



РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Я.А. Сычикова

Бердянский государственный педагогический университет
Украина, Запорожская обл., г. Бердянск, ул. Шмидта, 4
тел.: +38(066)3387864; e-mail: yanasuchikova@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.019

Заключение совета рецензентов: 01.10.15 Заключение совета экспертов: 15.10.15 Принято к публикации: 23.10.15

Пористый кремний целесообразно получать методом электрохимического травления. Пористость полученных образцов составила порядка 70 %. Толщина пористого слоя (150–250) нм. Результаты измерения полного коэффициента отражения для солнечных элементов с различными толщинами слоев пористого кремния показали увеличение поглощающей способности пористого кремния с ростом его толщины, что прямо указывает на возможность использования этого материала в солнечных элементах. Слой пористого кремния толщиной от 70 мкм имеет большую рассеивающую способность, чем слой меньшей толщины.

Таким образом, использование пористого кремния в качестве сырья для получения солнечных элементов имеет широкие перспективы развития. Такие структуры обладают явным преимуществом перед традиционными и позволяют значительно оптимизировать технологию получения фотовольтаических устройств.

Ключевые слова: солнечные элементы, пористый кремний, электрохимическое травление, морфология поверхности, наноструктуры.

RESOURCE AND ENERGY SAVING TECHNOLOGIES BASED ON NANOSTRUCTURED SILICON

Y.A. Suchikova

Berdiansk State Pedagogical University
4 Schmidt st., Berdiansk, Zaporizhia region, Ukraine
ph.: +38(066)3387864, e-mail: yanasuchikova@mail.ru

doi: 10.15518/isjaee.2015.19.019

Referred 1 October 2015 Received in revised form 15 October 2015 Accepted 23 October 2015

Porous silicon is advisable to get by electrochemical etching. The porosity of the obtained samples was about 70%. The thickness of the porous layer is (150–250) nm. The results of measurement of a reflectance of solar cells with different layer thicknesses of porous silicon show increased absorptive capacity of the porous silicon with increasing thickness, which directly indicates the possibility of using this material in solar cells. The porous silicon layer thickness from 70 microns has a greater dispersibility than the layers of lesser thickness.



Thus, the use of porous silicon as a raw material for solar cells has excellent prospects. Such structures have a clear advantage over traditional and greatly improved technology to produce photovoltaic devices.

Keywords: solar cells, the porous silicon, electrochemical etching, the surface morphology, nanostructures.



Сычикова
Яна Александровна
Yana A. Suchikova

Сведения об авторе: канд. физ.-мат. наук, доцент Бердянского государственного педагогического университета.

Образование: Бердянский государственный педагогический университет.

Область научных интересов: нанотехнологии, энергетика.

Публикации: 202.

Information about the author: PhD (physics and mathematics), associate professor of Berdyansk State Pedagogical University.

Education: Berdyansk State Pedagogical University.

Research area: nanotechnology, energy.

Publications: 202.

Введение

В последние десятилетия большое внимание мирового сообщества уделяется альтернативной и возобновляемой энергетике. Среди альтернативных источников наиболее привлекательной выглядит энергия Солнца. Общее количество солнечной энергии, поступающей на поверхность Земли только за неделю, превышает энергию всех мировых запасов нефти, газа, угля и урана. Поэтому развитие солнечной энергетики является одной из первоочередных задач мировой стратегии энергоэффективности.

Солнечная энергетика классифицируется как возобновляемый источник энергии. Во всем мире разрабатываются и поддерживаются программы использования солнечной энергии. В Японии действуют программы «Солнечный свет» и «Лунный свет». В Германии действует правительственная программа, предоставляющая налоговые льготы производителям солнечных батарей, которые монтируются на крышах домов. Одновременно уже несколько лет работает программа «Сто тысяч солнечных крыш». Аналогичную программу «Миллион солнечных крыш» приняли в США.

Однако на практике существуют многочисленные барьеры роста рынка солнечной энергетики. В первую очередь следует выделить экономические проблемы:

- достаточно высокая цена на солнечные системы и длительный период окупаемости;
- отсутствие оборотных средств у предприятий-производителей;
- отсутствие конкретных механизмов стимулирования производства в виде предоставления субсидий, освобождение от налогов, льготной тарифной политики и т.д.

Развитие солнечных технологий также может сдерживать отсутствие:

- благоприятной государственной политики;

– координации в сфере развития солнечных технологий;

– информационной системы для распространения сведений о наличии солнечных технологий, их параметров.

