

Tandemové fotovoltaické články – jeden ze směrů výzkumu a vývoje v oblasti fotovoltaiky III. generace

H. Benešová¹, J. Škorpil¹

¹ Katedra elektroenergetiky a ekologie, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni, Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : habe@kee.zcu.cz, skorpil@kee.zcu.cz

Anotace:

Nejnovější prognózy z oblasti elektroenergetiky uvádějí, že se bude v roce 2050 z fotovoltaických (FV) systémů vyrábět cca 30 000 TWh elektrické energie. Tak obrovské množství však nelze vyrobit z materiálů, jejichž zásoby na Zemi nepřevyšují 10^{-4} až 10^{-6} hmotnostních procent. Tuto podmínku velmi dobře splňuje křemík – 2. nejrozšířenější prvek naší planety. Krystalický křemík, jenž v současné době FV dominuje, však nesplňuje řadu požadavků, které jsou kladeny na ideální FV materiál, např. není přímým polovodičem. Mnohdy proti sobě stojí dokonce zcela protichůdné požadavky – např. abychom získali co největší elektrický proud, měl by mít použitý materiál co nejmenší šířku zakázaného pásu, v němž by docházelo k absorpci fotonů celého spektra slunečního záření, přičemž všechny by způsobily vznik volných nosičů elektrického náboje. Šířka zakázaného pásu zároveň determinuje nejvyšší teoreticky dosažitelnou hodnotu elektrického napětí. Z tohoto hlediska by naopak bylo vhodnější použít materiál se širokým zakázaným pásem. Bylo zjištěno, že optimální šířka zakázaného pásu pro FV materiály je od 1,1 do 1,8 eV. Kromě této by měl mít ideální FV materiál další vlastnosti: vysokou hodnotu difúzní délky minoritních nosičů elektrického náboje, strukturu přímých pásů, vysokou hodnotu koeficientu absorpce a vysokou účinnost přeměny energie Slunce na energii elektrickou. Dále by měl být dostupný, dlouhodobě stabilní a levný. V neposlední řadě nesmí mít negativní vliv na životní prostředí a musí umožňovat jednoduchou, energeticky i finančně co nejméně náročnou výrobu FV článků. V tomto směru jsou do budoucna perspektivním materiálem tenké vrstvy, na jejichž bázi jsou založeny FV články II. a III. generace, neboli tzv. tenkovrstvé FV články. Právě do této oblasti je v posledních letech orientován výzkum a vývoj v energetice především. V tomto příspěvku je nastíněna problematika tandemových FV článků – jednoho ze směrů v oblasti výzkumu a vývoje FV III. generace.

The latest forecasts of the electricity indicate that the photovoltaic (PV) systems produce about 30 000 TWh of electricity in 2050. This huge amount cannot be made from materials whose reserves on the Earth don't exceed 10^{-4} až 10^{-6} weight percent. This condition is very good meets silicon – the second most abundant element on our planet. The crystalline silicon, which currently dominates the PV, but doesn't meet few requirements for the ideal PV material, e.g. it isn't direct semiconductor. Completely contradictory requirements are against in many cases – for example, to get maximum electrical current, the material should have minimum band gap, in which would occur to absorption of photons of entire solar spectrum and all photons would cause creation of free carrier of electric charges. However, the band gap also determines maximum theoretically achievable electric voltage. From this point of view, it is advantageous to use materials with wide band gap on the contrary. It was found that optimum width of band gap for PV materials is from 1,1 to 1,8 eV. Moreover, an ideal PV material should have other properties: high diffusion length of minority carriers of electric charge, direct band gaps structure, high absorption coefficient and high efficiency conversion of solar energy to electric energy. Material should also be available, long-term stable and cheap. Last but not least it may don't have negative impact on environment and must allow simple, energy and the least financially demanding production of PV cells. In this direction, the future promising materials are thin films, on which base is based the PV cells 2nd and 3rd generation or thin-film PV cells. The research and development in power engineering currently progress in this area. In this paper there is outlined problematic of tandem PV cells – one of development and research direction of PV III. generation.

