

Wykład XI

Technologie PV

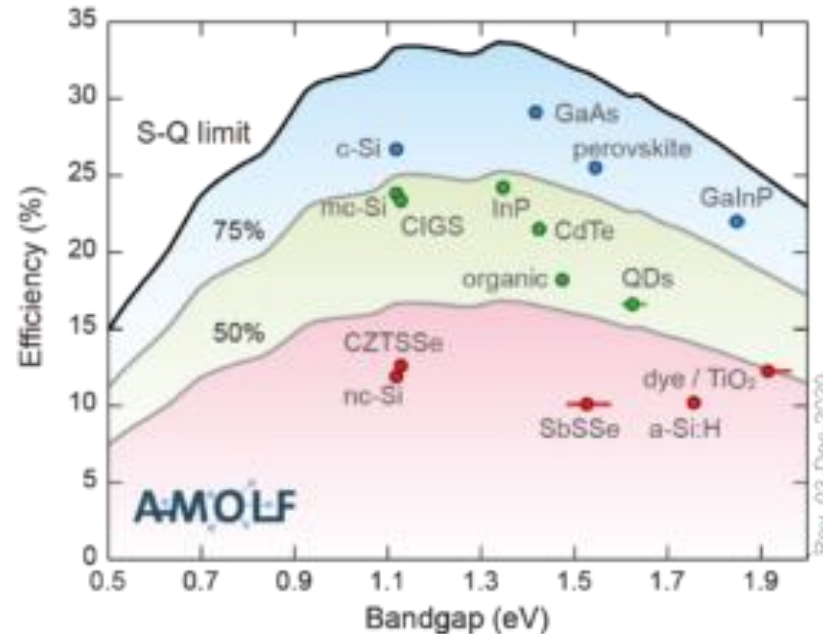
W wykładzie wykorzystano rysunki z opracowania:

https://courses.edx.org/c4x/DelftX/ET.3034TU/asset/solar_energy_v1.1.pdf

Strategia poprawy wydajności ogniw

- Eliminacja strat związanych z niedopasowaniem spektralnym fotoodpowiedzi ogniwa do widma Słońca.

Jak wynika z granicy Shockley'a-Queissera, optymalna przerwa energetyczna półprzewodnika, który ma być absorberem w ogniwie przypada na ok. 1,45eV. Pasuje tu GaAs lub CdTe, Si trochę mniej. Ogniwa wielozłączowe są projektowane tak, aby przekroczyć limit S-Q.



Strategia poprawy wydajności ogniw

- Wzrost efektywnego wykorzystania światła padającego na ogniwo

Zgodnie z prawem Lamberta-Beera natężenie światła spada w głąb materiału zgodnie z zależnością:

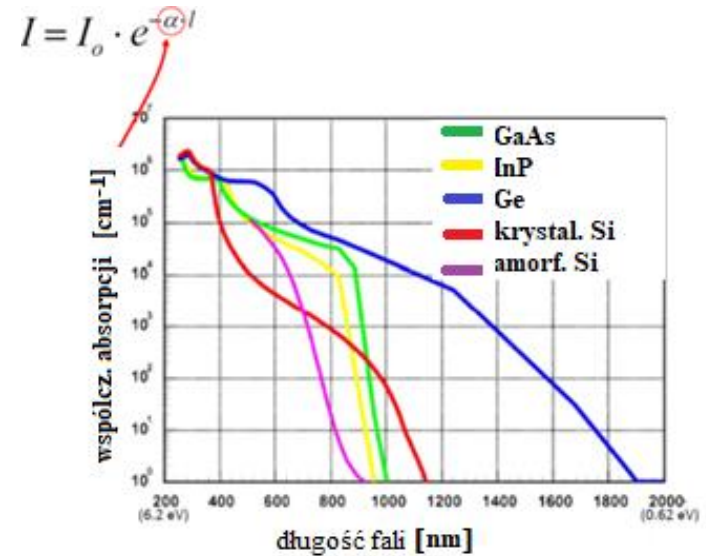
$$I = I_0 \exp(-\alpha d)$$

Ilość światła, która zostanie zaabsorbowana

$$I^{abs} = I_0 [1 - \exp(-\alpha d)].$$

Aby ilość światła zaabsorbowanego I^{abs} była jak największa, współczynnik absorpcji powinien być jak największy i absorber możliwie gruby.

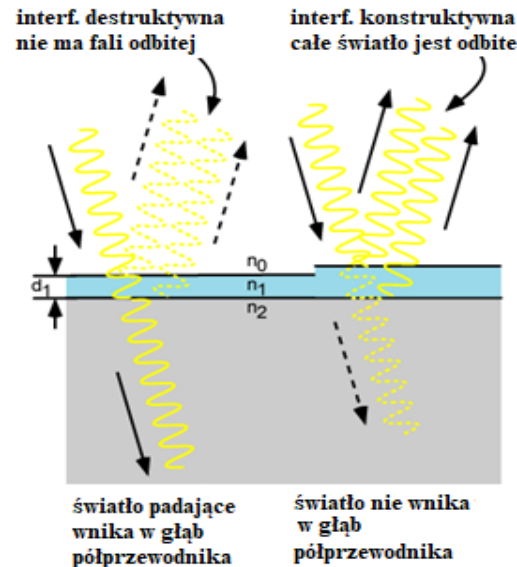
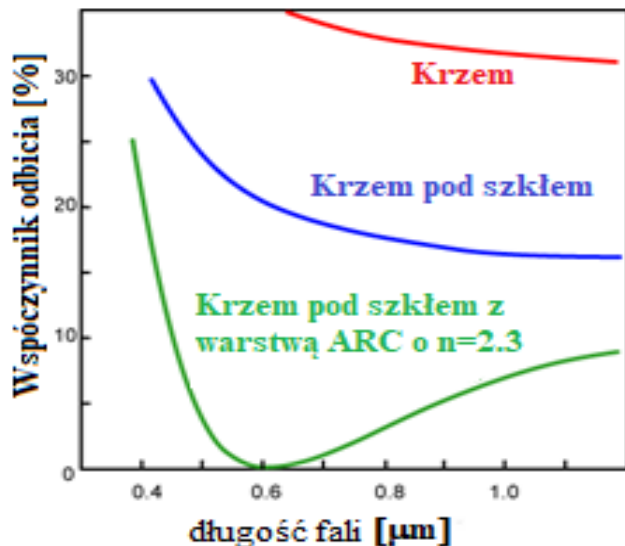
$$E(eV) = \frac{1,24}{\lambda(\mu m)}$$



Strategia poprawy wydajności ogniw

- Eliminacja strat związanych ze światłem, które ulega odbiciu.
- Aby zmniejszyć te straty, stosuje się m.in. warstwy antyrefleksyjne, ARC (ang. anti-reflective coatings, ARC).

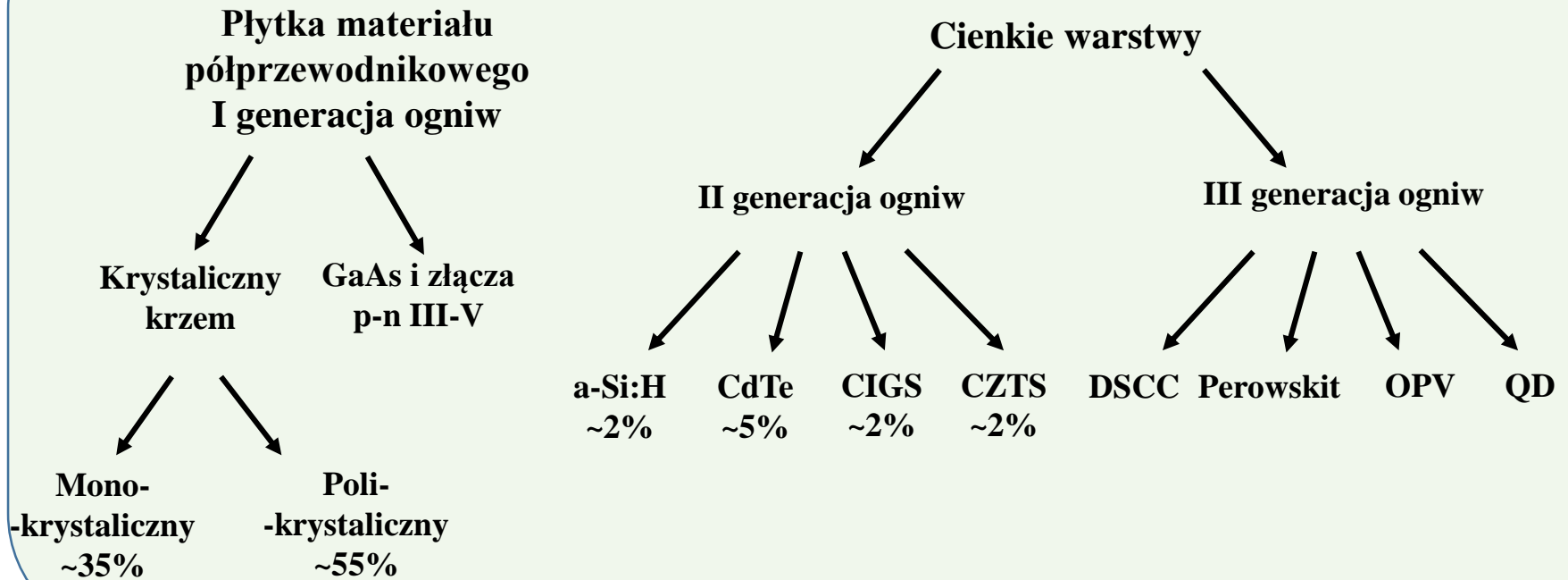
Współczynnik odbicia może być istotnie zmniejszony, jeśli warstwę półprzewodnika pokryje się cienką warstwą materiału o współczynniku załamania $n_1 = \sqrt{n_o n_s}$ lub jeśli wykorzysta się zjawisko interferencji czy teksturyzację powierzchni.