Теоретическая часть

Базисом самых распространенных на сегодня коммерческих фотоэлектрических устройств являются твердотельные монокристаллические кремниевые солнечные элементы с $p-n$ -переходами. Хорошо отработанная технология получения и обработки монокристаллического кремния позволяет ожидать удержания ключевых позиций для солнечных элементов на его основе в ближайшем будущем [1].

Главные конкуренты монокристаллических кремниевых элементов – высокоэффективные фотопреобразователи, основанные на многослойных структурах GaInP, GaAs. Широкому применению фотоэлектрических преобразователей препятствуют в первую очередь высокая стоимость получения монокристаллических пленок кремния и поликомпонентная технология многослойных полупроводниковых структур [2].

Солнечные элементы на mono-Si обладают КПД порядка 15–20 %. В ближайшем будущем техническую и экономическую альтернативу существующим устройствам фотовольтаики могут составить элементы, принцип действия которых базируется на фотоэлектрохимических методах преобразования энергии фотонов в электрическую энергию. Принципиально новые концепты, такие как органические солнечные элементы (ОСЭ), все увереннее завоевывают рынок, поскольку их технологии обладают перспективой значительного снижения стоимости и становятся все более простыми.

Миссией проектов по энергоэффективности должно быть обеспечение потребностей общества и экономики в энергетических ресурсах технически



надежным и безопасным, экономически эффективным, экологически приемлемым способом, который в результате поможет улучшить условия жизнедеятельности общества.

Для успешной реализации этой стратегии необходимо решить две глобальные задачи [1–5]:

- выработать оптимальную технологию производства солнечных элементов (экономически и экологически приемлемую);
- сформировать целевую траекторию развития энергетического сектора, обеспечивая согласованность его приоритетов с более широкими целями общества и рассматривая развитие энергетического сектора как составляющую устойчивого социально-экономического развития.

Целевое состояние энергетического сектора государства должно определяться, исходя из необходимости:

- удовлетворения потребностей общества в условиях как нормального, так и особого состояния;
- технически надежного и безопасного функционирования систем энергообеспечения общества;
- экономической эффективности функционирования систем энергообеспечения общества;
- энергетической эффективности использования энергоресурсов обществом и национальной экономикой;
- экологически приемлемого решения воздействия энергетики на окружающую среду и климат;
- способности государства формировать и осуществлять политику защиты национальных интересов независимо от существующих и потенциальных угроз внутреннего и внешнего характера в энергетической сфере.

Наряду с проблемой получения энергии в мире остро стоит вопрос о ее накоплении и сохранении. Основной аспект проблемы – колебание потребления электроэнергии и непостоянство производства солнечной энергии, которая напрямую зависит от погодных и сезонных условий. Необходимым является установление баланса между выработкой и потреблением, в связи с этим встает необходимость создания накопителей большого объема. Сегодня существует огромное число всевозможных аккумуляторов, которые отличаются высокой стоимостью и значительной степенью загрязнения окружающей среды. К тому же, традиционные аккумуляторы не способны к длительному хранению энергии и не могут применяться в производственных объемах.

В этой связи особый интерес представляют суперконденсаторы, которые используются для хранения энергии в гибридных электрических устройствах, питающихся от аккумуляторов, благодаря их высокой удельной мощности, отличной оборачиваемости и большей циклической жизни по сравнению с батареями. Исследования в этой области направлены на развитие материалов электродов, морфологии пористой поверхности и оптимизации некоторых параметров.

Мировой рынок по перспективам использования суперконденсаторов можно условно разделить на три основных сегмента: транспорт, индустрия и электроника (приборы последней с повышением портативности и мобильности все более нуждаются в автономных источниках с высокой плотностью энергии и мощности [6]).

Следует отметить, что суперконденсаторы обладают уникальной комбинацией важных характеристик по сравнению с литиевыми элементами: на порядок большей плотностью мощности, большими сроками хранения (свыше 10 лет), отсутствием токсичных и опасных компонентов, огромным числом циклов перезарядки (до 10 000 000 циклов) без изменения емкости [7, 8].

На сегодня существует потребность в низковольтных конденсаторах с рекордно высокими частотно-емкостными характеристиками.

Суперконденсаторы имеют ряд преимуществ перед гальваническими элементами и аккумуляторами: высокие скорости зарядки и разрядки; малая деградация даже после сотен тысяч циклов заряда/разряда; малый вес; низкая токсичность материалов; высокая эффективность; неполярность [5].