ÚVOD

Když anglický chemik, filozof, duchovní a pedagog Joseph Priestley v roce 1766 poprvé pozoroval vznik tenké vrstvy, zcela jistě netušil, že se o více než dvě století později stane tento materiál tloušťky v rozmezí pouhých několika desítek Å do několik desítek μm vytvořený na tzv. substrátu neodmyslitelnou součástí celé řady technologických procesů i průmyslových

aplikací. Aniž bychom si to uvědomovali, můžeme se s ním setkat např. v oblasti strojírenství, energetiky, elektrotechniky, elektroniky i lékařství. Příčina tak širokého využití tenkých vrstev spočívá v tom, že se celá řada vlastností látek (např. propustnost pro určité vlnové délky slunečního záření) mění při zmenšování jejich tloušťky pod jistou hodnotu. V důsledku tohoto se u materiálů objevují zcela nové vlastnosti, které se mohou stát základem nových technologií, podobně jako je tomu u FV II. a III. generace [1].

Přestože tvoří základ FV článků obou těchto generací tenkovrstvé struktury, tyto se zcela odlišují směry ve výzkumu. Zatímco u FV II. generace jsou předmětem výzkumu a vývoje „jen“ tři oblasti (technologie amorfního hydrogenizovaného křemíku a-Si:H, měď-indium-galium-diselenid CIGS a kadmium telurid CdTe), u FV III. generace je to hned několik oblastí: tandemové články, koncentrátoři, články na bázi kvantových struktur (tzv. kvantové tečky a jámy), organické články na principu heteropřechodů, články využívající horké nosiče náboje, termofotovoltaické články, články s vícenásobnými energetickými pásy, prostorově strukturované články, články využívající elektroluminiscenci, atd.

Všechny zmíněné koncepce mají dva základní cíle, a to maximalizaci proudového zisku a maximalizaci zisku napěťového. Prostředkem, jak lze dosáhnout prvního cíle, je maximalizovat počet absorbovaných fotonů dopadajícího elektromagnetického slunečního záření a s tím velice úzce související maximalizace počtu generovaných párů elektron-díra. Druhý z cílů lze pak dosáhnout maximalizací využití energie fotonů. Splnění obou vytyčených cílů by v konečném důsledku vedlo k překročení Shockley-Queisserova limitu účinnosti PV článků, tzn. cca 33 % účinnost. V současné době se považují za jednu z nejslibnějších technologií v této oblasti tandemové neboli vícevrstvé FV články (při výzkumu vývoji dalších technologií se odborníci potýkají s celou řadou problémů) [2].

PRINCIP A STRUKTURA TANDEMŮVÝCH ČLÁNKŮ

Princip – polovodičový p-i-n přechod

Dopadají-li na FV článek fotony elektromagnetického slunečního záření, jejichž energie je větší, než šířka zakázaného pásu FV materiálu, tj. polovodiče, jsou materiálem absorbovány. Tím mu odevzdávají svoji energii, což v důsledku vede k uvolňování elektronu z pásu valenčního do pásu vodivostního a následně ke generaci páru elektron-díra.

Jak elektron, tak i díra přitom mají určitou tzv. střední dobu života, tj. dobu, po níž „žijí“ odděleně. Během této doby jsou oba typy nosičů náboje volné a jsou schopné se pohybovat po jisté dráze difúzí. Aby mohl být vytvořen FV článek, na jehož výstupu bude určité elektrické napětí, musí se od sebe tyto nerovnovážné nosiče oddělit a zabránit jejich rekombinaci.

Za tímto účelem se musí být vytvořit nehomogenita koncentrace donorů a akceptorů v materiálu, tj. musí být vytvořen rozdíl elektrického potenciálu. K tomuto se využívají v oblasti tandemové FV, analogicky jako v případě FV článků II. generace, p-i-n přechody.

Důvody, proč nevyužívají tenkovrstvé FV články, stejně jako články z krystalického křemíku (c-Si), p-n přechod, jsou dva. Prvním z nich je relativně malá difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje u tenkovrstvých materiálů. Tato se pohybuje pouze v řádech desetin až jednotek μm v porovnání s c-Si, u

něhož je to až 200 μm , tzn. nosiče náboje se nemohou pohybovat jen mechanismem difúze, jako je tomu u p-n přechodů. Druhým důvodem je požadavek, aby co nejnižší vrstva materiálu absorbovala co nejvíce dopadajících fotonů slunečního záření.