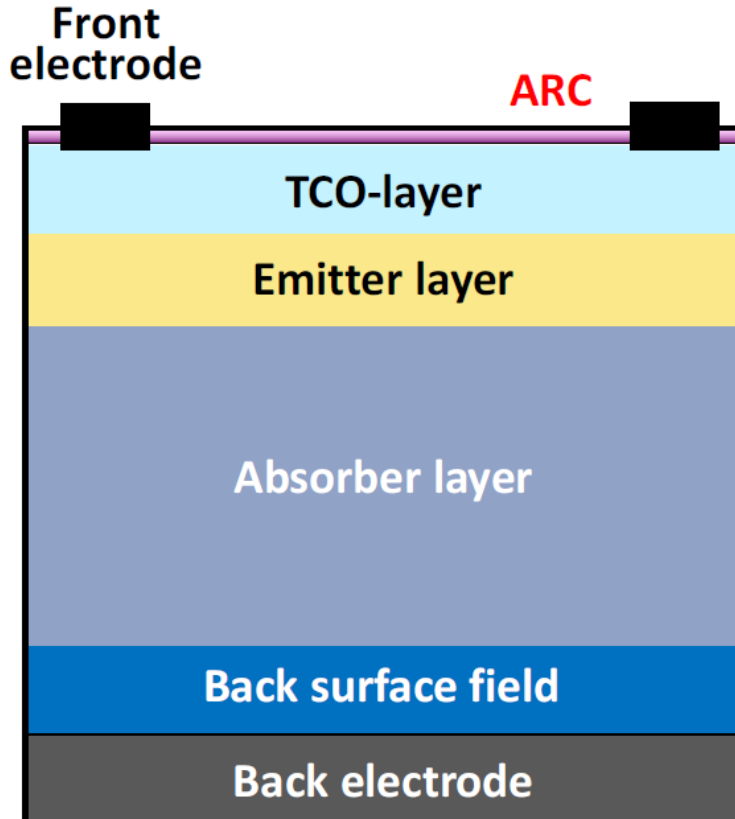
$$n_o = 1, n_s = 4.3$$

Technologie PV

Technologie PV



Budowa ogniwa



Absorber – generacja par elektron-dziura

Emiter – selekcja nośników mniejszościowych (dla absorbera typu p – emiter typu n – przepuszcza tylko elektrony do elektrody przedniej).

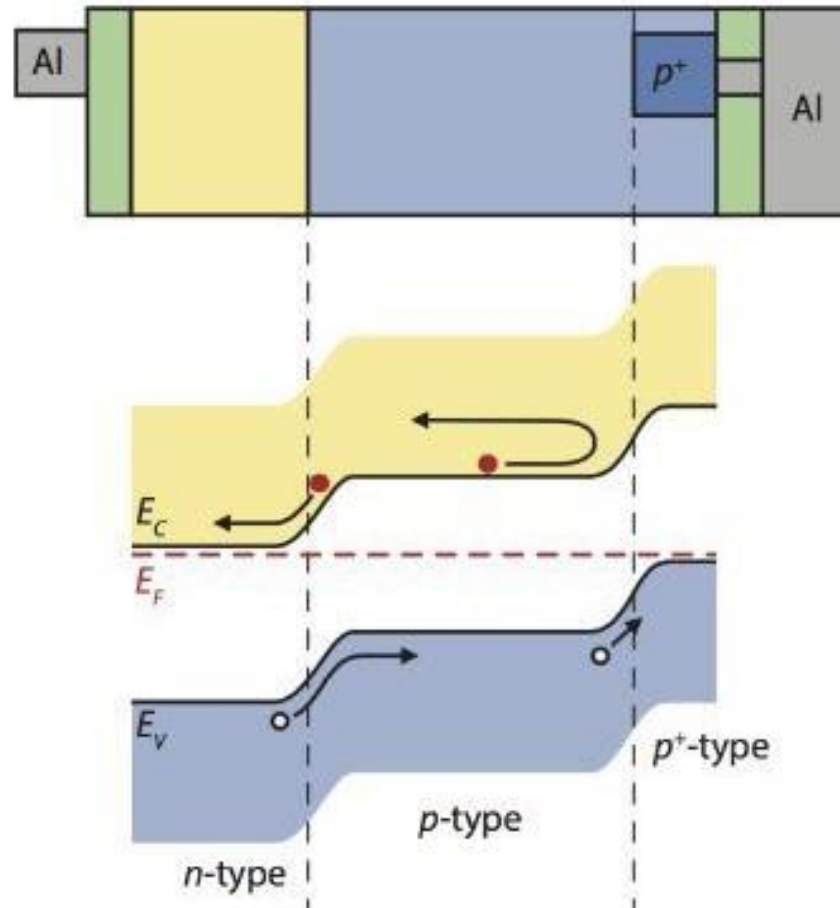
TCO – przewodzący i transparentny tlenek – umożliwia transport nośników między elektrodami

Back Surface field – selekcja nośników większościowych (dla absorbera typu p – przepuszcza tylko dziury do elektrody tylnej).

