

Povećanje efikasnosti solarnih konvertora upotrebom različitih ultratankih prevlaka

Jovan P. Šetrajčić

Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet,
Departman za fiziku
Novi Sad, Vojvodina – Srbija
jovan.setrajcic@df.uns.ac.rs

Vojkan M. Zorić

MUP, Uprava kriminalističke policije, Nacionalni
kriminalističko-tehnički Centar, Odsek u Novom Sadu
Novi Sad, Vojvodina – Srbija
vojkan.zoric@df.uns.ac.rs

Stevo K. Jaćimovski

Kriminalističko-policijska akademija
Beograd, Srbija
jacimovskis@gmail.com

Sadržaj – U radu su predstavljene solarne ćelije za fototermalnu i fotonaponsku konverziju Sunčeve energije, sa aspekta potencijalne mogućnosti povećanja njihove relativno male efikasnosti upotrebom/nanošenjem ultratankih prevlaka na spoljašnje površine solarne ćelije. Rezultati istraživanja ponašanja fononskog podsistema u ultratankim metalooksidnim filmovima pokazuju pojačanje amplitude i energije oscilovanja kristalne rešetke na graničnim površinama, a time i povećanje toplotne provodnosti. Povećanje koncentracije elektrona/šupljina u provodnoj zoni, a time i fotonaponske efikasnosti može se postići formiranjem ultratankog poluprovodničkog filma.

Ključne riječi – Solarni konvertori, fononi, ultratanki filmovi

I. UVOD

U ovom radu će se analizirati doprinos nanostrukturnih materijala za povećanje energetske konverzije kod fototermalnih i fotonaponskih solarnih ćelija.

Solarna ćelija na bazi poluprovodničkog p-n spoja predstavlja uređaj čiji se rad zasniva na kvantnim procesima u čvrstom stanju [1]. Takav spoj predstavlja diodu, a njena električna otpornost potiče od otpornosti njenih slojeva (p i n), kao i od otpornosti površinskih slojeva preko kojih se prikuplja i prostire naelektrisanje. Najveći doprinos serijskom otporu diode daje površinski sloj na licu ćelije, tj. na onoj strani na koju pada svetlost. Taj sloj treba da propusti što je moguće veći deo svetlosti do barijere i zato mora da bude vrlo tanak, ali i da ima nisku otpornost – kao da je metalizovan. Zato se lice solarne ćelije prekriva mrežom metalizovanih linija (prsti – obično od nikla ili kalaja), koje su povezane sa glavnim vodom – šinom i tako prikupljeno naelektrisanje se odvodi u spoljašnje kolo.

Poluprovodnici su okarakterisani energijom zabranjene zone (gép E_{GB}), koja je veća od 0,5 eV, a manja od 2,5 eV. Uslov za stvaranje nosioca naelektrisanja (fotoelektričnim efektom) je da energija fotona bude jednaka ili veća od gępa, tj $h\nu \geq E_{GB}$.

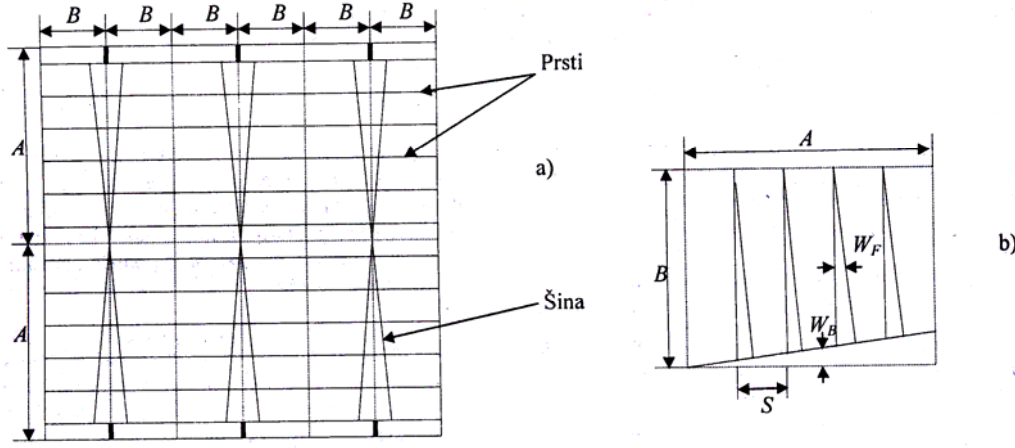
Stepen korisnog dejstva solarne ćelije zavisi od sledećih uticaja:

- 1) Optičke refleksije na površini ćelije; gubitak energije pre konverzije u električnu energiju se može smanjiti na oko 3 % nanošenjem antirefleksionog sloja.
- 2) Debljine solarne ćelije; osetljivi deo ćelije nije dovoljno debeo da bi se apsorbavali svi fotoni, pa se jedan broj fotona gubi, bilo tako što se apsorbuje na zadnjem kontaktu ili što prolazi kroz ćeliju. Ovaj gubitak se može smanjiti ispod 1 % izborom reflektujućeg zadnjeg kontakta, koji vraća fotone u p-n spoj.
- 3) Broja fotona čija je energija manja od energije gępa E_{GB} , u kom slučaju oni ne stvaraju strujne nosioce i ne doprinose struji ćelije. Za Si ćelije udeo takvih fotona u sunčevom spektru iznosi oko 23 %.
- 4) Broja fotona čija je energija veća od E_{GB} ; tada se stvara gubitak od oko 33 %.
- 5) Napona koji se postiže na krajevima ćelije; on je uvek manji od energetske procepa, što znači da se koristi sva energija predana elektronu pri njegovom prebacivanju iz valentne u provodnu zonu. Na taj način se gubi oko 17 % energije.
- 6) Rekombinacije elektrona i šupljina; naime, elektroni i šupljine imaju ograničen vek i neki ne stižu do elektroda, već se rekombinuju. Dakle, efikasnost prikupljanja strujnih nosilaca nije potpuna [2] i gubitak nastao ovim putem iznosi oko 4 %.
- 7) Pošto je voltamperska karakteristika ćelije data eksponencijalnim zakonom, to proizvod $U_{mB} I_{mB}$ nikad ne može da bude jednak površini ispod krive. Postoje i drugi efekti koji smanjuju taj faktor ispune, tako da on u najboljem slučaju može da dostigne 0,8. Dakle, ovde se gubi oko 5 % početne energije zračenja.

II. OPTIMIZACIJA SOLARNE ČELIJE

Postoji nekoliko mehanizama gubitaka snage udruženih sa gornjom kontaktnom površi solarne ćelije. Ovo su gubici prouzrokovani u serijskom otporu metalnih traka i kontaktnom otporu između ovih traka i poluprovodnika. Konačno, ovo su gubici prouzrokovani u senci provodnika kod ovih ćelija. Zato je značajna oblast dizajna solarne ćelije upravo – dizajn gornje metalne kontaktne rešetke. U ovom delu biće razmotren dizajn kontakta za kvadratne ili pravougaone solarne ćelije [3]. Za

zajednički dizajn kontakta, dva tipa metalnih elemenata mogu biti poistovećeni kao što je naznačeno na slici 1a. Šine su relativno teške oblasti metalizacije direktnih kontakata kod spoljašnjih primesa u ćeliji. Prsti su fini elementi koji ukupnu, kolektivnu struju isporučuju u šinu. Simetrične kontaktne šeme (takve kao na slici 1a) mogu biti dole prekinute jedinične ćelije (kao na slici 1b).



Slika 1: Šema dizajna gornjeg kontakta (a) i tipična jedinična ćelija (b)

Maksimum snage izlaza ove jedinične ćelije može biti dobijen kod $ABJB_{mpB}VB_{mpB}$, gde je AB oblast jedinične ćelije, a JB_{mpB} i VB_{mpB} predstavljaju gustinu električne struje i napon, respektivno, u tački maksimalne snage. Specifična otpornost prouzrokovana u prstima i šinama može biti izračunat korišćenjem integralnog prilaza koristeći izračunatu prouzrokovanu snagu u gornjem sloju ćelije:

$$p \equiv \frac{P_{\text{prouz}}}{P_{\text{mp}}} = \frac{\rho_s S^2 J_{\text{mp}}}{12 V_{\text{mp}}} \quad (1)$$