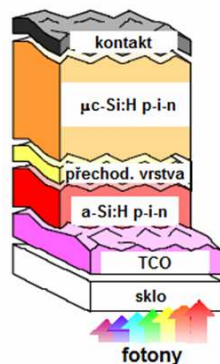
Tzv. p-i-n přechod se skládá ze tří oblastí – silně legovaných oblastí p^+ a n^- a oblasti tzv. intristického polovodiče i, která má pro funkci polovodičového přechodu i samotného tandemového FV článku zcela zásadní význam. Jde totiž o jedinou FV aktivní vrstvu – tj. vrstva, v níž se absorbují fotony dopadajícího elektromagnetického slunečního záření a kde dochází ke generování párů elektron-díra. To je důvodem, proč musí být tato vrstva oproti zbývajícím dvěma relativně silná. Zmíněné páry elektron-díra jsou poté separovány za pomoci FV pasivních vrstev, tj. p- a n-vrstvy, mezi nimiž se díky donorům a akceptorům vytváří elektrické pole o relativně vysoké intenzitě působící především na minoritní nosiče elektrického náboje. Toto pole, označované jako driftový proud (nehovoří se o tzv. difúzní délce nosičů elektrického náboje, ale o délce driftové), způsobí, že jsou nosiče elektrického náboje schopné difundovat k vrstvě, ve které jsou majoritními, tzn. elektrony do n-vrstvy a méně pohyblivé díry do p-vrstvy. V důsledku toho vznikne mezi opačnými póly článku elektrické napětí a po zapojení do elektrického obvodu jím protéká stejnosměrný elektrický proud.

Z hlediska elektrotechniky lze tandemový FV článek definovat jako sériové spojení dvou zdrojů proudu, tzn. dvou p-i-n přechodů (u vícevrstvých FV článků je dán počet zdrojů počtem p-i-n přechodů). Výsledný elektrický proud článku je pak určen tím subčlánkem tandemového článku, který generuje nejmenší proud. Z tohoto důvodu se vždy požaduje, aby generovaly jednotlivé subčlánky stejný elektrický proud. Tento požadavek je ale možné splnit jen tehdy, je-li správně zvolena tloušťka intristické vrstvy p-i-n přechodů všech subčlánků a má-li jejich materiál optimální šířku zakázaného pásu. Pokud se jedná o výsledné elektrické napětí, u tandemových FV článků je dané součtem elektrického napětí všech subčlánků. [1][2]

Struktura – p-i-n přechod, transparentní vodivý oxid, substrát, přechodová vrstva

Základ tandemových FV článků je tvořen dvěma (a více) strukturami z polovodičových materiálů o různé šířce zakázaného pásu řazené do série tak, že sluneční záření prochází nejdříve vrstvou, která má největší šířkou zakázaného pásu, a postupně prostupuje skrz další vrstvy s monotónně klesajícími hodnotami šířky zakázaného pásu.

Narozdíl od článků II. generace tedy nevyužívají tyto pouze jeden p-i-n přechod, ale přechody dva, resp. více. Toto uspořádání umožňuje absorpci slunečního záření s výrazně větší efektivitou. [1][7]



Obr. 1: Schéma tandemového článku [1]

Kromě několika subčlánků, resp. p-i-n přechodů, je tvořen každý tandemový FV článek dalšími částmi, jak je patrné z výše uvedeného Obr. 1. K těmto patří transparentní vodivý oxid (TCO), který je podrobněji zmíněn později, substrát, na nějž je celý tandemový článek deponován a skrz který vstupují do článku fotony slunečního záření, a tzv. přechodová vrstva mezi jednotlivými subčládky.

Právě tato je jedním z největších problémů, s nimiž se lze v oblasti tandemové FV setkat. Vrstva se totiž chová jako polovodičový p-n přechod zapojený oproti subčládkům opačně. Problém lze vyřešit zapojením n-p tunnel-recombination junction, tj. polovodičový přechod zajišťující rekombinaci elektronů tekoucích z horního subčlánku a děr ze spodního subčlánku, mezi jednotlivé subčládky. Tento přechod je nejčastěji realizován z mikrokrytalického křemíku ($\mu\text{c-Si:H}$), k jehož přednostem patří v tomto směru úzký zakázaný pás a velké množství defektů, které vedou ke zmíněné požadované rekombinaci nosičů elektrického náboje. V případě, že by tento přechod v tandemovém článku chyběl, příp. nedocházelo-li by k dostatečnému počtu rekombinací, oslabovalo by se postupně elektrické pole v subčláncích, čímž by docházelo ke zhoršení elektrických vlastností celého tandemového článku.

K primárním požadavkům kladeným na správnou funkci tandemových článků patří kromě přítomnosti zmíněného n-p tunnel-recombination junction stejná hodnota elektrického proudu všech subčlánků [2], [5].