В плоском конденсаторе заряд концентрируется на обратных друг к другу поверхностях электродов, а энергия электрического поля сконцентрирована в объеме межэлектродного промежутка. В суперконденсаторе с двумя одинаковыми электродами, разделенными жидким электролитом, при заряде на гетеропереходах электролит/электрод формируются двойные электрические слои (ДЭС), то есть слои пространственно разделенных зарядов разного знака [6]. На одном электроде ДЭС формируются избыточные электроны и притянутые к электроду катионы электролита, а на другом – положительно заряженная поверхность электрода и притянутые к этой поверхности анионы. Оба ДЭС соединены последовательно через электролит и концентрируют заряд, напряжение и энергию. В редких электролитах ДЭС имеет толщину до 0,1 нм и высокую емкость 10^{-5} Ф/см² [6–8]. Пористые электроды суперконденсаторов с внутренней поверхностью к 10^7 см²/ч обеспечивают гигантские значения емкости (до 100 Ф) [6, 10].

Симметричный суперконденсатор состоит из пористых электродов, между которыми расположен сепаратор, являющийся проницаемым для ионов жидкого электролита. При подаче разности потенциалов на электродах формируются двойные электрические слои. ДЭС образуется избыточными носителями противоположной полярности.

Таким образом, техническая реализация суперконденсатора представляет собой элементарную ячейку (элементарный суперконденсатор), состоящую из двух последовательно соединенных суперконденсаторов, причем соединение происходит по электрическим слоям в электролите, а заряд снимается с электрических слоев в пористом материале.



Представленное устройство способно решить проблему интеграции солнечных источников энергии в электрические сети в коммерческом масштабе. При таком подходе тенденция использования возобновляемых источников энергии может оказаться экономически благоприятной как для потребителей, так и для производителей энергии за длительный период времени.

Эксперимент и обсуждение результатов

На сегодняшний день производство солнечных батарей в промышленном масштабе наиболее рентабельно выполнять по кремниевой технологии, это наиболее изученная и дающая наивысший выход технология производства. Ниже приведена схема производства солнечных батарей на основе мультикристаллического кремния. Данная цепочка складывается из следующих этапов:

- подготовка кремниевой пластины, очистка ее после резки, промывка;
- структурирование поверхности пластины, создание топологии на ее поверхности, травление;
- легирование, нанесение фосфора;
- диффузия фосфора, вжигание;
- создание *p-n*-перехода, изолирование его, удаление ненужных слоев;
- нанесение антиотражающего слоя SiN₃;
- металлизация (создание металлических контактов на обратной стороне пластины методом трафаретной печати);
- сушка и вжигание;
- создание контактов на лицевой стороне пластины;
- выравнивание пластины;
- проверка и тестирование.

Солнечная энергетика имеет перспективы развития и распространения на мировом рынке благодаря

открытию нового класса материалов – наноматериалов. Данное направление изучается ведущими научными группами мира. В частности, следует выделить пористые материалы – благодаря многократному увеличению рабочей площади пластины (из-за присутствия огромного числа пор на поверхности) ожидается значительное увеличение КПД солнечных элементов, а также интенсивности поглощения света, возможности накапливать большие объемы энергии, более долгому сроку эксплуатации [3–5].

Автором данной статьи предлагается производить солнечные элементы по кремниевой технологии, однако с использованием пористого кремния. Поэтому, учитывая классическую технологию производства солнечных элементов и предложенную автором модель повышения качества, предлагается двухступенчатая технология:

- 1) получение пористых слоев кремния;
- 2) непосредственно производство солнечных элементов.

Пористый кремний целесообразно получать методом электрохимического травления (как вариант – фотоэлектрохимического). Данная технология автором достаточно хорошо изучена и освоена. Кроме того, она имеет ряд преимуществ перед другими видами травления (плазменного, плазмохимического, ионного), среди которых:

- простота;
- процесс идет при низкой температуре;
- малое повреждение поверхности;
- низкая стоимость, включая оборудование;
- возможность управлять диаметром пор, толщиной пористого слоя и пористостью, подбирая соответствующие условия.

На рис. 1. изображен солнечный элемент, выполненный на основе *por-Si* (рис. 1а) и фрагмент поверхности пористого кремния (рис. 1б).