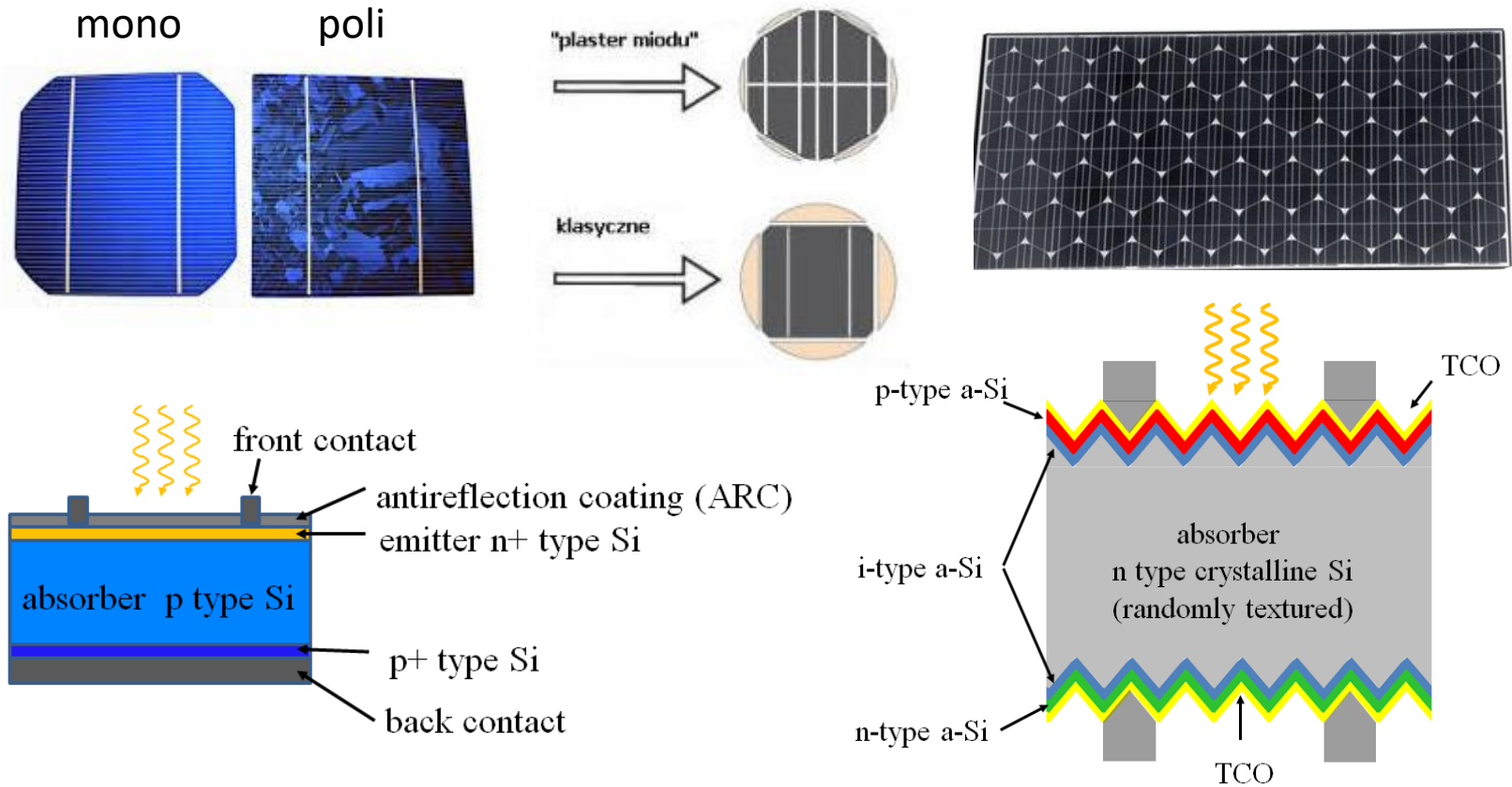
Elektrody – łączą ogniwo z zewnętrznym obwodem elektrycznym.

ARC – warstwa antyrefleksyjna

Back Surface field



Ogniwa nieorganiczne Si



Ogniwo produkowane do r. 1999

Gruba warstwa Si

Drogie

Szttywne

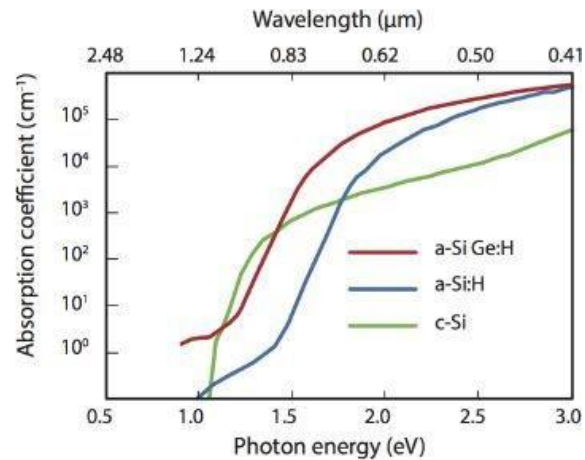
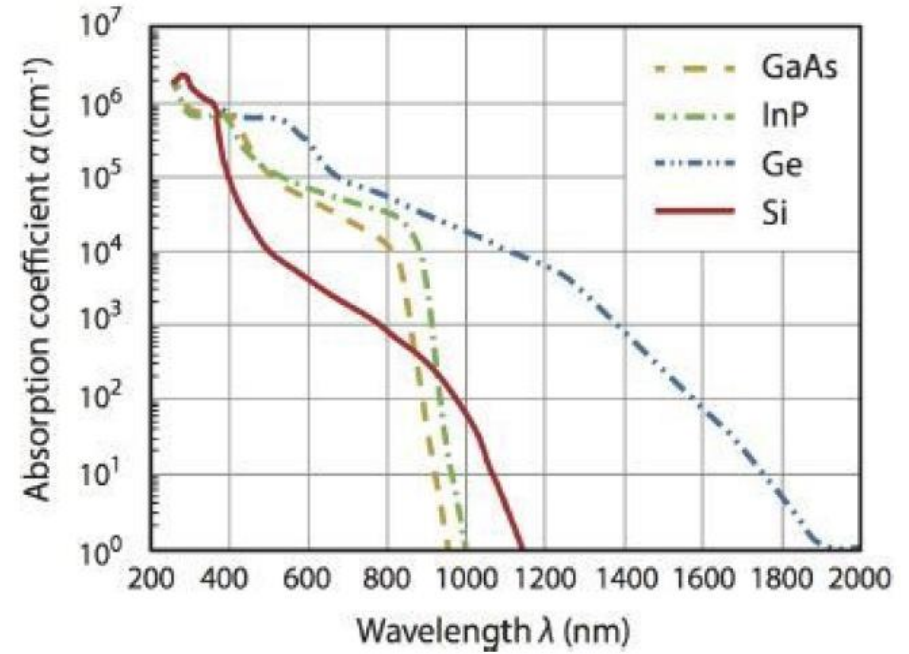
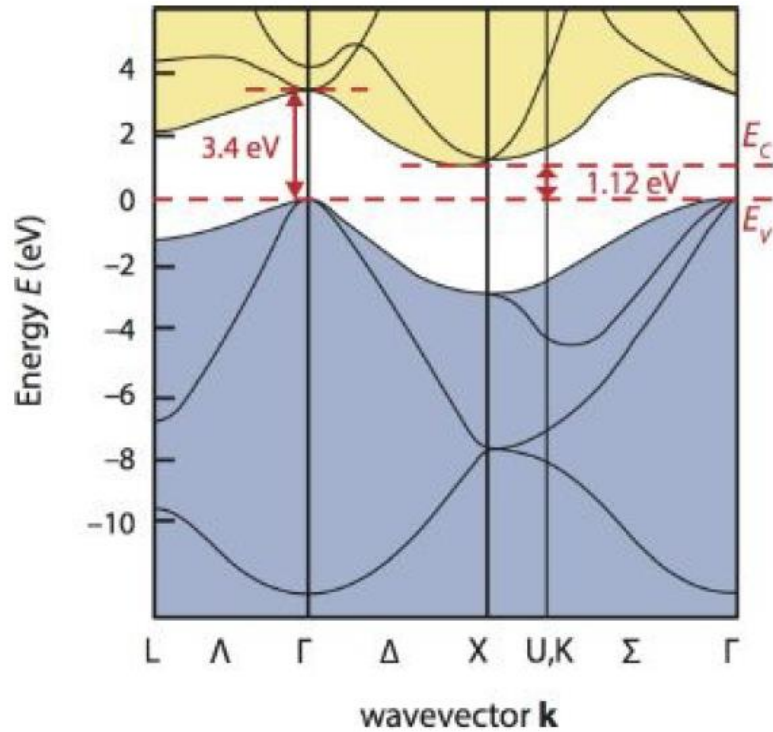
Dziś - ogniwo HIT