ZÁKLADNÍ MATERIÁLY TANDEMOVÝCH ČLÁNKŮ

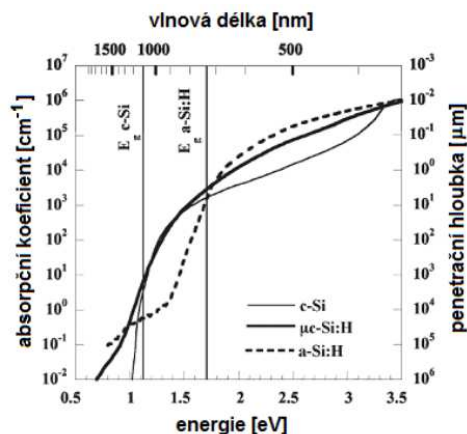
Materiály p-i-n přechodů

Při rozhodování o tom, jaký polovodičový materiál použít na absorpční vrstvu v FV člancích, hraje jednu z klíčových rolí energetická šířka zakázaného pásu polovodiče. Fotony elektromagnetického slunečního záření využívané v oblasti FV mají různou energii, přičemž platí pravidlo: polovodič je schopen pohltit pouze takové fotony, které mají energii menší než je šířka tohoto pásu. Fotony, jenž mají naopak energii podstatně větší, spotřebují na aktivaci vodivostního elektronu jen část energie. Zbytek energie se odevzdá polovodiči ve formě tepla, v důsledku čehož se zhorší

jeho vlastnosti. Právě na využití polovodičů s různou šířkou zakázaného pásu je založena tandemová FV.

Konkrétně jde o amorfni hydrogenizovaný křemík (a-Si:H) a mikrokrytalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{c-Si:H}$).

Každý z těchto polovodičových materiálů absorbuje jen část spektra dopadajícího elektromagnetického slunečního záření. Tím se maximalizuje energetická využitelnost fotonů. Průběh koeficientu absorpce α u a-Si:H deponovaném na skleněném substrátu, resp. jeho srovnání s c-Si i $\mu\text{c-Si:H}$ pro určité vlnové délky, energii fotonů a tzv. penetrační hloubku (tj. tloušťka vrstvy absorbující 63 % fotonů) názorně ilustruje Obr. 2. Z něho je na první pohled zcela zřejmé, že pro energii fotonů vyšší než 1,75 eV mají vyšší hodnotu absorpčního koeficientu vrstvy a-Si:H . Naopak, má-li energie fotonů hodnotu nižší než 1,75 eV, mají vyšší hodnotu koeficientu vrstvy $\mu\text{c-Si:H}$. Z tohoto plyne, že zatímco a-Si:H dobře absorbuje viditelné světlo o kratších vlnových délkách, $\mu\text{c-Si:H}$ využívá světlo delších vlnových délek. Právě to je důvodem, proč je velice výhodné spojení a-Si:H s $\mu\text{c-Si:H}$ v jediném tandemovém článku. O možnosti využívat tyto dva materiály v jednom FV článku poprvé informovala univerzita ve švýcarském městě Neuchâtel roku 1994. Tandemová FV se však stala předmětem zájmu řady odborníků v oblasti elektroenergetiky až v posledních několika letech, a to především v souvislosti s výše zmíněnou snahou o zvýšení proudového i napěťového zisku FV článků, ale i v souvislosti s prudce rostoucí poptávkou po energiích, jejich zvyšující se cenou, zmenšujícími se zásobami fosilních paliv a rostoucím znečištěním životního prostředí [1], [3].



Obr. 2: Závislost koeficientů absorpce různých forem křemíku na energii fotonů (E_g – šířka zakázaného pásu) [1]

Zatímco a-Si:H tvoří základ spodního subčlánku tandemového článku (Obr. 1), základem subčlánku horního je $\mu\text{c-Si:H}$. Kromě materiálu se jednotlivé subčládky liší v tloušťce i-vrstvy. Tato je u horního subčlánku cca 200 nm, zatímco v případě dolního je to až desetinásobek. Toto je dáno tím, že je $\mu\text{c-Si}$ nepřímý polovodič. K dostatečné absorpci fotonů je tedy nezbytně nutná větší tloušťka vrstvy. Co se týká

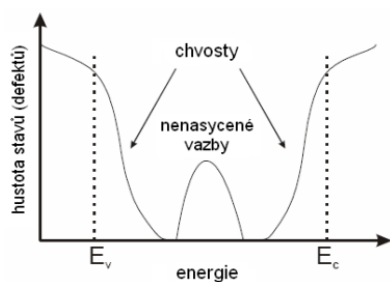
p-, n-vrstev, jejich tloušťka je v obou subčláncích od 10 do 30 nm [3], [5].

