светоулавливающая структура уже обсуждалась как ПП, которое может быть применено на самых различных прозрачных и полупрозрачных подложках (см., например, [227]). Фокусировка света в такой структуре связана с возбуждением коллективных колебаний и имеет дифракционную природу. При неправильной трактовке предела Яблоновича, распространённой в литературе по светоулавливающим структурам,

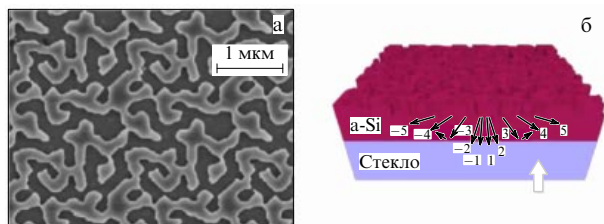


Рис. 37. Наноструктурированный аморфный кремний [275]. Вид сверху (а) и общий вид на стеклянной просветляющей подложке (б). Свет падает снизу. Нижний сетчатый электрод и верхний сплошной электрод не показаны.

результат [274] — выигрыш в полезном поглощении за счёт решётки выемок оказывается вдвое выше, чем за счёт ПП — кажется неверным.

Однако, как объяснено в [273], выигрыш в поглощении вплоть до $4n^2$ (а при наклонном падении света и выше) вполне достижим за счёт дифракционных эффектов даже для слоя толщиной менее λ_m . Это подтверждено экспериментально в работе [275], где сама $p-i-n$ -структура аморфного кремния толщиной 240 нм структурируется в горизонтальной плоскости с помощью создания пор сложной формы, так чтобы оптимально перераспределять энергию в высшие порядки дифракции. Структура такого пористого кремния создаётся на стеклянной подложке, которая затем стравливается до нужной толщины и играет роль просветляющего покрытия (рис. 37). Интегральный выигрыш в поглощении по сравнению с неструктурированным случаем составил 45 % (при том, что для элемента сравнения толщина стеклянного ПП была оптимизирована заново). При этом идеальный (ламбертовский) рассеиватель, мысленно помещённый на поверхность нижнего электрода (на рис. 37 не показан), давал бы, согласно расчёту, прирост поглощения 55 %. К недостаткам таких СЭ можно отнести сложность изготовления пористого кремния с нужной структурой пор [275].

На основании анализа литературы можно сделать вывод, что просветляющие покрытия для гибких тонкоплёночных СЭ на основе аморфного кремния должны быть заменены или дополнены светоулавливающими устройствами на основе нано- или микроструктурированных диэлектриков. Это позволит поднять КПД гибких СЭ на 15–20 %, т.е. с 8–9 % до величин порядка 10–11 %, достигнутых для жёстких СЭ. Хотя в работе [276] сама концепция светоулавливания для СЭ на основе аморфного кремния ставится под сомнение, это сомнение можно скорее отнести к научным курьёзам, чем к результатам, вытекающим из научных исследований. Авторы [276] предполагают, что ПП для слоя толщиной свыше 200 нм всегда будут эффективнее, чем любые светоулавливающие структуры. Они обосновывают это предположение тем, что в их расчётах и экспериментах плотноупакованные решётки наносфер, осуществляющие захват света на резонансах Ми (авторы рассматривали сферы из SiC и TiO₂), оказываются менее эффективными, чем плоские ПП. Однако, как ясно из вышеизложенного, захват света в таких структурах является узкополосным эффектом и подавление паразитного прохождения происходит далеко не на всех частотах спектра. Кроме того, замена просветляющего покрытия на такие решётки сопровождается ростом отражения, так

как SiC и TiO₂ относятся к материалам с большим показателем преломления. Поэтому просветляющее покрытие на такие светоулавливающие структуры из сфер всё равно надо наносить, как это было сделано в работе [270], но не сделано в [276].

Механизмы, основанные на рассеянии волны, прошедшей внутрь СЭ, подобные использованным в работах [274, 275], перспективны и для захвата света в экситонных СЭ. Так, в статье [277] предлагается делать заполнение ЭГ пористым ЭПМ как можно более неоднородным, чтобы свет чувствовал рельеф пористого материала (ср. плоскостойкую структуру на рис. 18 и структуру с субмикрометровым рельефом на рис. 20а). Этого удаётся достичь при использовании анатаза — наиболее редкой полиморфной модификации TiO₂. Природный анатаз обладает подходящим субмикрометровым рельефом. Альтернативно можно увеличить внутреннее рассеяние, добавляя в нанопоры диоксида титана наночастицы золота или серебра или формируя искусственный рельеф его поверхности. Все эти методы в [277] сравнены между собой, и анатаз показал наилучший результат. При общей толщине всей структуры ЭГ, равной 4 мкм, переход к анатазу повышает КПД с 4 до 7 %.

Для СЭОГ, ввиду крайне малой толщины фотоэлектрического слоя и низкого поглощения в нём, потери на прохождение света всегда преобладают над потерями на отражение, если нижний электрод не является отражающим. Если же сделать нижний электрод отражающим, то никакие просветляющие покрытия не позволят подавить отражение [278–280]. В этой ситуации оказалось полезным вернуться к плазмонным механизмам захвата света, которые, как мы помним, без особой практической пользы разрабатывались для аморфного кремния. В работе [278] дан обзор плазмонных текстур, использующих аномалии Вуда (оптимальная текстура показана на рис. 38). Потери в плазмонных частицах в данной ситуации тоже имеют место, но искупаются двукратным подавлением отражения. Полезное поглощение возрастает в среднем на 60 %, а КПД на 15 %.

Альтернативным способом увеличения поглощения является внедрение плазмонных наночастиц внутрь ЭПМ СЭОГ [279]. Так как размещение наночастиц непосредственно в фотоэлектрическом материале ведёт к деградации последнего из-за паразитного туннелирования электронов металла, то наночастицы приходится размещать глубоко в порах диоксида титана. Для того чтобы часть плазмонного горячего пятна при этом достигала фотоэлектрического материала (пигмента), наночастицы серебра группируют в олигомеры, у которых размеры горячих пятен больше, чем у одиночных наночастиц [279]. Интегральный прирост поглощения в работе [279] получается примерно такой же, как в работе [278], причём КПД возрастает с 2,8 до 3,2 %.