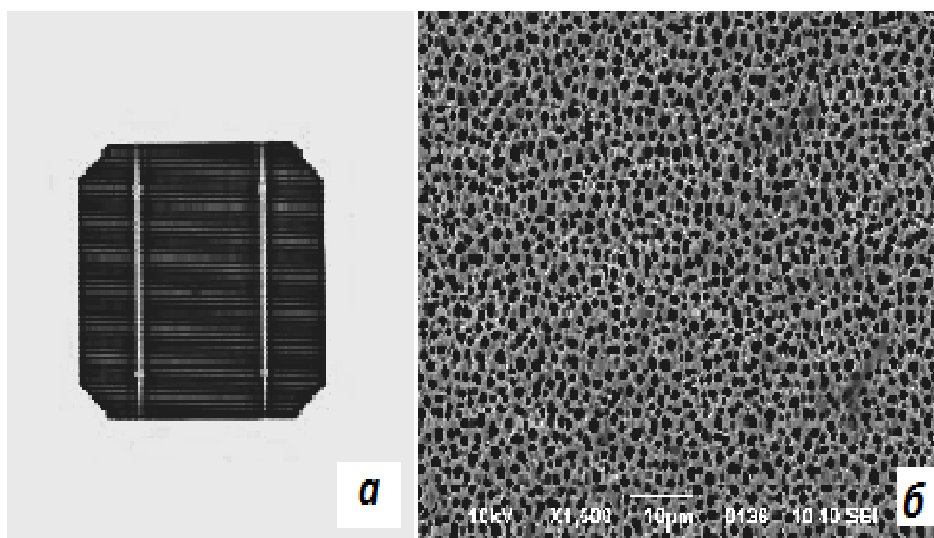


Рис. 1. Солнечный элемент, выполненный на основе пористого кремния (а); пористый кремний (б)

Fig. 1. A solar cell based on porous silicon (a); porous silicon (b)

После электрохимической обработки образцы очищались в деионизированной воде, отжигались в потоке горячего азота и хранились в темноте. Контактная сетка на передней поверхности и сплошная пленка на тыльной поверхности кремниевого образца создавались методом магнетронного напыления алюминиевой пленки толщиной 1 мкм под давлением $7 \cdot 10^{-5}$ Па (рис. 2).

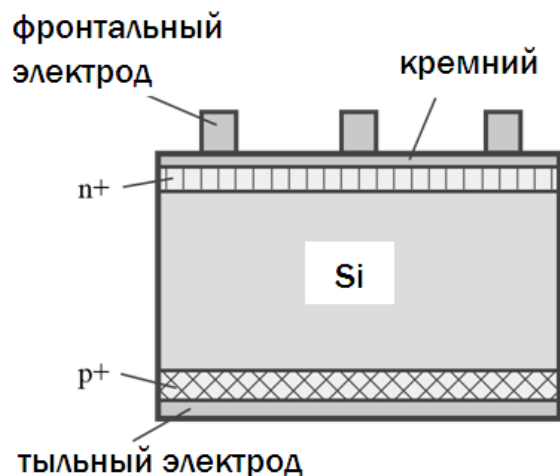


Рис. 2. Схематическая структура кремниевого солнечного элемента на основе por-Si
Fig. 2. Schematic structure of a silicon solar cell based on por-Si

Пористость образцов составила порядка 70 %. Толщина пористого слоя (150...250) нм. Результаты измерения полного коэффициента отражения (R), как функции длины волны для солнечных элементов с различными толщинами слоев пористого кремния, показали явное увеличение поглощающей способности пористого кремния с ростом его толщины. Такой результат свидетельствует о возможности использования этого материала в солнечных элементах и связан прежде всего с тем, что размеры нанокристаллитов (межпоровых простенок) составляют не более десятой доли от длины падающей волны, а поэтому свет многократно рассеивается на кристаллитах внутри пор и почти полностью там увлекается.

Кроме того, наблюдается явное увеличение поглощающей способности пористого кремния с ростом его толщины, что прямо указывает на возможность использования этого материала в солнечных элементах. Слой пористого кремния толщиной от 70 мкм имеет большую рассеивающую способность, чем слой меньшей толщины. При этом увеличивается расстояние, которое преодолевают лучи света в базе солнечного элемента.

Аналогичные выводы по использованию пористого кремния можно сделать и для суперконденсато-

ров. Тем более, такое техническое решение позволит сделать значительный шаг в изготовлении гибридных устройств с возможностью получения и накопления энергии.

В глобальной реализации развитие альтернативной энергетики предусматривает:

- переход энергетического сектора на рыночные принципы функционирования и конкуренции, что будет стимулировать повышение эффективности экономической деятельности субъектов энергетического сектора и эффективности использования энергоресурсов субъектами хозяйствования и вообще обществом;
- ликвидацию критической зависимости от поставок энергоресурсов из монопольных источников, повышение уровня энергетической безопасности путем диверсификации маршрутов и источников энергообеспечения национальной экономики;
- обеспечение конкурентоспособности энергетического сектора на мировом энергетическом рынке путем создания благоприятных условий для привлечения инвестиций и технической модернизации объектов энергетического сектора;
- технологическое обновление энергетического сектора.