Amorfní hydrogenizovaný křemík (a-Si:H)

Jak napovídá samotný název, základ a-Si:H tvoří amorfní křemík, tj. pevná látka, jejíž každý atom je ideálně vázán čtyřmi vazbami k sousedním atomům, čímž se vytváří čtyřstěn s vazebným úhlem 190° . V a-Si nejsou umístěny křemíkové atomy v pravidelné krystalové struktuře.

Přestože se během 70. let minulého století objevily informace o možném použití a-Si v oblasti FV, které ještě umocnilo v roce 1975 zjištění, že má tato forma křemíku polovodičové vlastnosti, poměrně dlouho ji nebylo možné v praxi využívat. Důvodem je snadné porušení jeho lokální čtyřstěnové struktury, porušení některých z chemických vazeb, resp. vznik vazeb nenasycených, k němuž dochází i pouhým působením slunečního záření. Toto vede uprostřed zakázaného pásu ke vzniku tzv. stavů – tj. defektů, které mohou působit jako rekombinační centra.

Právě šířka zakázaného pásu je v souvislosti s užitím materiálů ve FV důležitým parametrem. Ačkoli má šířka u a-Si v každém bodě stejnou hodnotu (1,6 až 1,7 eV), nepravidelná struktura způsobuje lokální odlišnosti v jeho umístění. V pásové teorii lze toto vyjádřit tím, že okraje vodivostního, resp. valenčního pásu nejsou „ostré“, ale mají tzv. vodivostní (resp. valenční) chvost pronikající až do zakázaného pásu (pásová teorie tedy zcela ztrácí svůj význam). Ten se postupně zaplňuje elektrony. V okamžiku zaplnění již nehovoříme o pásu zakázaném, ale o pohyblivostním. Kromě chvostů se zde nachází tzv. hluboké stavy tvořené nenasycenými vazbami Si, z nichž se stávají zmíněná nežádoucí rekombinační centra.



Obr. 3: Závislost hustoty stavů na energii (E_v – valenční pás, E_c – vodivostní pás) [1]

Za účelem omezení jejich vzniku byla provedena řada studií, jejichž výsledkem bylo zjištění, že lze vznik do značné míry omezit přidáním vodíku do struktury a-Si. Takto získaný materiál označovaný a-Si:H (neboli elektronický stupeň a-Si) je již vhodný k použití ve FV (i elektronice). Z hlediska elektrických vlastností jde o přímý polovodič s malou pohyblivostí nosičů elektrického náboje. K jeho největším výhodám patří vysoký koeficient absorpce ve viditelné části spektra (je až 40x vyšší ve srovnání s c-Si, vrstva o tloušťce 1 μm absorbuje až 90 % slunečního záření), jednoduchá

příprava tenkých vrstev a větší šířka zakázaného pásu (až 1,9 eV) [1], [2].

Mikrokrystalický hydrogenizovaný křemík ($\mu\text{-Si:H}$)

Kromě a-Si:H se jako absorbér využívá v tandemové FV $\mu\text{-Si:H}$, který lze definovat jako jednu z forem křemíku, která má tzv. lokální uspořádání. Obecně se jedná o heterogenní materiál složený ze dvou fází, a to fáze krystalické a fáze amorfní. Krystalickou fází zastupují velice malá zrnka krystalického křemíku o velikosti jen 10 až 30 nm (označení mikrokrystalický tedy není zcela správné, ve skutečnosti jde o křemík nanokrystalický). První tenká vrstva z $\mu\text{-Si:H}$ byla připravena S. Vepřekem a V. Marečkem v roce 1967 ve Fyzikálním ústavu Akademie věd v Praze.

Krátce poté bylo zjištěno, že mají tyto vrstvy oproti c-Si i a-Si vyšší koncentraci nosičů elektrického náboje, resp. vyšší hodnotu elektrické vodivosti a jsou tedy proto vhodné pro praktická použití. Toto však do jisté míry omezují nenasycené křemíkové vazby působící jako rekombinační centra, analogicky jako u a-Si. Ačkoli je jejich počet oproti a-Si menší, přidávají se do struktury $\mu\text{-Si}$ za účelem zlepšení jeho vlastností vodíkové atomy, jenž se váží na zbytky křemíkových vazeb, čímž se sníží počet tzv. nenasycených vazeb.