Для экситонных СЭ с плоским гетеропереходом эффективными оказываются решётки наноантенн [280, 281]. Особенно существенный — почти трёхкратный — прирост полезного поглощения получен путём численных симуляций в работе [281], где для захвата света предложены наноантенны, аналогичные показанным на рис. 26. Идея работы [281] заключается в покрытии оконного стекла тонкоплёночным СЭ, поглощающим ИК-излучение Солнца и пропускающим видимый свет (рис. 39). Впрочем, экспериментального подтверждения результаты работы [281] пока не нашли.

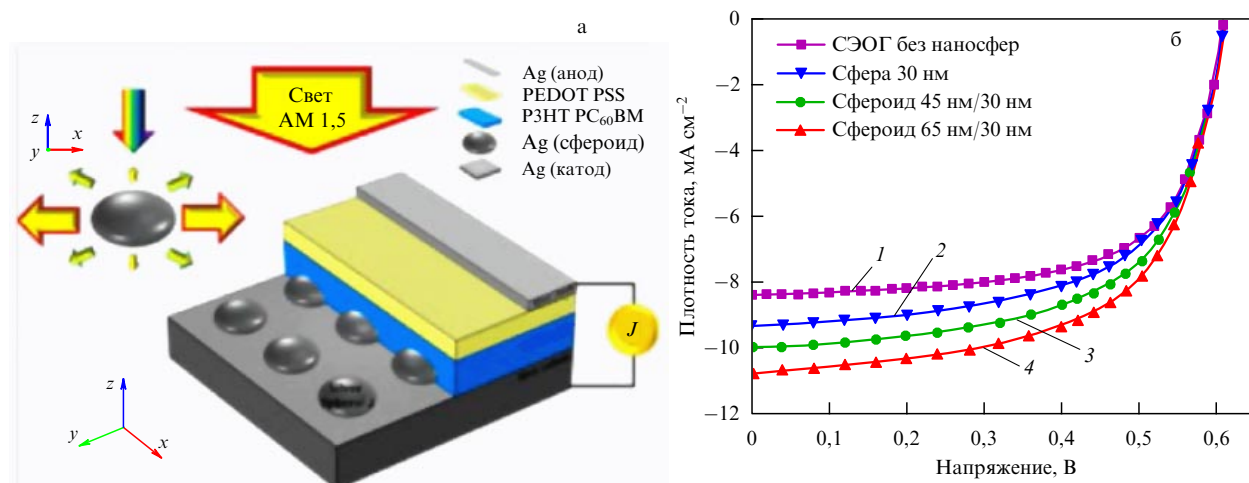


Рис. 38. (а) Структура СЭОГ с отражающим электродом из полированного серебра и плазмонной текстурой [278]. Верхний электрод выполняется из сплошного слоя серебра, однако полупрозрачен ввиду его малой толщины (10 нм). (б) Вольт-амперные характеристики для различных геометрических параметров выступов текстуры — в виде полусферы радиусом 30 нм (кривая 2) и полусфероидов двух разных размеров (кривые 3, 4, на рисунке дана длина полуосей). Периоды для этих трёх текстур равны 200, 210 и 230 нм соответственно. КПД СЭОГ за счёт оптимальной текстуры возрастает с 3,5 до 4 %. Кривая 1 — контрольный образец.

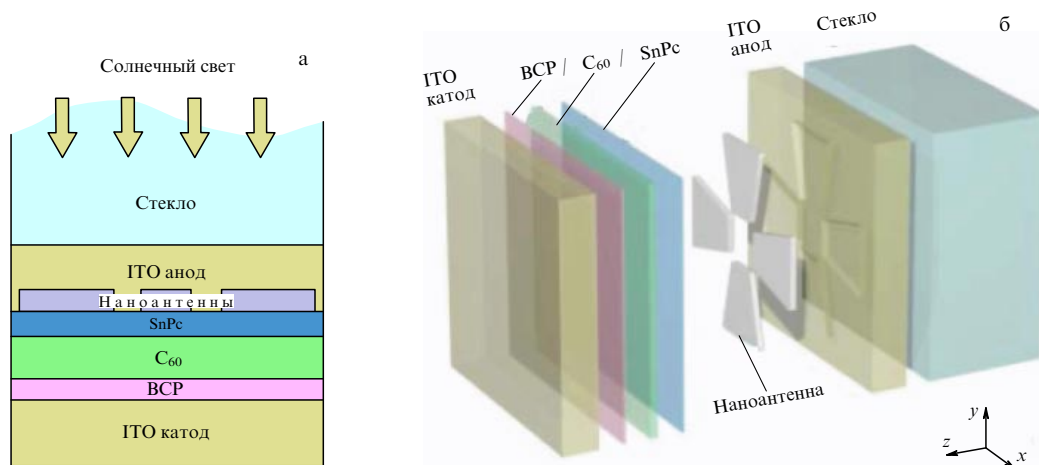


Рис. 39. Светоулавливающая структура в виде решётки серебряных нанополос для органического СЭ с плоским гетеропереходом, предназначенного для конверсии ИК-части солнечного спектра. (а) Вид в разрезе, (б) элементарная ячейка решётки нанополос. Структура интегрируется с оконным стеклом и пропускает видимый солнечный свет, вырабатывая электричество за счёт невидимого света [281]. На рис. а слой BCP — 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин.

Общий итог этого раздела может быть сформулирован следующим образом. Если в части просветляющих покрытий прикладные исследования носят достаточно рутинный характер (что никак не умаляет их важности) и для практики представляют собой борьбу за очередную десятую долю процента КПД, то развитие светоулавливающих структур остаётся крайне важным направлением, которое может дать новый толчок тонкоплёночным СЭ. Это в первую очередь относится к СЭ на гибкой подложке, а также ко многим органическим СЭ, включая СЭОГ и ЭГ.

9. Заключение

Несмотря на то что в этом обзоре мы пытались максимально широко охватить материал, некоторые вопросы солнечной фотовольтаики остались вне нашего рассмотрения. Во-первых, данный обзор напи-

сан физиками и для физиков, а потому в нём практически не затронуты такие важные моменты, как маркетинг, промышленное внедрение, стоимость электроэнергии и рыночные перспективы. Не рассмотрены в нашем обзоре и инженерные вопросы, касающиеся объединения СЭ в крупномасштабные панели (батареи), вопросы механической конструкции последних, подключения солнечных батарей к различным нагрузкам и другие проблемы их эксплуатации. Кроме этого, мы не обзираем несколько видов СЭ, которые либо не формируют самостоятельных направлений (как, например, микро-скопические и наноразмерные СЭ), либо освещены в литературе довольно противоречиво.