Cienkie! (98 μ m) - tanie

Stabilne

Zaawansowana technologia

Krystaliczny i amorficzny Si



Materialy wyjściowe

Si stanowi 25.7% masy skorupy ziemskiej
SiO₂ –krzemionka: główny składnik piasku



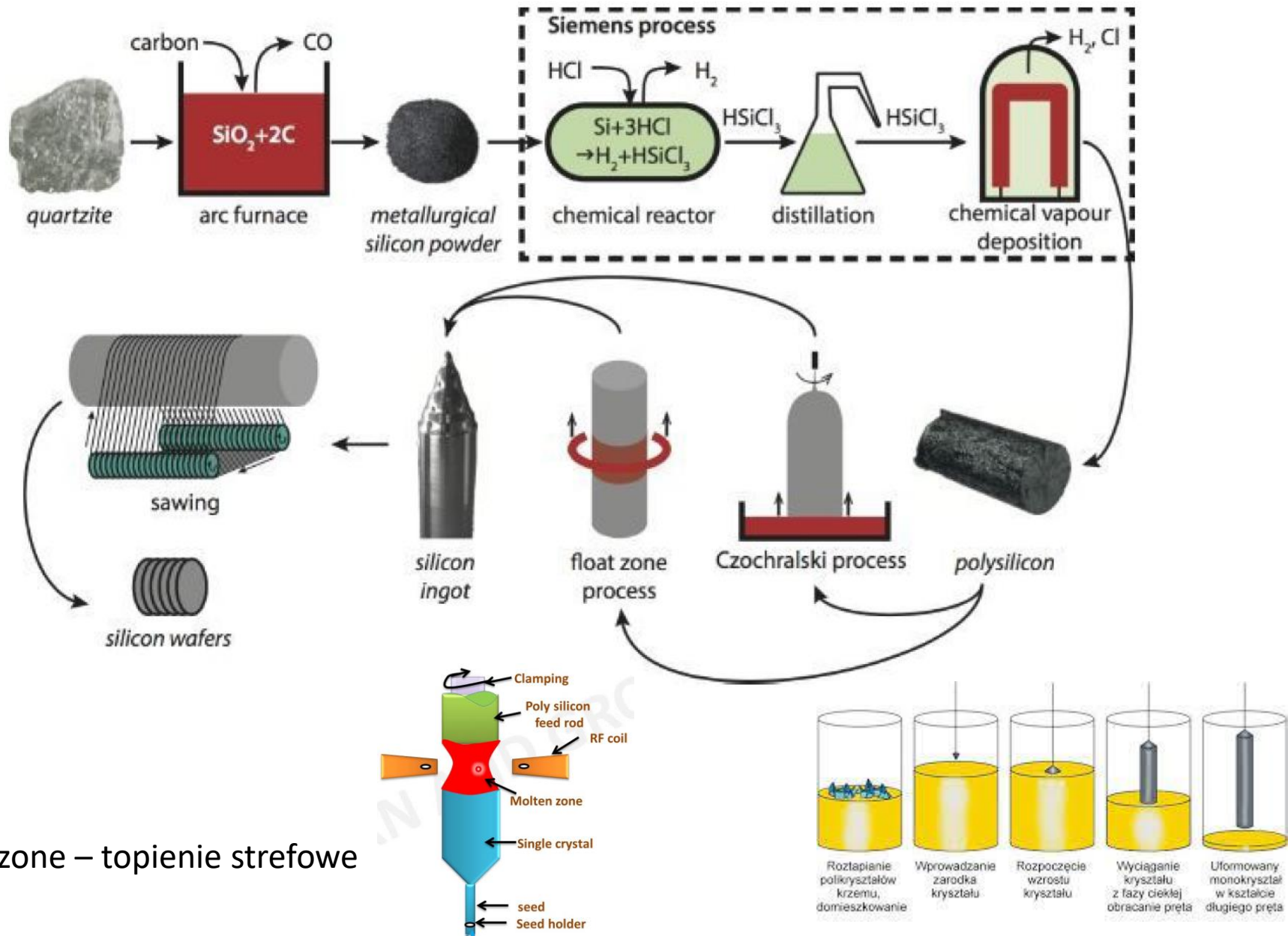
1. Do stopionego SiO₂ (temp. 1900°C) dodawany jest węgiel. Następuje redukcja SiO₂ do Si dzięki utlenieniu C: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$. Otrzymuje się krzem klasy metalurgicznej MGS; zawiera Fe, Al etc.).
2. Tak otrzymany materiał jest mielony i mieszany z suchym HCl:
 $\text{Si} + 3\text{HCl} \rightarrow \text{SiHCl}_3 + \text{H}_2$; powstaje trójchlorokrzemian –ciecz o temp. wrzenia 32 °C; temp. wrzenia chlorków domieszek (np. FeCl₃) jest inna co umożliwia destylację frakcyjną. Mieszanka SiHCl₃ i chlorki zanieczyszczeń są podgrzewane i ich pary kondensują w różnych wieżach utrzymywanych w odpowiednich temperaturach.
3. Podczas procesu CVD osadza się polikrystaliczny Si (redukcja trójchlorosilanu w wodorze): $2\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Si} + 6\text{HCl}$. Otrzymuje się polikrystaliczny krzem klasy elektronicznej EGS.

MGS : Metallurgical Grade Si (domieszek: 1ppm= $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)

EGS : Electronic Grade Si (domieszek: 1ppb= $5 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$, 99.99999999% Si)

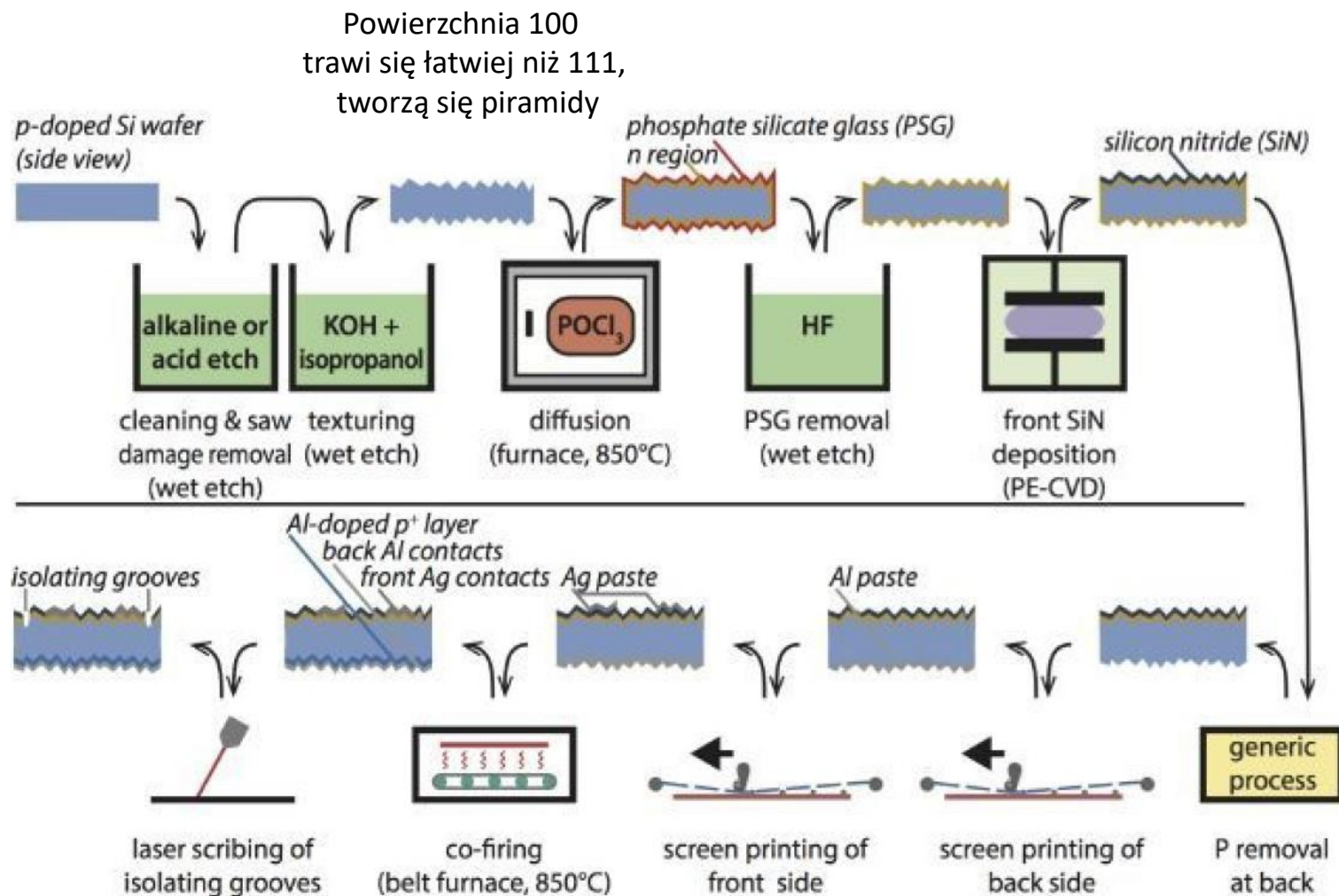
CVD : Chemical Vapor Deposition - osadzanie się cienkiej warstwy ciała stałego ze związków reagujących ze sobą w fazie lotnej.