Takto vytvořený materiál má řadu vlastností, které ho předurčují pro praktické aplikace v oblasti tandemové FV, je to např. o dva řády vyšší hodnota koeficientu absorpce pro fotony elektromagnetického slunečního záření delších vlnových délek oproti s c-Si, nižší index lomu oproti a-Si:H, vyšší pohyblivost elektronů v porovnání s c-Si, menší šířka zakázaného pásu ve srovnání s a-Si:H, vyšší stabilita k Staebler-Wronski efektu (tj. efekt, který spočívá ve zhoršení vlastností materiálu po jeho expozici slunečním zářením, kdy se v jeho struktuře vytváří metastabilní defekty chovající se jako rekombinační centra) ve srovnání a-Si:H, atd. [2], [6].

Materiály používané jako transparentní vodivé oxidy

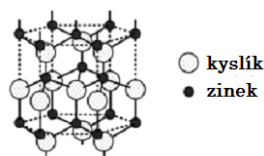
Jedním z nejdůležitějších parametrů materiálů, které jsou používány v oblasti FV je tzv. difúzní délka minoritních nosičů elektrického náboje. Tato by měla být co největší, aby při přeměně sluneční energie na energii elektrickou docházelo k co nejmenšímu počtu nežádoucích rekombinací vybuzených elektrických nábojů s náboji opačně nabitými dříve, než dosáhnou p-, resp. n-vrstvy. Protože je ale tato u tenkovrstvých FV článků ve srovnání s články z c-Si výrazně menší, nosiče elektrického náboje se nepohybují jen difúzí, ale také díky elektrickému poli mezi p- a n-vrstvami, jak je zmíněno výše [1].

Právě malá difúzní délka (a malá střední doba života) minoritních nosičů elektrického náboje v tenkých vrstvách patří k hlavním důvodům, proč jsou v oblasti tenkovrstvé FV využívány TCO – tj. polovodiče, jejichž základ tvoří oxidy kovů a které charakterizuje

především velká šířka zakázaného pásu ($> 3,3$ eV), vysoká propustnost, resp. nízká absorpce viditelné části slunečního spektra.

Hlavním úkolem TCO v oblasti tenkovrstvých FV článků je odvádět nerovnovážné nosiče elektrického náboje vznikající při přeměně sluneční energie na elektrickou do vnějšího obvodu. Aby mohl TCO používaný v této oblasti správně plnit tento účel, musí splnit řadu požadavků, a to na vlastnosti elektrické, optické a strukturální. K těmto patří zejména vysoká pohyblivost a vysoká koncentrace nosičů elektrického náboje, nízká elektrická rezistivita, nízký povrchový odpor, nižší index lomu oproti materiálu absorbéru, nízký absorpční koeficient, tvarování povrchu vrstvy TCO, atd.

Tyto požadavky nejlépe splňuje materiál označovaný zkratkou ITO, tj. sloučenina oxidu inditého (In_2O_3) a oxidu ciničitého (SnO_2). Z důvodu nedostatku india (vzácný prvek) a jeho vysoké ceny se však výzkum v posledních několika letech ubírá směrem k nalezení materiálu, který by mohl v budoucnu ITO nahradit. Z dosavadních experimentů vyplývá, že by se mohl stát takovým materiálem oxid zinečnatý (ZnO), jehož vlastnosti se blíží ITO [1], [4].



Obr. 4: Hexagonální struktura tenké vrstvy ZnO [1]

Dopovaný oxid zinečnatý (ZnO , ZnO:Al , ZnO:Ga)

K největším přednostem ZnO patří kromě nižší ceny a snadné dostupnosti i netoxicity, stabilita (chemická i teplotní), optimální povrchový odpor a konduktivita, široký zakázaný pás, vyšší propustnost ve viditelné a části infračervené oblasti spektra slunečního záření, vysoká pohyblivost elektronů, netoxicity, atd. Ještě výhodnější vlastnosti než má samotný ZnO pak byly zjištěny u ZnO dopovaného hliníkem, tj. ZnO:Al (AZO), resp. ZnO dopovaného galiem, tj. ZnO:Ga (GZO). Hlavní předností galia je v tomto směru jeho nižší reaktivita v porovnání s hliníkem, jenž má sklon k oxidaci [1], [4].