Последнее относится к СЭ на квантовых точках, на которые ещё 10 лет назад возлагались огромные надежды (см., например, [3, 4]). Считалось, что такие СЭ смогут стать сравнительно недорогой альтернативой многопереходным СЭ, так как квантовые точки позво-

лят значительно повысить 30%-ный предел Шокли–Квайссера. Несмотря на малую ширину запрещённой зоны многих квантовых точек, их экситонный фотоэлектрический отклик при комнатных температурах достаточно велик, а существенная дискретность энергетического спектра приводит к довольно медленной релаксации экситона. Кроме того, во многих квантовых точках имеет место так называемый обратный эффект Оже [282]. Ввиду узости запрещённой зоны большая часть поглощаемых фотонов солнечного спектра обладает энергией, большей, чем $2E_g$, т.е. может, в принципе, расходоваться на два экситона. Обратный эффект Оже реализует этот сценарий. Он заключается в том, что избыточная энергия фотогенерируемого экситона с большей вероятностью расходуется на возбуждение второго экситона, чем на релаксацию, которая в квантовых точках в основном означает возбуждение фононов. В итоге возникают два экситона с энергиями, достаточно близкими к E_g , что значительно повышает предел Шокли–Квайссера (согласно теории [282], последний может возрасти до 66 %).

Аналогичный механизм преодоления тридцатипроцентного предела уже обсуждён в разделе 1.1 применительно к диэлектрикам Мотта [26], и мы отмечали высокую вероятность практической реализации данной идеи. Однако для квантовых точек обратный эффект Оже оказался, несмотря на обнадёживающие результаты первых экспериментов с нанокристаллами InAs [282], не столь эффективным механизмом, как ожидалось, причём спектры соответствующих квантовых точек — нанокристаллов InAs, PbSe или PbS — оказались недостаточно стабильными [283]. В работе [283] указано, что результаты экспериментов, обзор которых был дан в [282], были, скорее всего, интерпретированы ошибочно. Рост КПД, по-видимому, происходил не из-за того, что обратный эффект Оже доминировал над фононной диссипацией экситона, а вследствие прироста напряжения холостого хода.

В другом обзоре на эту тему — работе [284] — наиболее перспективными СЭ на квантовых точках названы, во-первых, аналоги многопереходных СЭ, в которых используются слои квантовых точек различного вида, во-вторых, ЭГ, в которых квантовые точки заменяют природный пигмент, и, наконец, СЭ, использующие быструю диссоциацию горячего экситона квантовой точки с одновременным туннелированием носителей заряда в электроды (точнее, в слои ЭПМ и ДПМ). По нашему мнению, многослойные СЭ на квантовых точках едва ли приведут к удешевлению стоимости массового производства по сравнению с многопереходными СЭ на объёмных полупроводниках, тогда как максимальная достигнутая эффективность многослойных СЭ на квантовых точках равна всего лишь 10 % [284]. Мы также не считаем особенно перспективными и СЭ гретцельевого типа, в которых краситель заменён на квантовые точки. Эта замена, очевидно, ведёт к удорожанию изготовления СЭ, тогда как ни в одной работе подобного рода не показан выигрыш КПД вследствие такой замены (анализ этого вопроса дан в [124]). Нет выигрыша в ЭГ на квантовых точках и по времени жизни: устойчивость к УФ-выгоранию у природного пигмента не ниже, а выше, чем у квантовых точек [112, 117, 121, 124].

Что касается квантовых точек, в которых происходит быстрая диссоциация горячего экситона с одновременным туннелированием электрона и/или дырки из кван-

товой точки непосредственно в ЭПМ и ДПМ, то такие СЭ до сих пор рассматриваются как весьма перспективные для внедрения в промышленность, и эксперименты с ними идут интенсивно (см., например, [285]). Так как диссипация экситона в самой квантовой точке предотвращается быстрым туннелированием зарядов, а ДПМ и ЭПМ могут иметь малые омические потери, то дополнительная энергия экситона не переходит в тепло, а расходуется на фототок.

Однако СЭ на основе квантовых точек, работающих в таком режиме, являются частным случаем СЭ на горячих электронах. Известны различные реализации этого направления [285–287], причём преимущества использования именно квантовых точек для реализации идеи СЭ на горячих электронах неочевидны. Зато очевидны недостатки, в первую очередь, исключительная токсичность квантовых точек и связанные с этим технологические проблемы. В работе [288] проанализированы фундаментальные ограничения механизма туннелирования горячих носителей из экситонного фотоэлектрического материала в ДПМ и ЭПМ. Эти, весьма существенные для практики, ограничения относятся в том числе и к СЭ на основе квантовых точек.

Тем не менее мы не можем назвать СЭ на горячих носителях бесперспективными. Существуют механизмы использования избыточной энергии горячих носителей, к которым ограничения работы [288] не относятся. В некоторых СЭ избыточная энергия горячих электронов может использоваться для ионизации плазмонных наночастиц, так как работа выхода из металла в полупроводник гораздо меньше работы выхода в свободное пространство [289]. Более того, взаимодействие таких плазмонных наноструктур с полупроводником может приводить к предотвращению диссипации, когда энергия электрического поля, сконцентрированного в металле, расходуется не на нагрев последнего, а на его ионизацию [290]. Кроме того, плазмонная структура может служить резонатором в ИК-диапазоне, который эффективно возбуждается горячими носителями, причём генерируемое последними ИК-излучение также поглощается полупроводником и служит для увеличения фототока [291]. При этом (согласно теории [291]) на порядок уменьшается фононная диссипация избыточной энергии горячих носителей, и предел Шокли–Квайссера повышается вдвое. Такие механизмы увеличения КПД заслуживают быть отмеченными в нашем обзоре. Однако, в целом, вследствие противоречивого характера литературных данных о практических перспективах СЭ на горячих носителях мы не стали включать это направление в данный обзор в виде отдельного раздела.

Основное внимание в настоящем обзоре уделено СЭ для применений на Земле, и только многопереходные СЭ, предназначенные в основном для космоса, ввиду важной роли в солнечной фотовольтаике обсуждены достаточно подробно. Тут следует отметить, что космическая солнечная фотовольтаика отличается от земной не только выбором в пользу намного более дорогих, но зато более эффективных СЭ, но и в своей инженерной части, так как солнечные батареи разворачиваются в космическом пространстве. Кроме того, спектр солнечного излучения за пределами земной атмосферы (рис. 126) заметно отличается от "земного" спектра, показанного на рис. 16. Это отличие определяет иной результат оптимизации параметров космических СЭ.