Technologia wytwarzania krzemu krystalicznego



Float zone – topienie strefowe

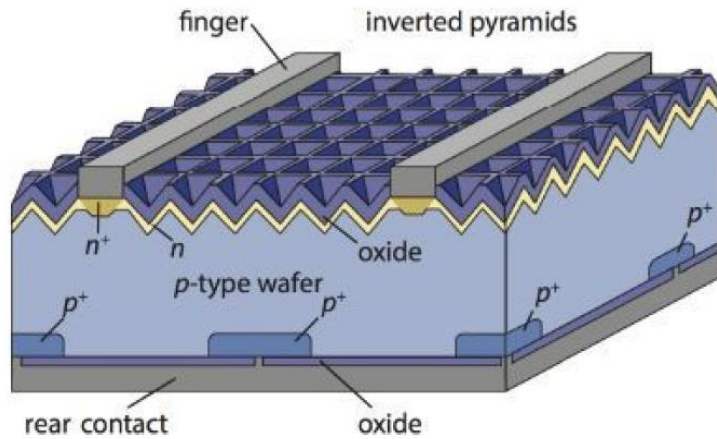
Technologia wytwarzania ogniwa krystalicznego Si



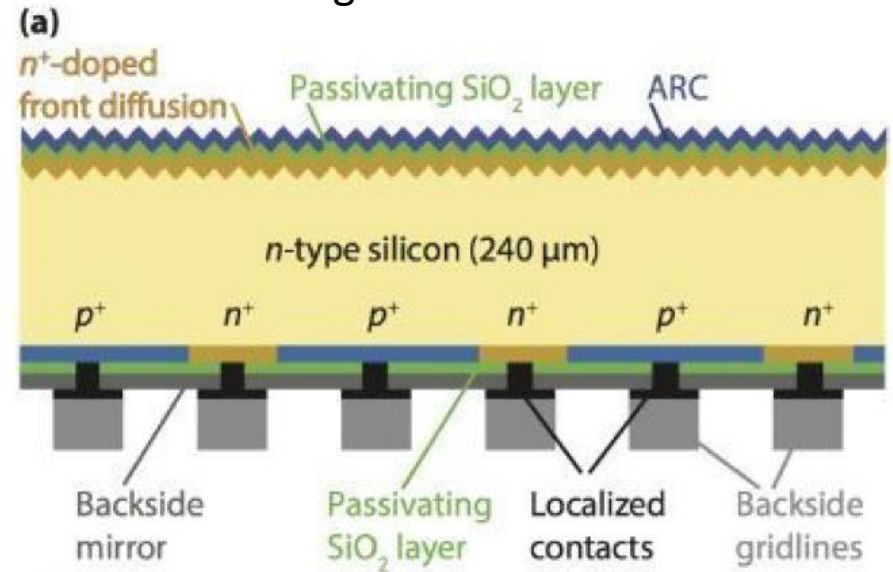
POCl₃ – tlenochlorek fosforu, PSG – P₂O₅ i SiO₂