gde je $\rho_s^{-1} = q\mu_e N_D t$ – lisna specifična otpornost. Normalizacija maksimuma izlaza jedinične ćelije rezultuje:

$$p_{rf} = \frac{1}{m} B^2 \rho_{smf} \frac{J_{\text{mp}}}{V_{\text{mp}}} \frac{S}{W_F} \quad (2)$$

$$p_{rb} = \frac{1}{m} A^2 B \rho_{smb} \frac{J_{\text{mp}}}{V_{\text{mp}}} \frac{1}{W_F}$$

za frakcioni otpor prouzrokovane snage u prstima i šinama, respektivno, a $\rho_{B_{smfB}}$ i $\rho_{B_{smbB}}$ su lisni specifični otpori kontaktnog metalnog sloja za prste i šine. Vrednost faktora m je 4 ako je respektivni element linearno sužen i 3 ako je podjednake širine. W_{FB} i W_{BB} su prosečne širine prstiju ili šina unutar ćelije, a S je razmak (prored) između prstiju, kao što je prikazano na slici 1.

Delimični gubici snage zbog „bacanja” senke pomoću prstiju i šina su:

$$p_{sf} = \frac{W_F}{S}; \quad p_{sb} = \frac{W_B}{B} \quad (3)$$

Zanemarivanjem struje koja teče direktno od poluprovodnika do šine, gubitak kontakata otpora postoji jedino usled prstiju.

Delimični gubitak snage usled ovog efekta je jedna generalna aproksimacija:

$$p_{cf} = \rho_{mf} \frac{J_{\text{mp}}}{V_{\text{mp}}} \frac{S}{W_F} \quad (4)$$

Optimalne dimenzije šine se mogu odrediti sumiranjem odgovarajućih jednačina i diferenciranjem po W_{BB} . Rezultat daje da se optimalna vrednost dešava kada je gubitak usled otpornosti jednak njegovom gubitku usled senčenja:

$$(p_{rb} + p_{sb})_{\text{min}} = 2B \sqrt{\frac{\rho_{smb} J_{\text{mp}}}{m V_{\text{mp}}}} \quad (5)$$

$$W_B = AB \sqrt{\frac{\rho_{smb} J_{\text{mp}}}{m V_{\text{mp}}}}$$

Ovo ukazuje na to da su gubici snage oko 13% niži kada se koristi "zašiljena" (konusna) šina ($m = 4$) pre nego šina konstantne širine ($m = 3$).

III. ULOGA ULTRATANKIH PREVLAKA

U najopštijem slučaju efikasnost solarne konverzije može se dovesti u direktnu vezu sa migracijom elektrona/šupljina iz valentne u provodnu zonu, kao i oscilacijama jona kristalne rešetke: što su ovi efekti izraženiji, veća je i efikasnost solarne ćelije.

Odmah se postavlja pitanje kako povećana efikasnost solarne konverzije može biti posledica prisustva ultratankih film-prevlaka, jer prevlaka u suštini predstavlja dodatnu „barijeru“ za prolazak elektrona, a i „smetnju“ toplotnom fluksu kao posledici fononskog transfera. Verujemo da odgovor leži kao u posebnostima mehaničkog oscilovanja jona premaza, tako i u povećanoj mobilnosti elementarnih

naelektrisanja. Naime, moguće je napraviti potpunu analogiju tankih elektrodnih premaza sa ultra-tankim filmovima. Na osnovu saznanja o osobenostima uloge fononskog i elektronskog podsistema ultratankih filmova, što je i referisano u prethodnim radovima, ovde će biti objašnjen dvostuki mehanizam povećanja efikasnosti solarne konverzije.

MEHANIČKO OSCILOVANJE FILMA

Kvantno-mehaničko razmatranje prostiranja malih mehaničkih oscilacija, tj. fonona i termodinamičko ponašanje ultratankog filma istraženo je i referisano u našim prethodnim radovima [4–7] najbitniji rezultati se mogu rezimirati u nekoliko sledećih stavki.