Это касается, например, кремниевых СЭ, которые разрабатывались для космоса ещё до промышленного внедрения многопереходных СЭ [292].

Историю развития СЭ для спутников Земли можно проследить в книге [293], где также рассказано об идее крупномасштабной генерации электроэнергии на спутниках — солнечных электростанциях. С целью уменьшения массы и увеличения площади СЭ при проектировании таких электростанций было решено отказаться от многопереходных СЭ в пользу тонкоплёночных СЭ на основе GaAs [294, 295]. В разделе 4, посвящённом СЭ диодного типа на многокомпонентных полупроводниках, мы ограничились обсуждением СЭ на основе CdTe, CIGS и CZTS именно ввиду "земной" ориентации нашего обзора. Однако для космических тонкоплёночных СЭ именно арсенид галлия оказывается предпочтительным (см. также [47]). Отметим, что о спутниковых солнечных электростанциях подробно написано в книге [296].

Возможно, выбор тех СЭ, которым мы уделили наибольшее внимание, не совсем свободен от субъективизма. Однако мы старались описать всё, что нам представляется важным для физика, работающего в области солнечной фотовольтаики, и надеемся, что наш обзор получился достаточно объективным и полным. На наш взгляд, нам удалось показать, что солнечная фотовольтаика в настоящее время переживает удивительный момент, когда интересы учёных и промышленности смыкаются. Если для СЭ первого и второго поколений речь идёт о практической необходимости прикладных исследований (особенно это относится к светопреобразующим структурам для аморфного кремния), то для СЭ третьего поколения жизненно необходимы фундаментальные исследования. Достаточно напомнить, что полной теории СЭ на столь перспективных фотоэлектрических материалах, как синтетические перовскиты, в настоящее время нет. Есть лишь частные модели, описывающие отдельные процессы. Недостаток базовых знаний не позволяет более успешно развивать такие СЭ; например, нерешённой остаётся проблема стабильности. Что касается СЭ на столь многообещающих фотоэлектрических материалах, как металлоорганические каркасы, то такие СЭ пока что существуют лишь в теории.

В том, что касается промышленных перспектив, солнечную фотовольтаику ждёт либо продолжение рутинного, но очень значительного роста, который уже отмечен выше и основан на прикладных исследованиях, либо прорыв, который, скорее всего, будет основан на фундаментальных исследованиях. Мы склоняемся ко второму варианту развития событий. Более того, мы не исключаем возможности технологического прорыва, основанного на прикладных исследованиях, если последние позволят добиться оптимального сочетания высокого КПД и низкой стоимости при условии стабильной работы СЭ в реальных земных условиях. Так как, по нашему мнению, вероятность революционного развития солнечной фотовольтаики довольно высока, мы считаем её одной из самых актуальных областей для физических исследований в течение ближайших нескольких лет.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 16-37-60073 мол_а_дк и 15-57-45141 ИНД_а), а также государственного задания высшим учебным заведениям (№ 3.561.2014/К). Работа А.С. Шалина поддержана стипендией Президента РФ.

Список литературы

1. Stoleto A "Suite des recherches actino-électriques" *Comptes Rendus* **107** 91 (1888); Abstract: *Beibl. Ann. Physik* **12** 723 (1888)
2. Einstein A *Ann. Physik* **17** 132 (1905)
3. Green M A *Third Generation Photovoltaics* (Berlin: Springer, 2003)
4. Marti A, Luque A (Eds) *Next Generation Photovoltaics* (Bristol: Institute of Physics Publ., 2004)
5. Ginley D S, Cahen D (Eds) *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012)
6. Алферов Ж И, Андреев В М, Румянцев В Д *ФТП* **38** 937 (2004); Alferov Zh I, Andreev V M, Rumyantsev V D *Semicond.* **38** 899 (2004)
7. Рывкин С М *Фотоэлектрические явления в полупроводниках* (М.: Физматгиз, 1963); Пер. на англ. яз.: Ryvkin S M *Photoelectric Effects in Semiconductors* (New York: Consultants Bureau, 1964)
8. Джафаров Т Д *Фотостимулированные атомные процессы в полупроводниках* (М.: Энергоатомиздат, 1984)
9. Fahrenbruch A L, Bube R H *Fundamentals of Solar Cells: Photovoltaic Solar Energy Conversion* (New York: Academic Press, 1983); Пер. на русск. яз.: Фаренбрух А, Бьюб Р *Солнечные элементы: теория и эксперимент* (М.: Энергоатомиздат, 1987)
10. Андреев В М, Грилихес В А, Румянцев В Д *Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения* (Л.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Andreev V M, Grilikhes V A, Rumyantsev V D *Photovoltaic Conversion of Concentrated Sunlight* (Chichester: John Wiley, 1997)
11. Афанасьев В П, Териуков Е И, Шерченков А А *Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния* (СПб: Изд-во СПбГЭТУ "ЛЭТИ", 2011)
12. Yamaguchi M et al. *Solar Energy* **79** 78 (2005)
13. Green M A *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **17** 183 (2009)
14. Peters M et al. *Energies* **8** 171 (2010)
15. McCann M J et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **68** 135 (2001)
16. Chapin D M, Fuller C S, Pearson G L J. *Appl. Phys.* **25** 676 (1954)
17. Chopra K L, Das S R *Thin Film Solar Cells* (New York: Plenum Press, 1983); Пер. на русск. яз.: Чопра К, Дас С *Тонкоплёночные солнечные элементы* (М.: Мир, 1986)
18. Reinhard P, Buecheler S, Tiwari A N *Solar Energy Mater. Solar Cells* **119** 287 (2013)
19. Chirilă A et al. *Nature Mater.* **10** 857 (2011)
20. Polizzotti A et al. *Energy Environ. Sci.* **6** 3171 (2013)
21. Dimroth F et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22** 277 (2014)
22. Huang Q et al. *Appl. Opt.* **52** 2312 (2013)
23. Mojiri A et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **28** 654 (2013)
24. Song T B et al. *J. Mater. Chem. A* **3** 9032 (2015)
25. Eckstein M, Oka T, Werner P *Phys. Rev. Lett.* **105** 146404 (2010)
26. Coulter J E, Manousakis E, Gali A *Phys. Rev. B* **90** 165142 (2014)
27. Bauer T *Thermophotovoltaics: Basic Principles and Critical Aspects of System Design* (Berlin: Springer-Verlag, 2011)
28. Wu C et al. *J. Opt.* **14** 024005 (2012)
29. Lenert D et al. *Nature Nanotechnol.* **9** 126 (2014)
30. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE: Photovoltaics Report, <http://spotidoc.com/doc/364768/photovoltaics-report> (2014)
31. Saga T *NPG Asia Mater.* **2** 96 (2010)
32. Allison J E, Arndt R A, Meulenbergh H A *10th IEEE Photovolt. Spec. Conf.* 1038 (1974)
33. Бордина Н М и др. *Гелиотехника* (3) 6 (1982)
34. Rau U, Meyer T, Goldbach M *25th Photovolt. Solar Conf.* 469 (1996)
35. Brendel R *13th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* 436 (1995)
36. Yamamoto K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** L569 (1997)
37. Nakajima A et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **48** 287 (1997)
38. Stalmans L et al., in *Proc. of the 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, 6–10 July 1998*, p. 124
39. Zhao J, Wang A, Green M A *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **7** 471 (1999)
40. Slade A G, in *15th Intern. Photovoltaic Science and Engineering Conf., PVSEC-15, 10–15 October 2005, Shanghai, China*, p. 701