Homo – i heterozłączone ogniwa słoneczne

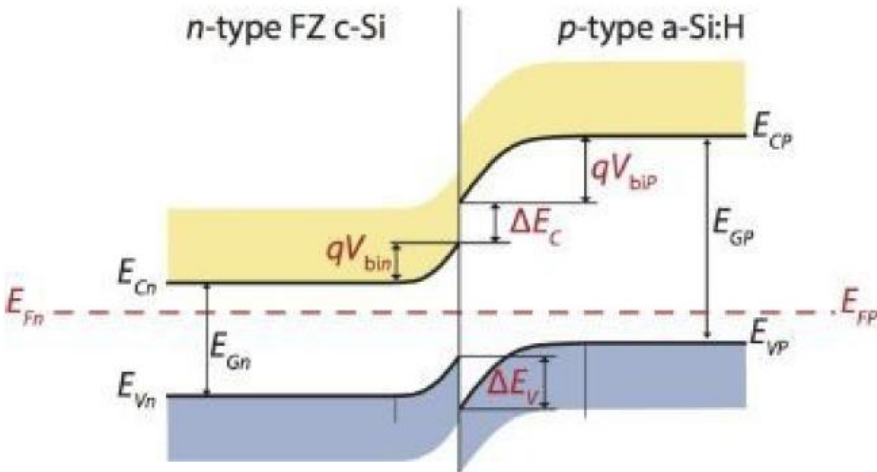
ogniwo PERL



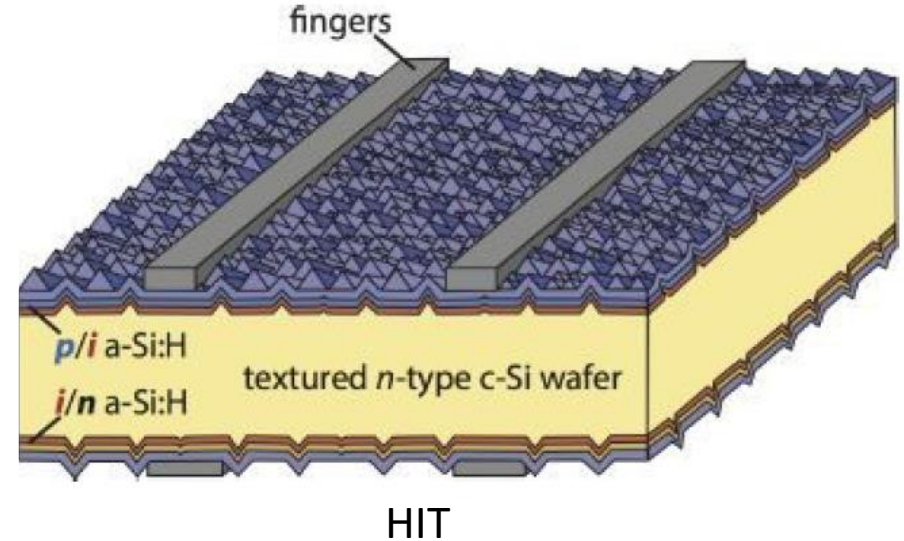
ogniwo IBC



Passivated Emitter Rear Locally diffused

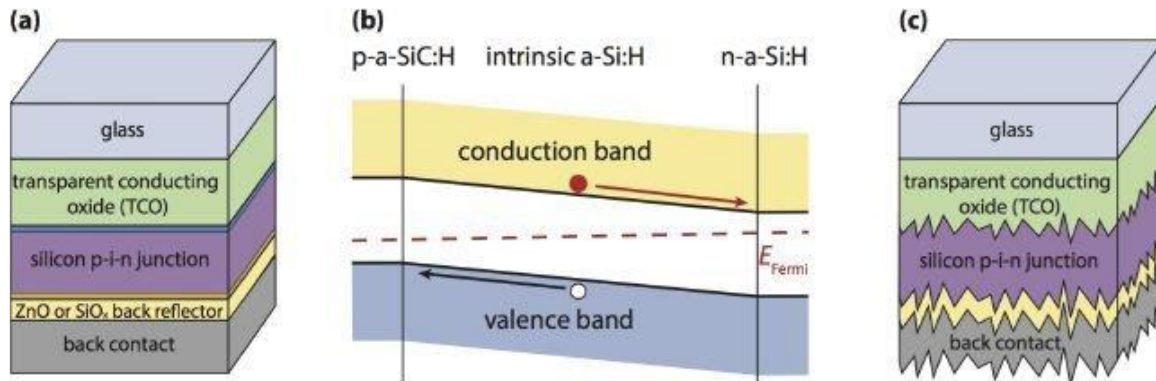


Interdigitated Back Contact

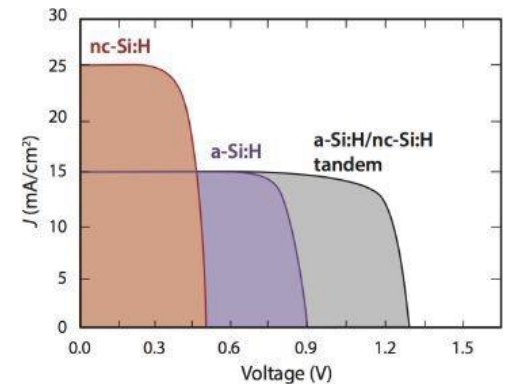
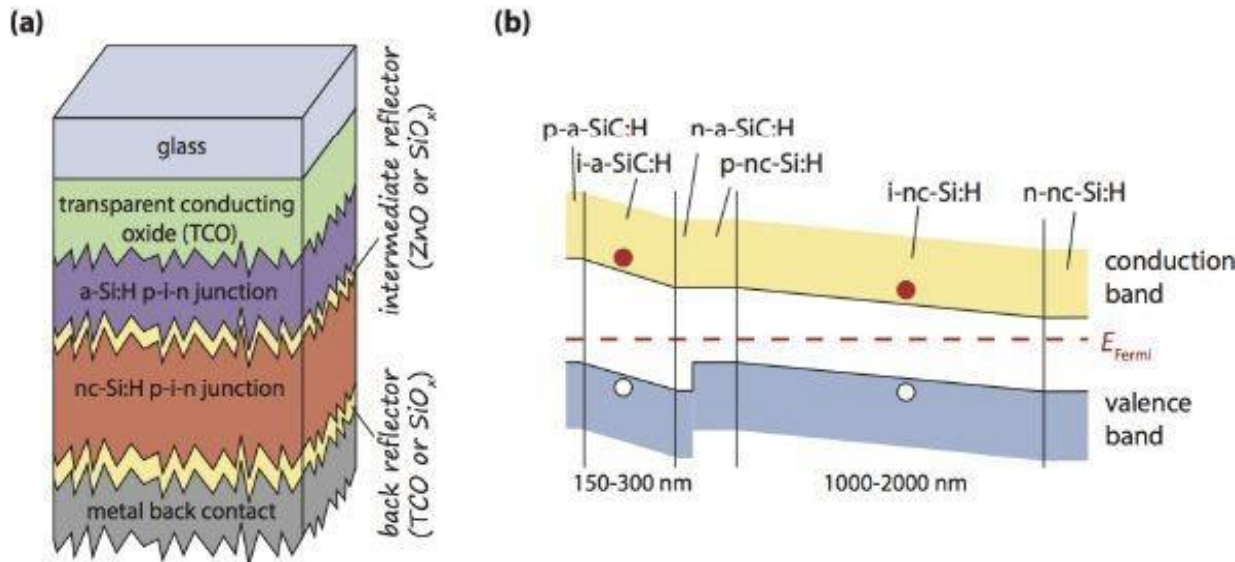


HIT

Cienkowarstwowe ogniwa krzemowe



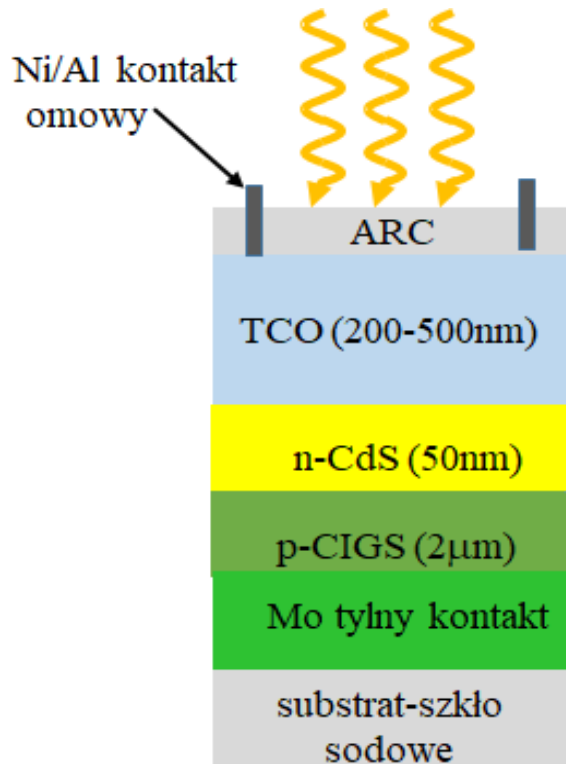
Ogniwo z krzemu amorficznego ($E_g \approx 1.75eV$)
Prosta przerwa



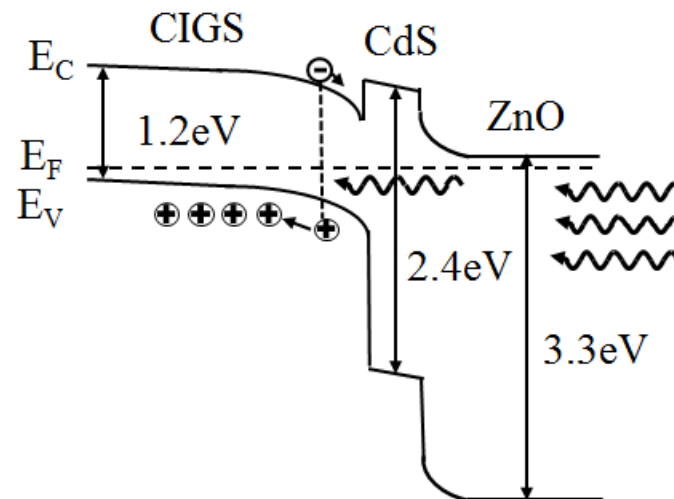
Ogniwo tandemowe: p-i-n nanokryształy Si, p-i-n amorficzny Si

Ogniwa cienkowarstwowe CIGS

Osadzanie warstw CIGS na podłożu odbywa się w próżni, przy użyciu techniki naparowania bądź sputtering. Miedź, gal i ind są kolejno osadzone i wygrzewane w parach selenu, w wyniku czego otrzymuje się warstwy CIGS. Stosowane są również techniki drukowania. Najpierw drukarka nakłada krople pierwszego półprzewodnikowego atramentu na folię aluminiową, potem następuje depozycja kolejnych półprzewodników i kontaktów przednich na górze wydrukowanej warstwy CIGS.



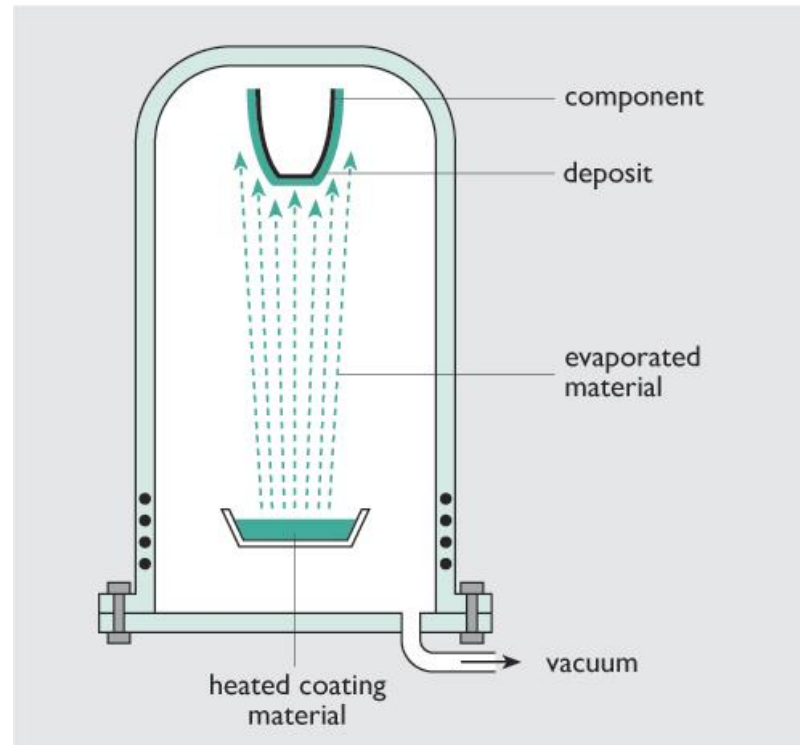
$$x \cong 0,3 \quad E_g = 1,1 - 1,2\text{eV}$$