- 1) Spektar dozvoljenih energija akustičkih fonona je diskretan i poseduje gep, što je odlika optičkih fonona i posledica postojanja vrlo ograničene debljine¹ film-strukture.
- 2) Srednje vrednosti kvadrata pomeraja i kvadrata impulsa zavise od prostornog položaja i određene su date izrazima:

$$\langle u_n^2 \rangle = \frac{\hbar}{M} \frac{1}{N_x N_y} \frac{1}{N_z + 2} \sum_{k_x, k_y, \mu=1}^{N_z+1} \frac{1}{\omega_{k_x, k_y, \mu}} \cdot \sin^2(n_z + 1) \frac{\pi \mu}{N_z + 2} \coth \frac{\hbar \omega_{k_x, k_y, \mu}}{2\Theta}; \quad (6)$$

$$\langle p_n^2 \rangle = \frac{\hbar M}{N_x N_y (N_z + 2)} \sum_{k_x, k_y, \mu=1}^{N_z+1} \omega_{k_x, k_y, \mu} \cdot \sin^2(n_z + 1) \frac{\pi \mu}{N_z + 2} \coth \frac{\hbar \omega_{k_x, k_y, \mu}}{2\Theta}, \quad (7)$$

iz kojih se vidi da ona predstavljaju izraze za stojeće talase, pri čemu se trbusi nalaze na граниčnim površima filma, što ukazuje da atomi na tim ravnima imaju najveću energiju i amplitudu oscilovanja.

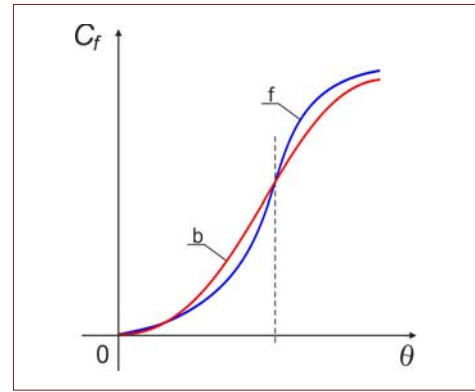
- 3) Zavisnosti redukovane specifične toplote ultratanke [6,7]:

$$C_f = \frac{3}{2\pi} \frac{\Delta^2}{E_0^2} \left[\frac{\Delta}{\theta} (e^{\Delta/\theta} - 1) + 3 Z_1 (\Delta/\theta) + 6 \frac{\theta}{\Delta} Z_2 (\Delta/\theta) + 6 \left(\frac{\theta}{\Delta} \right)^2 Z_3 (\Delta/\theta) \right], \quad (8)$$

(gde je $\theta = k_B T$) i balk film-strukture od temperature poseduju dva preseka (sl. 2) i da je na višim temperaturama (sobnim i nešto iznad njih): $C_f \square C_b$.

Ovo pokazuje da su ultratanki filmovi u toj temperaturskoj oblasti bolji toplotni provodnici.

Nadalje, ovo nam daje pravo da zaključimo da bi fototermlni konvertori imali veći stepen iskorišćenja ukoliko bi sa donje strane bili „presvučeni“ nekim nanoslojnim metal-oksidsnim materijalom, jer bi efikasnije provodili/odvodili na kolektorima izdvojenu toplotu.



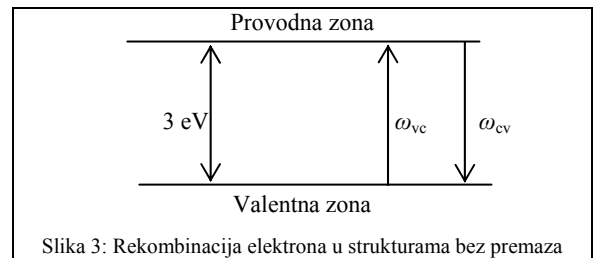
Slika 2:

Temperaturno ponašanje toplotne kapacitativnosti balk (b) i film-strukture (F)

ELEKTRONSKA MOBILNOST U FILMU

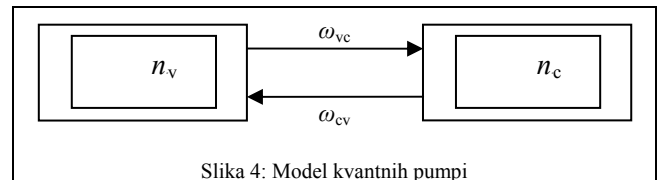
Poslednjih decenija vrše se istraživanja [8–12] radi postizanja povećanja efikasnosti solarnih fotonaponskih konvertora upotrebom ultratankih „premaza“ gornje površi. Na osnovu naših teorijskih proračuna trebalo bi da utvrdimo koji premaz najviše doprinosi većoj elektronsko-šupljinskoj provodnosti. Osnovni konstruktivni materijal savremenih fotonaponskih konvertora je TiO₂ određene debljine L , kod koga je eksperimentalno određena efikasnost od približno 12 %.