41. Mingirulli N et al. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **5** 159 (2011)
42. van Sark W, Korte L, Roca F (Eds) *Physics and Technology of Amorphous-Crystalline Heterostructure Silicon Solar Cells* (Berlin: Springer, 2012)
43. Masuko K et al. *IEEE J. Photovolt.* **4** 1433 (2014)
44. Wei C-Y et al. *Materials* **6** 5440 (2013)
45. Jayarama Reddy P *Solar Power Generation: Technology, New Concepts and Policy* (Leiden: CRC Press, 2012)
46. Thaidigsmann B et al. *Phys. Status Solidi Rapid Res. Lett.* **5** 286 (2011)
47. Hamakawa Y (Ed.) *Thin-Film Solar Cells: Next Generation Photovoltaics and Its Applications* (Berlin: Springer, 2004)
48. Ultra-Low-Cost Solar Electricity Cells — An Overview of Nanosolar Cell Technology Platform, <http://www.catharinafonds.nl/wp-content/uploads/2010/03/NanosolarCellWhitePaper.pdf>
49. Staebler D L, Wronski C R *Appl. Phys. Lett.* **31** 292 (1977)
50. Wesoff E "Nanosolar, thin-film solar hype firm, officially dead", <http://www.greentechmedia.com/articles/read/Nanosolar-Thin-Film-Solar-Hype-Firm-Officially-Dead>
51. Fehr M et al. *Phys. Rev. Lett.* **112** 066403 (2014)
52. Matsui T et al., in *28th European Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition, 30 September – 4 October 2013, Paris, France*, p. 2213
53. Sai H et al. *IEEE J. Photovolt.* **4** 1349 (2014)
54. Kadota N et al., in *21st Intern. Photovoltaic Science and Engineering Conf., 28 November – 2 December 2011, Kanagawa, Japan*, p. 2A-20-05
55. Kim S et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **119** 26 (2013)
56. Green M A et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **23** 1 (2015)
57. Адирович Э И *ФТИ* **4** 745 (1970)
58. Major J D et al. *Nature* **511** 334 (2014)
59. Bonnet D, Meyers P J. *Mater. Res.* **13** 2740 (1998)
60. Topić M J. *Acad. Sci. Arts Republic Srpska. Contemp. Mater. Renewable Energy Sources II* – 2 94 (2011)
61. Green M A et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22** 1 (2014)
62. Moss R et al., JRC Scientific and Technical Reports Series (Luxembourg: Publ. Office of the European Union, 2011)
63. Siebentritt S *Thin Solid Films* **535** 1 (2013)
64. Zhou H et al. *Energy Environ. Sci.* **6** 2779 (2013)
65. Suryawanshi M P et al. *Mater. Technol.* **28** 98 (2013)
66. Azimi H, Hou Y, Brabec C J *Energy Environ. Sci.* **7** 1829 (2014)
67. Garland J W et al. *J. Appl. Phys.* **109** 102423 (2011)
68. Yamaguchi M, Takamoto T, Araki K *Solar Energy Mater. Solar Cells* **90** 3068 (2006)
69. Tanabe K *Energies* **2** 504 (2009)
70. Cotal H et al. *Energy Environ. Sci.* **2** 174 (2009)
71. Siddiki M K *Energy Environ. Sci.* **3** 867 (2010)
72. Wolf M *Proc. Inst. Radio Eng.* **48** 1246 (1960)
73. Yu Z, Sandhu S, Fan S *Nano Lett.* **14** 66 (2014)
74. Maragliano C, Chiesa M, Stefancich M J. *Opt.* **17** 105901 (2015)
75. Mohammad N et al. *Opt. Express* **22** A1519 (2014)
76. Polman A, Atwater H A *Nature Mater.* **11** 174 (2012)
77. Imenes A G, Mills D R *Solar Energy Mater. Solar Cells* **84** 19 (2004)
78. Peters M et al. *Energies* **3** 171 (2010)
79. Green M A, Ho-Baillie A *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18** 42 (2010)
80. Huang Q et al. *Appl. Opt.* **52** 2312 (2013)
81. Sohail A, Efstathiadis H, Salahuddin Q (Eds) *Handbook of Research on Solar Energy Systems and Technologies* (Hershey, PA: Engineering Science Reference, 2013)
82. Gregg B A, Hanna M C J. *Appl. Phys.* **93** 3606 (2003)
83. Deibel C, Dyakonov V *Rep. Prog. Phys.* **73** 096401 (2010)
84. Tang C W *Appl. Phys. Lett.* **48** 183 (1986)
85. O'Regan B, Grätzel M *Nature* **353** 737 (1991)
86. Yu G et al. *Science* **270** 1789 (1995)
87. Kim J B et al. *Nature Photon.* **6** 327 (2012)
88. Sariciftci N S et al. *Appl. Phys. Lett.* **62** 585 (1993)
89. Adams J et al. *Energy Environ. Sci.* **8** 169 (2015)
90. Choy W C H (Ed.) *Organic Solar Cells: Materials and Device Physics* (London: Springer, 2013)
91. Liu Y et al. *Nature Commun.* **5** 5293 (2014)
92. Lin Y et al. *Adv. Mater.* **18** 1170 (2015)
93. Lattante S *Electronics* **3** 132 (2014)
94. Парашук Д Ю, Кокорин А И *Росс. хим. журн.* **52** (6) 107 (2008)
95. Ameri T J. *Appl. Phys.* **103** 084506 (2008)
96. Lai T H et al. *Mater. Today* **16** 424 (2013)
97. Hau S K et al. *Appl. Phys. Lett.* **92** 253301 (2008)