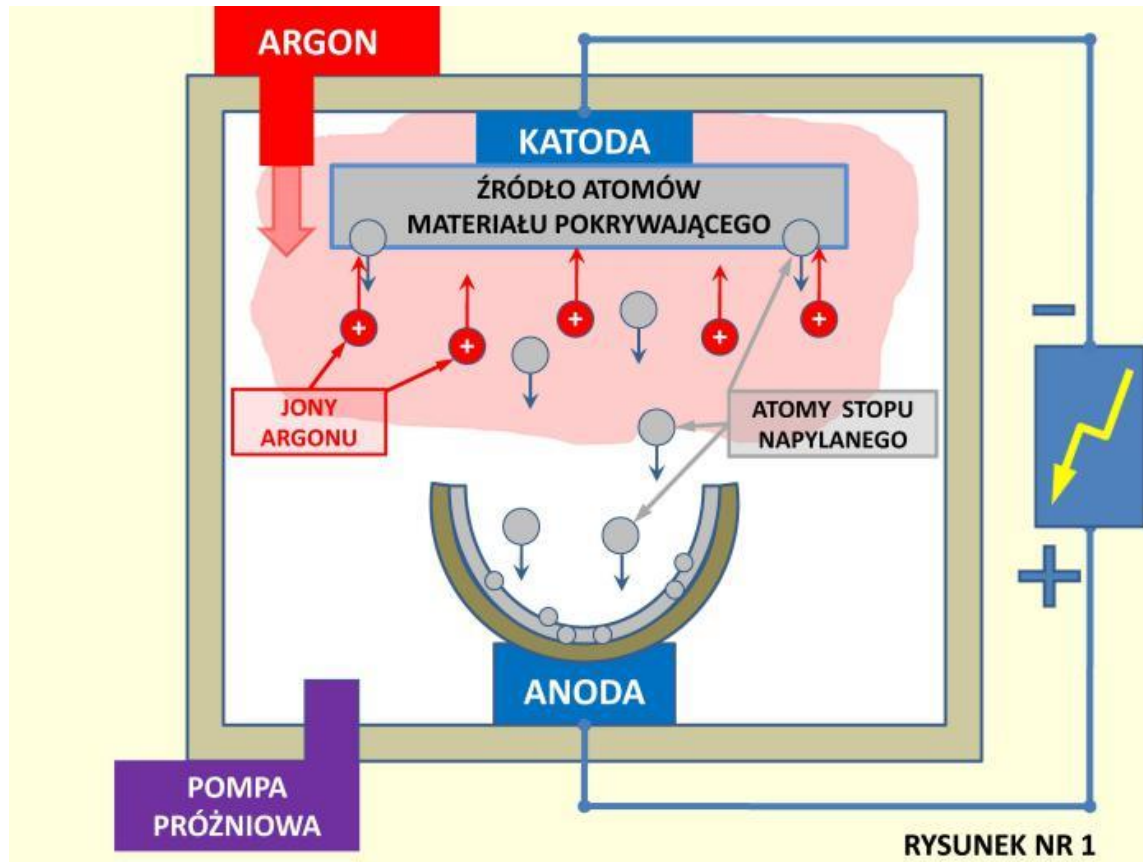
Naparowywanie PVD

Physical Vapour deposition

Polega na odparowywaniu termicznym atomów ze źródła w warunkach wysokiej próżni i osadzaniu ich na płytkach podłożowych. Ten proces jest stosowany m.in. do wytworzenia warstw metalizacyjnych ścieżek połączeniowych.



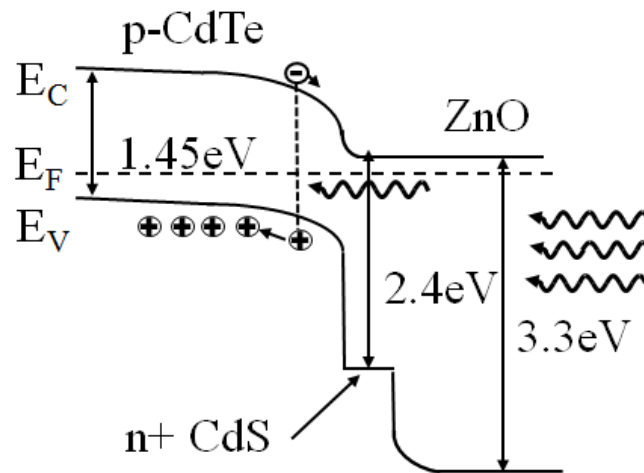
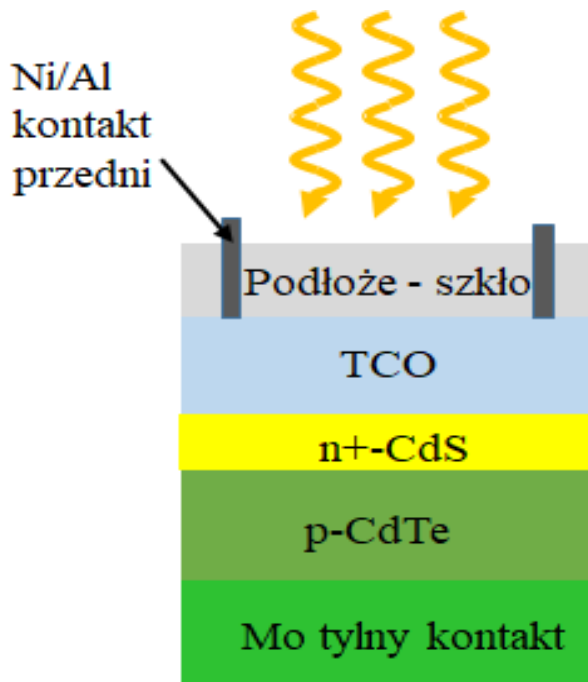
Napylanie jonowe PVD (sputtering)



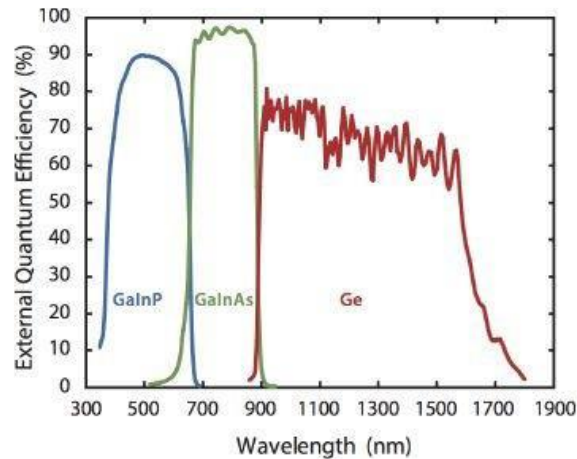
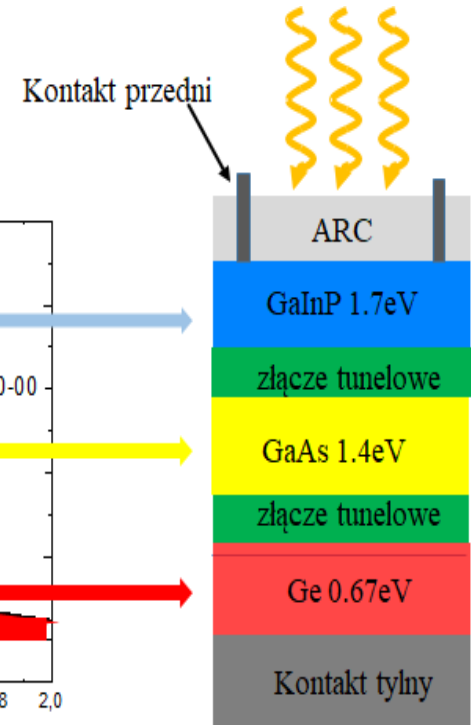
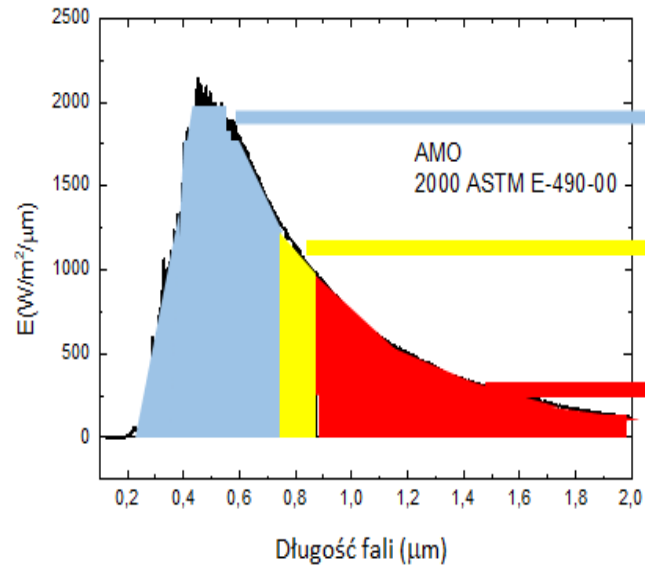
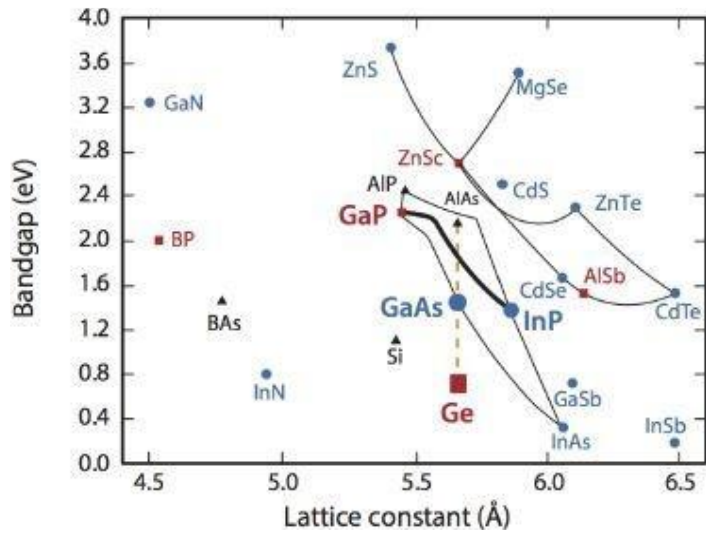
Napylanie katodowe polega na wybijaniu atomów nakładanej substancji z powierzchni materiału źródłowego poprzez bombardowanie jej jonami gazu, a następnie osadzaniu powstałych oparów na podłożu. W porównaniu do naparowywania proces ten daje dużo większą kontrolę i może być stosowany do różnego rodzaju materiałów (metale, izolatory, półprzewodniki i stopy).