Kod TiO₂ elektronski gep između provodne i valentne zone iznosi oko 3 eV. Verovatnoća prelaza elektrona iz valentne zone u provodnu (ω_{vc}) jednaka je verovatnoći prelaza elektrona iz provodne zone u valentnu (ω_{cv}), gde dolazi do rekombinacije, sl. 3.



Slika 3: Rekombinacija elektrona u strukturama bez premaza

Da bi se odgonetnuo mehanizam koji dovodi do povećanja efikasnosti, napravljen je model koga čine dve kvantne pumpe (zatvoreni sistemi različitih koncentracija elektrona odnosno šupljina), koje su povezane međusobno tako da razmenjuju elektrone iz provodne u valentnu zonu i obrnuto [13], ali tako da ukupna koncentracija elektrona i šupljina ostaje nepromenjena u vremenu, slika 4.



Slika 4: Model kvantnih pumpi

Rešavanjem sistema dinamičkih jednačina kretanja, dobijamo izraze za vremenske promene koncentracija elektrona u valentnoj i provodnoj zoni:

¹ Ovaj efekat u literaturi poznat je kao boks kvantizacija ili efekat dimenzionog kvantovanja

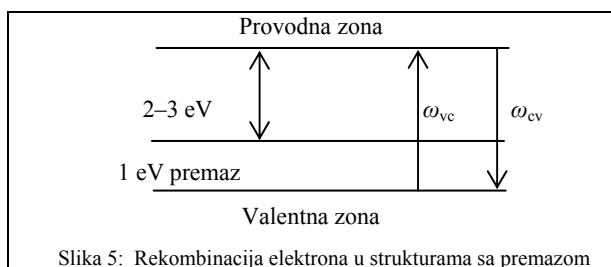
$$n_v(t) = n \frac{\omega_{cv}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}} \left[1 + \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv}} e^{-(\omega_v + \omega_c)t} \right]; \quad (10)$$

$$n_c(t) = n \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}} \left[1 - e^{-(\omega_v + \omega_c)t} \right].$$

Posle dovoljno dugog vremena uspostaviće se stanje dinamičke ravnoteže, tj. koncentracije elektrona u valentnoj i provodnoj zoni doći će u saturaciju, a odnos tih koncentracija u saturaciji pokazuje efikasnost konverzije:

$$\lambda_b = \frac{n_c(\infty)}{n_v(\infty)} = \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv}} = e^{\frac{E_k}{\theta}}, \quad (11)$$

gde je E_k kinetička energija elektrona u provodnoj zoni.



Slika 5: Rekombinacija elektrona u strukturama sa premazom

Nakon formiranja premaza gornje površi TiOB_2 , slika 5, određena je efikasnost od oko 18 % [13,14], dakle skoro 50 % povećana u odnosu na onu bez prevlake, jer je:

$$\lambda_f = e^{\frac{E_k + \Delta E}{\theta}}, \quad (12)$$

IV. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

U fononskom podsistemu ultratankih filmova, odgovornom za mehaničke osobine, dolazi do pojave pojačanog oscilovanja i formiranja stojećih talasa. Usled pojačanja fononskog uticaja za očekivati je i njihovo pozitivno delovanje na veličinu jon-fonon interakcije, jer znatniji deo mehaničke energije ide na ovo povećanje. Usled toga možemo zaključiti da bi odgovor na mehanizam bolje efikasnosti toplotnog transporta mogao da bude u pozitivnom uticaju vibracija kristalne rešetke metalo-oksidnih prevlaka donjeg dela solarnog fototermalnog konvertora.