98. Huang W et al. *Adv. Energy Mater.* **5** 1401259 (2015)
99. Ahmad J et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **27** 104 (2013)
100. Rand B P et al. *Organic Electron.* **10** 1015 (2009)
101. Gregg B A, van de Lagemaat J *Nature Photon.* **6** 278 (2012)
102. Hawks B S A et al. *J. Appl. Phys.* **116** 074503 (2014)
103. Hansson R et al. *J. Mater. Chem. A* **3** 6970 (2015)
104. Liu C M et al. *J. Mater. Chem. A* **2** 20760 (2014)
105. Cheng P et al. *J. Mater. Chem. A* **2** 19542 (2014)
106. Nielsen C B et al. *Adv. Mater.* **27** 948 (2014)
107. Angmo D, Espinosa N, Krebs F, in *Low-cost Nanomaterials* (London: Springer, 2014) p. 189
108. Ellmer K *Nature Photon.* **6** 809 (2012)
109. Kuang D et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 4146 (2007)
110. Hardin B E, Snaith H J, McGehee M D *Nature Photon.* **6** 162 (2012)
111. Mathew S et al. *Nature Chem.* **6** 242 (2014)
112. Hashmi G et al. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **15** 3717 (2011)
113. Qiu L et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 1 (2014)
114. Burschka J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 18042 (2011)
115. Yang Y et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 17743 (2014)
116. Espinosa N et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **97** 3 (2012)
117. Lizin S et al. *Energy Environ. Sci.* **6** 3136 (2013)
118. Parisi M L, Maranghi S, Basosi R *Renewable Sustainable Energy Rev.* **39** 124 (2014)
119. Espinosa N et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **137** 303 (2015)
120. Mulligan C J et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **133** 26 (2015)
121. Grätzel M *Accounts Chem. Res.* **42** 1788 (2009)
122. Krebs F C (Ed.) *Stability and Degradation of Organic and Polymer Solar Cells* (Hoboken, NJ: Wiley, 2012)
123. Andersen H R et al. *Energy Environ. Sci.* **7** 2925 (2014)
124. Lee S et al. *Nano Energy* **9** 88 (2014)
125. Song T B et al. *J. Mater. Chem. A* **3** 9032 (2015)
126. Kojima A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050 (2009)
127. Baikie T et al. *J. Mat. Chem. A* **1** 5628 (2013)
128. Sum T C, Mathews N *Energy Environ. Sci.* **7** 2518 (2014)
129. Green M A, Ho-Baillie A, Snaith H J *Nature Photon.* **8** 506 (2014)
130. Wang B, Xiao X, Chen T *Nanoscale* **6** 12287 (2014)
131. Umebayashi T et al. *Phys. Rev. B* **67** 155405 (2003)
132. Mosconi E, Amat A, Nazeeruddin M K J. *Phys. Chem. C* **117** 13902 (2013)
133. Umari P, Mosconi E, De-Angelis F *Sci. Rep.* **4** 4467 (2014)
134. Even J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2999 (2013)
135. Onoda-Yamamuro Y *J. Phys. Chem. Solids* **53** 935 (1992)
136. Poglitsch A, Weber D J. *Chem. Phys.* **87** 6373 (1987)
137. Lin Q et al. *Nature Photon.* **9** 106 (2015)
138. Boix P P et al. *Mater. Today* **17** 16 (2014)
139. Snaith H J J. *Phys. Chem. Lett.* **4** 3623 (2013)
140. Liu Y et al. *Nano Lett.* **15** 662 (2015)
141. Kojima A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6050 (2009)
142. Im J H et al. *Nanoscale* **3** 4088 (2011)
143. Kim H S et al. *Sci. Rep.* **2** 591 (2012)
144. Lee M M et al. *Science* **338** 643 (2012)
145. Etgar L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 17396 (2012)
146. Laban W A, Etgar L *Energy Environ. Sci.* **6** 3249 (2013)
147. Qiu J et al. *Nanoscale* **5** 3245 (2013)
148. Kim H S et al. *Nano Lett.* **13** 2412 (2013)
149. Dharani S et al. *Nanoscale* **6** 1675 (2014)
150. Yu Y et al. *ACS Nano* **9** 564 (2015)
151. Heo J H et al. *Nature Photon.* **7** 486 (2013)
152. Noh J H et al. *Nano Lett.* **13** 1764 (2013)
153. Jung H S, Park N G *Small* **11** 10 (2015)
154. Burschka J et al. *Nature* **499** 316 (2013)
155. Liu M, Johnston M B, Snaith H J *Nature* **501** 395 (2013)
156. Jeon N J et al. *Nature Mater.* **13** 897 (2014)
157. Service R F *Science* **344** 458 (2014)
158. Nie W et al. *Science* **347** 522 (2015)
159. Jeon N J et al. *Nature* **517** 476 (2015)
160. di Giacomo F et al. *Adv. Energy Mater.* **5** 1401808 (2015)
161. Docampo P et al. *Nature Commun.* **4** 2761 (2013)
162. You J et al. *ACS Nano* **8** 1674 (2014)
163. Roldan-Carmona C et al. *Energy Environ. Sci.* **7** 994 (2014)
164. Kim B J et al. *Energy Environ. Sci.* **8** 916 (2015)