VÝROBA TANDEMŮVÝCH ČLÁNKŮ

Výroba p-i-n přechodů

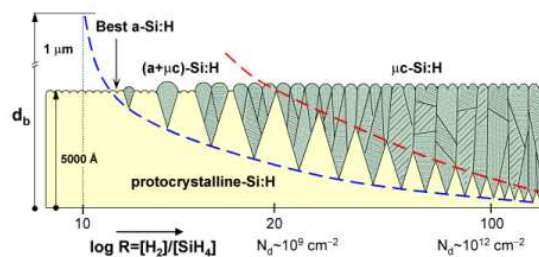
Nejdůležitější částí výroby tandemových FV článků je depozice p-i-n přechodů (depozice tenkých vrstev a-Si:H a $\mu\text{-Si:H}$). Potřeba kvalitního a-Si:H (materiál s co možná nejnižší hustotou defektů působících jako rekombinační centra, vyšší pohyblivostí i životností nosičů elektrického náboje a vyšší stabilitou) vedla ke studiu řady depozičních metod. Tyto však vždy vedly ve výsledku k vrstvám se značnou hustotou defektů, což omezovalo jejich použití. Zcela zásadní průlom nastal až se zjištěním, že nejnižší pravděpodobnost

rekombinace nosičů elektrického náboje vykazují tenké vrstvy připravené rozkladem vodíkových plynů. S tím však vyvstal problém, jak tyto plyny rozkládat. Testovala se celá řada technik, z nichž se jevila jako nejvýhodnější depoziční technika PECVD (z angl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), která byla poprvé použita roku 1969, kdy byla s její pomocí deponována ve Velké Británii tenká vrstva z a-Si:H. Tato depozice byla analogická s depozicí používanou v současné době.

Metodu PECVD můžeme definovat jako plazmou aktivovanou depozici, při níž se do vakuové komory přivádí vodíkový plyn obsahující křemík (nejčastěji je využíván silan SiH_4). Tento se rozkládá v tzv. vysokofrekvenčním doutnavém výboji (13,56 MHz), v němž probíhá řada reakcí vedoucích k produkci reaktivních látek (iontů a radikálů), které směřují k substrátu, na němž postupně narůstá tenká vrstva.

K největším přednostem PECVD patří nejen nízká teplota potřebná pro depozici, ale i snadné dopování p-, n-vrstev. Dopanty (v případě FV jde o diboran B_2H_6 , který je součástí p-vrstvy, a fosfan PH_3 tvořící n-vrstvu) jsou zaváděny přímo do silanu při samotné depozici tenké vrstvy.

Tato chemická depoziční metoda je používána při depozici polovodičových přechodů jak z a-Si:H, tak i z $\mu\text{-Si:H}$. Rozdíl spočívá jen v poměru ředění silanu vodíkem označovaném R, resp. $\log R$. Tento vede k odlišné tloušťce vrstvy, v níž dominují různé fáze křemíku (od amorfni až po krystalickou). K popisu, jak různý poměr ředění silanu vodíkem ovlivňuje tloušťku a vlastnosti tenké křemíkové vrstvy, se používá fázový (depoziční) diagram (Obr. 5) [2], [6].



Obr. 5: Fázový diagram růstu tenké křemíkové vrstvy [6]

Výroba vrstev transparentních vodivých oxidů

Dalším důležitým krokem výroby tandemových FV článků je depozice vrstev TCO. Při výběru depoziční metody je důležitá jak požadovaná kvalita materiálu, tak potřebné vybavení i cena. Nejvýhodnější metodou je tzv. vysokofrekvenční magnetronové naprašování – fyzikální depoziční metoda využívající kombinaci elektrického a magnetického pole, jejíž základ tvoří rozprašování terče z keramických oxidů (nejčastěji oxid zinečnatý a oxid hlinitý $\text{ZnO/Al}_2\text{O}_3$, resp. oxid zinečnatý a oxid gallitý $\text{ZnO/Ga}_2\text{O}_3$) ionty pracovního plynu (argon Ar), jenž jsou extrapolované z plazmatu doutnavého výboje, pro jehož vznik je využíváno elektrické napětí o vysoké frekvenci (13,56 MHz) [1], [2], [3].

VLASTNOSTI A PARAMETRY TANDEMŮVÝCH ČLÁNKŮ

O tom, že mají tandemové FV články potenciál stát se v budoucnu plnohodnotnou částí elektroenergetiky, svědčí zejména to, že využití dvou polovodičových materiálů o různé šířce zakázaného pásu v jediném FV článku umožňuje absorpci elektromagnetického slunečního záření s výrazně větší efektivitou než v případě, že FV článek tvoří jen jeden polovodičový materiál.