S druge strane, kod fotonaponske konverzije evidentan je pozitivan uticaj povećanja elektron/šušljinskog transfera primenom prevlaka gornje površi p-n konvertora, materijalom istih fizičko-hemijskih karakteristika, ali znatno manje, tj. nanoskopske debljine.

Na taj način hibridni sistem: fototermalni i fotonaponski konvertor, ima perspektivu da efikasnost postojećih solarnih ćelija – adekvatnom upotrebom gornjih i donjih prevlaka, poveća i preko 50 %.

ZAHVALNICA

Istraživanja čiji su rezultati ovde prezentovani, finansijski su pomognuta od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ON171039 i TR34019).

LITERATURA

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Nature, 414, (2001) 359-367
- [2] P. L. Taberna, S. Mitra, P. Poizot, P. Simon & J.-M. Tarascon, Nature Materials 5, 567 – 573 (2006).
- [3] S. Pejovnik, R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek and J. Jamnik, Journal of Power Sources, Vol. 184, No 2, 593-597 (2008).
- [4] J.P. Šetrajčić, V.M. Zorić, S.M. Vučenović, D.Lj. Mirjanić, V.D. Sajfert, S.K. Jaćimovski and D.I. Ilić, Materials Science Forum, Vol.555, 291-296 (2007).
- [5] J.P. Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, S.M. Vučenović, D.I. Ilić, B. Markoski, S.K. Jaćimovski, V.D. Sajfert and V.M. Zorić, Acta Phys.Pol. A, Vol.115, 778-782 (2009).
- [6] S.K. Jaćimovski, J.P. Šetrajčić, V.M. Zorić and D.I. Raković, Tehnika – Novi materijali, Vol.20(4), 533-538 (2011).
- [7] J.P. Šetrajčić, V.M. Zorić, N.V. Delić, D.Lj. Mirjanić and S.K. Jaćimovski, Phonon Participation in Thermodynamics and Superconductive Properties of Thin Ceramic Films, Chapter 15, pp. 317-348, In „Thermodynamics”, Ed.M.Tadashi, ISBN: 978-953-307-544-0, InTech, Vienna (Austria) 2011; Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/phonon-participation-in-thermodynamics-and-superconductive-properties-of-thin-ceramic-films>
- [8] J. Hong, Ch. Wang, U. Kasavajjula, Journal of Power Sources 162 (2006) 1289–1296.
- [9] Yoon Seok Jung, Andrew S. Cavanagh, Anne C. Dillon, Markus D. Groner, Steven M. George, and Se-Hee Leea, Journal of The Electrochemical Society, 157, 1, A75-A81, 2010.
- [10] D. Popov, S.K. Jaćimovski, B.S. Tošić, J.P. Šetrajčić, Physica A vol.317, 129-139 (2003).
- [11] B.S. Tošić, J.P.Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, Z.V. Bundalo, Physica A vol.184, 354-366 (1992).
- [12] S.G. Davison and M. Steslicka: Basic Theory of Surface States, Clarendon, Oxford (1996).
- [13] D.Lj. Mirjanić, V.D. Sajfert, V.M. Zorić, J.P. Šetrajčić, Proceedings UNITECH’03, Vopl.1, 39-42 (2003).
- [14] J.P. Šetrajčić, D.Lj. Mirjanić, V.M. Zorić and S.K. Jaćimovski, Proceedings 4th ContMat, 537-555 (2011).

ABSTRACT

In this paper are presented the solar cells for photothermal and photovoltaic conversion of solar energy, from the point of view of potential possibility of increasing their relatively low efficiency by using/laying ultrathin coatings on external surfaces of solar cell. The results of research of the behaviour of phonon sub-system in ultrathin metal-oxide films have shown an increase in amplitude and energy of oscillation of crystal lattice on border surfaces, and consequently an increase in thermal conductivity. Increased concentration of electrons/holes in conductivity zone, and by that, an increase in photovoltaic efficiency may be achieved by forming an ultrathin semi-conductor film.

INCREASE EFFICIENCY OF SOLAR CONVERTORS USING DIFFERENT ULTRATHIN COATINGS

Jovan P. Šetrajčić,

Vojkan M. Zorić, Stevo K. Jaćimovski