165. Ha S T et al. *Adv. Opt. Mater.* **2** 838 (2014)
166. Malinkiewicz O et al. *Nature Photon.* **8** 128 (2014)
167. Mateocci F et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 3918 (2014)
168. Ponceca C et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136** 5189 (2014)
169. Stoumpos C C, Maliakas C D, Kanatzidis M G *Inorg. Chem.* **52** 9019 (2013)
170. Giorgi G et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 4213 (2013)
171. Shen Q et al. *Eur. J. Chem. Phys. Phys. Chem.* **15** 1062 (2014)
172. Stranks S D et al. *Science* **342** 344 (2013)
173. Wehrenfennig C et al. *Adv. Mater.* **26** 1584 (2013)
174. Leijtens T et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 1511 (2014)
175. Snaith H J et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2927 (2014)
176. Pham H et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 4567 (2014)
177. Yang L M et al. *Inorg. Chem.* **49** 10283 (2010)
178. Lee D Y et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 16328 (2013)
179. Bella F et al. *J. Mater. Chem. A* **1** 9033 (2013)
180. Vinogradov A et al. *Chem. Comm.* **50** 10210 (2014)
181. Rösler C, Fischer R A *CrystEngComm.* **17** 199 (2015)
182. Yu J et al. *Nature Commun.* **4** 2719 (2013)
183. Gao J et al. *Chem. Commun.* **50** 3786 (2014)
184. Kampmeier J et al. *Cryst. Growth Design* **15** 268-277 (2015)
185. Feng X et al. *Angew. Chem.* **124** 2672 (2012)
186. Feng X et al. *Adv. Mater.* **24** 3026 (2012)
187. Lifshitz E et al. *J. Phys. Chem. C* **118** 25356 (2014)
188. Feldblyum J I et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 3112 (2012)
189. Ding X et al. *Angew. Chem.* **50** 1289 (2011)
190. Talin A A et al. *Science* **343** 66 (2014)
191. Pan L et al. *J. Am. Chem. Soc.* **136** 17477 (2014)
192. So M C et al. *Chem. Comm.* **51** 3501 (2015)
193. Zhang X et al. *Coordin. Chem. Rev.* **284** 206 (2015)
194. Kent C A et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12940 (2011)
195. Leong K et al. *J. Mater. Chem. A* **2** 3389 (2014)
196. Narayan T et al. *J. Am. Chem. Soc.* **134** 12932 (2012)
197. Son H J et al. *J. Am. Chem. Soc.* **135** 862 (2013)
198. McCarthy B D et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 453 (2013)
199. Lee C Y et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15858 (2011)
200. Lin J et al. *J. Phys. Chem. C* **117** 22250 (2013)
201. Cui Y et al. *Chem. Rev.* **112** 1126 (2012)
202. Ordonez C et al. *Cryst. Growth Design* **14** 5452 (2014)
203. Silva C G, Corma A, Garcia H J. *Mater. Chem.* **20** 3141 (2010)
204. Llabres-i-Xamena F X, Corma A, Garcia H J. *J. Phys. Chem. C* **111** 80 (2007)
205. Cai W, Katrusiak A *Nature Commun.* **5** 4337 (2014)
206. Kaltenbrunner M et al. *Nature Mater.* **14** 1032 (2015)
207. Macleod H A *Thin Film Optical Filters* 3rd ed. (Bristol: IOP Publ., 2001)
208. Zhao J, Green M A *IEEE Trans. Electron. Dev.* **38** 1925 (1991)
209. Kats M A et al. *Nature Mater.* **12** 20 (2013)
210. Boden S A, Bagnall D M *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **18** 195 (2010)
211. Tommilla J et al. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **21** 1158 (2012)
212. Raut H K et al. *Energy Environ. Sci.* **4** 3779 (2011)
213. Liu X et al. *Energy Environ. Sci.* **7** 3223 (2014)
214. Repo P et al. *IEEE J. Photovolt.* **3** 90 (2012)
215. Lee Y C, Chang C C, Chou Y Y *Photon. Nanostruct. Fund. Appl.* **12** 16 (2014)
216. Tao M et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 081118 (2007)
217. Chang T H et al. *Opt. Express* **17** 6519 (2009)
218. Das S et al. *J. Phys. D* **46** 415102 (2013)
219. Grandidier J, Callahan D M, Atwater H A *38th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* 3325 (2012)
220. Grandidier J et al. *Adv. Mater.* **23** 1272 (2011)
221. Grandidier J et al. *Phys. Status Solidi A* **210** 255 (2013)
222. Шалин А С *Письма в ЖЭТФ* **91** 705 (2010); Shalin A S *JETP Lett.* **91** 636 (2010)
223. Шалин А С *Радиотехника и электроника* **56** 20 (2011); Shalin A S *J. Commun. Technol. Electron.* **91** 636 (2011)
224. Шалин А С *Квантовая электрон.* **41** 163 (2011); Shalin A S *Quantum. Electron.* **41** 163 (2011)
225. Shalin A S *Prog. Electromag. Res. B* **31** 45 (2011)
226. Shalin A S, Nikitov S A *Prog. Electromag. Res. B* **47** 127 (2013)
227. Baranov D A et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 171913 (2015)
228. Cho S J, An T, Lim G *Chem. Commun.* **50** 15710 (2014)
229. Tamir T *Integral Optics* (Berlin: Springer-Verlag, 1975); Пер. на русск. яз.: Тамир Т *Интегральная оптика* (М: Мир, 1978)
230. Campbell P *Solar Energy Mater.* **21** 165 (1990)
231. Marques F C *IEEE Trans. Electron. Dev.* **45** 1619 (1998)
232. Green M A *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **7** 317 (1999)
233. Campbell P, Green M A *J. Appl. Phys.* **62** 243 (1987)
234. Rotich S K et al. *J. Micromech. Microeng.* **8** 134 (1998)
235. Tucher N et al. *Energy Procedia* **77** 253 (2015)
236. Yablonovitch E, Cody G D *IEEE Trans. Electron. Dev.* **29** 300 (1982)
237. Yablonovitch E *J. Opt. Soc. Am. A* **72** 899 (1982)
238. Tiedje T et al. *IEEE Trans. Electron. Dev.* **31** 711 (1984)
239. Yu Z, Raman A, Fan S *Opt. Express* **18** A366 (2010)
240. Bermel P et al. *Opt. Express* **15** 16986 (2007)
241. Mallick S B, Agrawal M, Peumans P *Opt. Express* **18** 5691 (2007)
242. Sakoda K *Optical Properties of Photonic Crystals* (Berlin: Springer, 2005)
243. Atwater H A, Polman A *Nature Mater.* **9** 205 (2010)
244. Бутиков Е И *Оптика* (М.: Высшая школа, 1986)
245. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* 2nd ed. (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012); Пер. на русск. яз. 1-го изд.: Новотны Л, Хехт Б *Основы нанооптики* (М.: Физматлит, 2009); Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2012)
246. Климов В *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2010); Klimov V *Nanoplasmonics* (Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014)
247. Agranovich V M, Mills D L (Eds) *Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces* (Amsterdam: North-Holland, 1982)
248. Panoiu N C, Osgood R M *Opt. Lett.* **32** 2825 (2007)
249. Ferry M E et al. *Nano Lett.* **8** 4391 (2008)
250. Spinelli P et al. *J. Opt.* **14** 024002 (2012)
251. Pillai S et al. *J. Appl. Phys.* **101** 093105 (2007)
252. Catchpole K R, Polman A *Appl. Phys. Lett.* **93** 191113 (2008)
253. Tan H et al. *Nano Lett.* **12** 4070 (2012)
254. Akimov Y A, Ostrikov K, Li E P *Plasmonics* **4** 107 (2009)
255. Pfeiffer T V et al. *Energy Procedia* **60** 3 (2014)
256. Brongersma M L et al. *Adv. Mater.* **21** 1 (2009)
257. Rockstuhl C, Lederer F *Appl. Phys. Lett.* **94** 213102 (2009)
258. Simovski C et al. *Opt. Express* **21** A714 (2013)
259. Matsui T et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 08KB10 (2015)
260. Catchpole K R, Polman A *Opt. Express* **16** 21793 (2008)
261. Ferry V E et al. *Opt. Express* **18** A237 (2010)
262. Wang Y et al. *Nano Lett.* **12** 440 (2012)
263. Sinev I et al. *Nanoscale* **7** 765 (2015)
264. Akimov Y A et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 073111 (2010)
265. Grandidier J et al. *J. Photon. Energy* **2** 024502 (2012)
266. Yao Y et al. *Nature Commun.* **3** 664 (2012)
267. Grandidier J et al. *IEEE J. Photovolt.* **2** 123 (2012)
268. Mendes M J et al. *Opt. Express* **19** 16207 (2011)
269. Spinelli P, Verschuuren M A, Polman A *Nature Commun.* **3** 692 (2012)
270. van Groep J, Polman A *Opt. Express* **21** 26285 (2013)
271. Simovski C R et al. *J. Appl. Phys.* **114** 103104 (2013)
272. Omelyanovich M, Ovchinnikov V, Simovski C *J. Opt.* **17** 025102 (2015)
273. Yu Z, Raman A, Fan S *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 17491 (2010)
274. Voroshilov P M et al. *J. Appl. Phys.* **117** 203101 (2015)
275. Schuster C S et al. *Optica* **2** 194 (2015)
276. Zhao Y et al. *Appl. Opt.* **53** 5222 (2014)
277. Galvez F E et al. *Energy Environ. Sci.* **7** 689 (2014)
278. In S et al. *ACS Photon.* **2** 78 (2015)
279. Pastorelli F et al. *Adv. Opt. Mater.* **2** 171 (2014)
280. Chou S, Ding W *Opt. Express* **21** A60 (2012)
281. Voroshilov P M, Simovski C R, Belov P A *J. Mod. Opt.* **61** 1743 (2014)
282. Nozik A J *Physica E* **14** 115 (2002)
283. Nair G et al. *Nano Lett.* **11** 2145 (2011)
284. Rühle S, Shalom M, Zaban A *Chem. Phys. Phys. Chem.* **11** 2290 (2011)
285. Tisdale W A et al. *Science* **328** 1543 (2010)
286. Conibeer G J et al. *Thin Solid Films* **516** 6968 (2008)