Za povšimnutí stojí i porovnání základních parametrů tandemových článků s články z c-Si (FV I. generace) a s články z $\mu\text{c-Si:H}$ a a-Si:H (FV II. generace), které shrnuje Tab. 1. Z této jasně plyne, že mají tandemové články v porovnání s články I. a II. generace výrazně vyšší hodnoty elektrického napětí naprázdno V_{OC} a naopak nižší hodnoty hustoty elektrického proudu nakrátko J_{SC} . Napětí naprázdno tandemových článků se blíží až k 1500 mV, tj. k trojnásobku hodnoty pro články c-Si, proud nakrátko má v porovnání s články I. generace třetinovou hodnotu. Co se týká účinnosti, její hodnota dosahuje u tandemových FV článků při STC (z angl. Standard Test Conditions) cca 12,5 %. Vlivem již zmíněného Staebler-Wronski efektu klesá až k hodnotě cca 11 %, na níž se stabilizuje.

Nespornou výhodou tandemových FV článků je v neposlední řadě také jejich tloušťka pohybující se v řádech jednotek μm oproti FV článkům I. generace, u nichž dosahuje tloušťka až 300 μm , a s tím velice úzce spojená úspora materiálů [2], [5], [8].

Tab. 1: Rozdíly mezi parametry jednotlivých FV generací (hodnoty pro tandemové články platí pro články tvořené dvěma p-i-n přechody: jedním z a-Si:H a druhým z $\mu\text{c-Si:H}$) [6][8]

Typ článku	c-Si	$\mu\text{c-Si:H}$	a-Si:H	a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$
Tloušťka [μm]	300	0,86	0,38	0,4/1,4
Účinnost [%]	16,9	8,5	8,0	10,9
FF [%]	70,5	71,4	71	68,2
J_{SC} [mA/cm^2]	35	19,9	12,8	11,4
V_{OC} [mV]	510	598	883	1391

ZÁVĚR

Tématem tohoto příspěvku je jeden ze směrů vývoje a výzkumu nejen v oblasti FV III. generace, ale i celé elektroenergetiky – tandemová FV. Tato se pokládá do budoucna za jeden z nejperspektivnějších zdrojů elektrické energie, a to z několika důvodů.

Prvním z těchto důvodů je materiál p-i-n přechodů tandemových článků – křemík. Tento není jen snadno dostupný (je druhý nejrozšířenější prvek na Zemi), ale také nepůsobí negativně na životní prostředí. Dalším velice významným důvodem je výroba článků metodou PECVD, která umožňuje plynulý přechod z amorfni do mikrokryalické fáze. Jednoduchým způsobem lze tedy připravit jednotlivé subčlánky bez toho, aniž by bylo nutné využívat více depozičních metod. K dalším důvodům, proč jsou tandemové FV

články do budoucna perspektivní, patří jejich velice dobré vlastnosti a parametry.

Vzhledem k tomu, že je oblast tandemové FV značně obsáhlá, tento příspěvek si klade za cíl podat pouze základní informace týkající se této problematiky.

PODĚKOVÁNÍ

Příspěvek byl zpracován v rámci studentského vědeckého grantu SGS-2010-018 „Pokročilé metody teoretického a aplikovaného výzkumu v silnoproudé elektrotechnice a elektroenergetice“.

LITERATURA

- [1] Benešová, H. Nové trendy v oblasti solárních systémů. Plzeň: ZČU, 2011, 84 s.
- [2] H. Benešová, J. Škorpil, "Problematika fotovoltaiky III. generace se zaměřením na tandemové články" in 32. nekonvenční zdroje elektrické energie. Brno: Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně, 2011.
- [3] H. Benešová, J. Škorpil, "Configuration of Thin-Film Photovoltaic Cells", in Electric Power Engineering and Ecology – Selected Parts II. Praha: BEN – technická literatura, s.r.o. s. 44-51, 2011.
- [4] H. Benešová, "Transparentní vodivé oxidy a jejich význam v oblasti fotovoltaiky" in Elektrotechnika a informatika 2010, Část 1. Elektrotechnika. Plzeň: ZČU v Plzni, s. 3-6, 2010.
- [5] A. V. Shah, H. Schade, M. Vanecek, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, J. Bailat, "Thin-film Silicon Solar Cell Technology" in Progress in Photovoltaic: Research and Applications, 2004.
- [6] R. W. Collins, A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, C. Chen, J. Koh, R. J. Koval Y. Lee, J. M. Pearce, C. R. Wronski "Evolution of Microstructure and Phase in Amorphous, Proto Crystalline, and Microcrystalline Silicon Studied by Real Time Spectroscopic Ellipsometry" in Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003.
- [7] Shah, S. I., Glocker, D. A. *Handbook of Thin Film Process Technology*. Bristol, 2003.
- [8] A. Kolodziej, P. Krewniak, S. Nowak, "Improvement in Silicon Thin Film Solar Cell Efficiency" in Optoelectronic Review. Krakow, 2003.