Выводы

Таким образом, наноструктурированный кремний целесообразно применять в качестве сырья для изготовления солнечных батарей и суперконденсаторов, что является решением проблем ресурсо- и энергосбережения. В статье представлена технология производства солнечных батарей на основе por-Si, а также рассмотрены преимущества суперконденсаторов перед традиционными накопителями энергии.

Список литературы

1. Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фото-энергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38, Вып. 8. С. 937–948.
2. Шве́ц Е.Я., Коломоец А.Г. Оценка перспектив применения арсенида галлия и сплавов на его основе в качестве материалов для солнечных элементов // Металургия. 2013. 2 (30). С. 132–136.
3. Sychikova Y.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Morphology of porous n-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution // Functional Materials. 2010. Vol. 17, № 1. P. 1–4.

4. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А. Влияние дислокаций на процесс порообразования в монокристаллах *n*-InP (111) // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 1. С. 123–126.

5. Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А. Зависимость величины порогового напряжения порообразования фосфида индия от состава электролита // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2013. № 5. С. 1–6.

6. Деспотулин А., Андреева А. Суперконденсаторы для электроники // Современная электроника. 2006. № 5. С. 13–14.

7. Крутиков А. Альтернативные источники хранения энергии // Силовая электроника. 2005. № 3. С. 22–25.

8. Иванов А.М., Герасимов А.Ф. Молекулярные накопители электрической энергии на основе двойного электрического слоя // Электричество. 1991. № 8. С. 16–19.

9. Денычиков К.К., Щербина Б.В. Состояние техники и рынка суперконденсаторов. М.: изд. МГУ прикладной биотехнологии. 2004. С. 100.

10. Denshchikov K. Stacked Supercapacitor Technology // New Perspectives & Chances, Supercaps Europe – European Meeting on Supercapacitors: Development and Implementation in Energy and Transportation Techniques. Berlin, Germany, Nov. 2005.

References

1. Alferov Zh.I., Andreev V.M., Romyantsev V.D. Tendencii i perspektivy razvitiâ solnečnoj fotoènergetiki. *Fizika i tehnika poluprovodnikov*, 2004, vol. 38, iss. 8, pp. 937–948 (in Russ.).

2. Shvets E.Ya., Kolomoets A.G. Ocenka perspektiv primeneniâ arsenida galliâ i splovov na ego osnove v kačestve materialov dlâ solnečnyh èlementov, *Metallurgîâ*, 2013, 2 (30), pp. 132–136 (in Russ.).

3. Suchikova Y.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Morphology of porous *n*-InP (100) obtained by electrochemical etching in HCl solution. *Functional Materials*, 2010, vol. 17, no. 1, pp. 1–4 (in Eng.).

4. Suchikova Ya.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Vliânie dislokacij na process poroobrazovaniâv monokristallah *n*-InP (111). *Fizika i tehnika poluprovodnikov*. 2011, vol. 45, no. 1, pp. 123–126 (in Russ.).

5. Suchikova Y.A., Kidalov V.V., Sukach G.A. Zavisimost' veličiny porogovogo naprâženiâ poroobrazovaniâ fosfida indiâ ot sostava èlektrolita. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovaniâ*, 2013, no. 5, pp. 1–6 (in Russ.).

6. Despotulin A., Andreeva A. Superkondensatory dlâ èlektroniki. *Sovremennââ èlektronika*, 2006, no. 5, pp. 13–14 (in Russ.).

7. Krutikov A. Al'ternativnye istočniki hraneniâ ènergii. *Silovââ èlektronika*, 2005, no. 3, pp. 22–25 (in Russ.).

8. Ivanov A.M., Gerasimov A.F. Molekulârnye nakopiteli èlektričeskoj energii na osnove dvojnogo èlektričeskogo sloâ. *Èlektričestvo*, 1991, no. 8, pp. 16–19 (in Russ.).

9. Denyčikov K.K., Shcherbina B.V. Sostoânie tehniki i rynka superkondensatorov. Moscow: izd. MGU prikladnoj biotehnologii Publ., 2004, p. 100 (in Russ.).

10. Denshchikov K. Stacked Supercapacitor Technology. New Perspectives & Chances, Supercaps Europe – European Meeting on Supercapacitors: Development and Implementation in Energy and Transportation Techniques. Berlin, Germany, Nov. 2005 (in Eng.).

Транслитерация по ISO 9:1995