287. Hirori H et al. *Nature Commun.* **2** 594 (2011)
288. Kirk A P, Fischetti M V *Phys. Rev. B* **86** 165206 (2012)
289. Chalabi H, Brongersma M L *Nature Nanotechnol.* **8** 229 (2013)
290. Clavero C *Nature Photon.* **8** 95 (2014)
291. Kong J et al. *Opt. Express* **23** A1087 (2015)
292. Вавилов В С и др. *УФН* **63** 123 (1957)
293. Perlin J *From Space to Earth: the Story on Solar Electricity* (Ann Arbor, MI: Aatec Publ., 1999)
294. Ванке В А, Лопухин В М, Саввин В Л *УФН* **123** 633 (1977); Vanke V A, Lopukhin V M, Savvin V L *Sov. Phys. Usp.* **20** 989 (1977)
295. Нагатоно М и др. *УФН* **164** 631 (1994); Nagatomo M et al. *Phys. Usp.* **37** 589 (1994)
296. Грилихес В А *Солнечные космические энергостанции* (Л.: Наука, 1986)

Solar photovoltaics: current state and trends

V.A. Milichko⁽¹⁾, A.S. Shalin⁽¹⁾, I.S. Mukhin^(2,1), A.E. Kovrov⁽¹⁾, A.A. Krasilin⁽¹⁾, A.V. Vinogradov⁽¹⁾, P.A. Belov⁽¹⁾, K.R. Simovskii^(1,3)

⁽¹⁾ St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics, Kronverksky prosp. 49, 197101 St. Petersburg, Russian Federation;

⁽²⁾ St. Petersburg Academic University — Nanotechnology Research and Education Centre of the Russian Academy of Sciences (the Academic University),

ul. Khlopina 8/3 lit. A, 194021 St. Petersburg, Russian Federation;

⁽³⁾ Aalto University, Department of Radio Science and Engineering, Otakaari 5A, Espoo, Finland

⁽¹⁾ Tel. +7 (931) 356 91 41, E-mail: ariesval@mail.ru;

⁽³⁾ Tel. +7 (358) 504 20 58 56, E-mail: konstantin.simovski@aalto.fi

Basic aspects of current solar photovoltaics (PV) are reviewed, starting from the recently developed already-on-the-market first-generation solar cells and ending with promising but not yet commercialized third-generation cells and materials possibly leading to new cell designs. The emphasis is on the physical principles of various solar cells which are divided into several groups according to our classification scheme. To make the picture complete, some technological and economic aspects of the field are discussed. A separate chapter considers antireflection coatings and light-trapping devices — structures which, while have not yet appeared in the PV review literature, are an integral part of the solar cell field.

Keywords: solar energy, photovoltaics, solar cells of three generations, organic and inorganic solar cells, commercial photovoltaics, perovskites, light-trapping structure

PACS numbers: 42.25.Bs, 42.79.Wc, **61.46. – w**, 71.20.Nr, 71.20.Rv, **72.40. + w**, 72.80.Cw, 84.60.Jt

Bibliography — 296 references

Received 27 January 2016

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **186** (8) 801–852 (2016)

Physics – Uspekhi **59** (8) (2016)

DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037703

DOI: 10.3367/UFNe.2016.02.037703