Ogniwa cienkowarstwowe CdTe

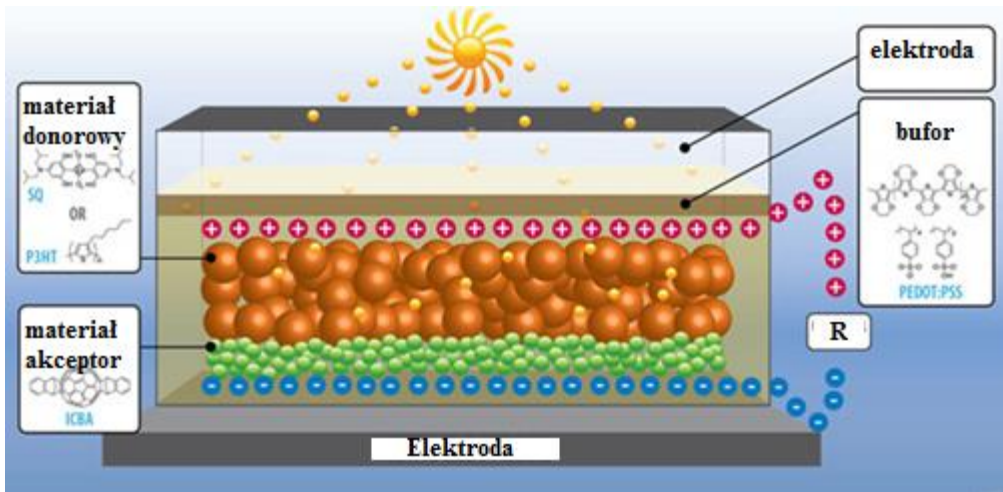
Zwykle warstwy CdS/CdTe są hodowane metodą sublimacji. W komorze próżniowej podłoże i źródło są umieszczone blisko siebie i podgrzewane. Źródło stanowią granulaty bądź sproszkowany CdTe. Temperatura źródła jest wyższa od temperatury podłoża, co skutkuje wymuszonym tą różnicą osadzaniem się materiału na podłożu. W ten sposób otrzymuje się CdTe typu p. Zwykle w komorze znajduje się jeszcze gaz nośny (argon lub azot), ułatwiający transport osadzającego się materiału.



Ogniwa wielozłączone



Ogniwa organiczne



Oparte są na organicznych półprzewodnikach (polimerach, oligomerach, dendrymerach).

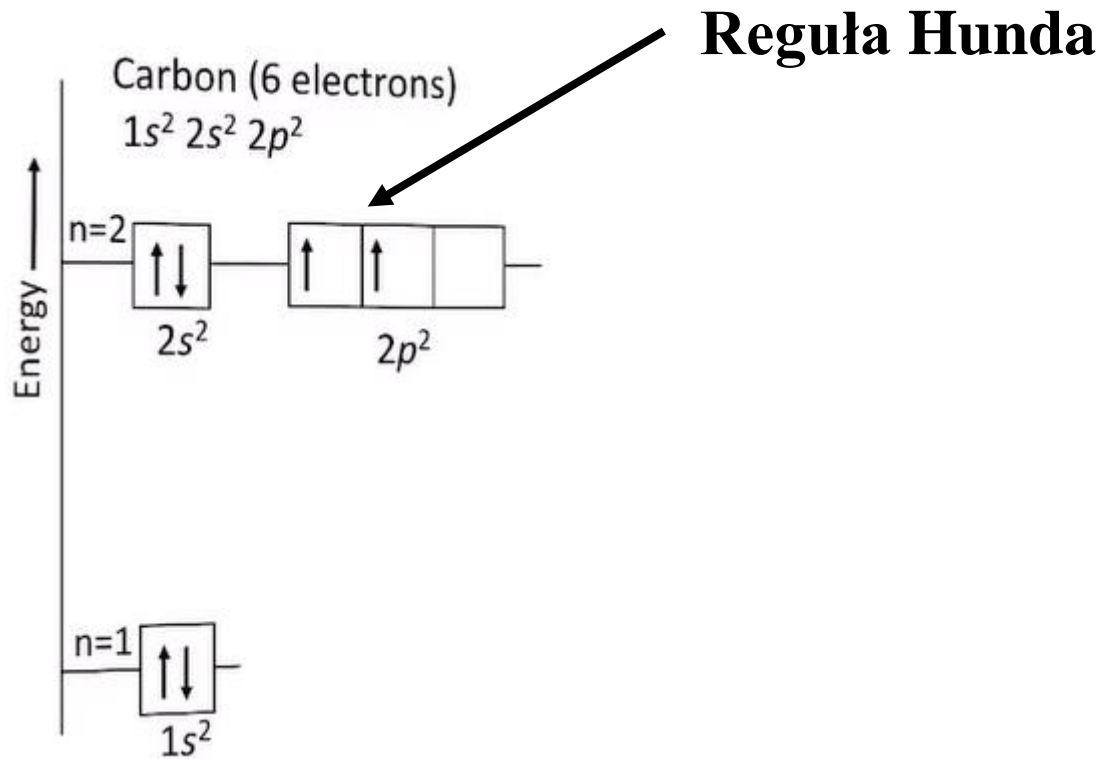
Zalety

- **B. duża absorpcja (90%)**
- **Elastyczne**
- **Duża powierzchnia**
- **Tanie**

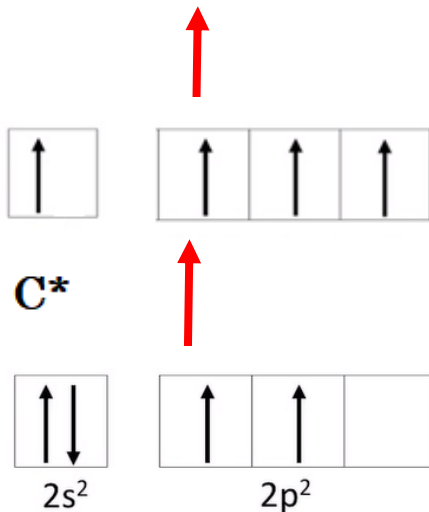
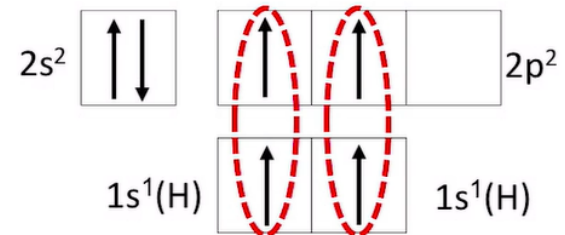
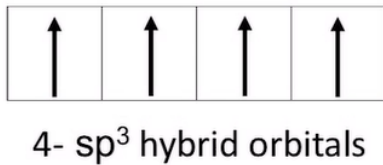
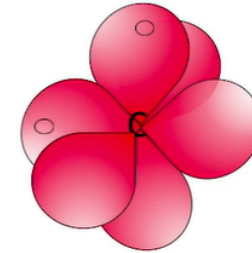
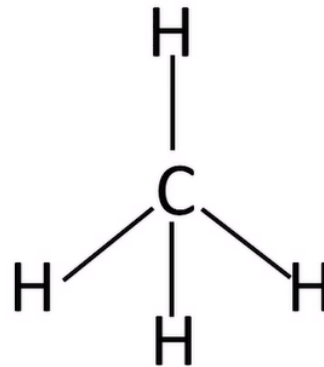
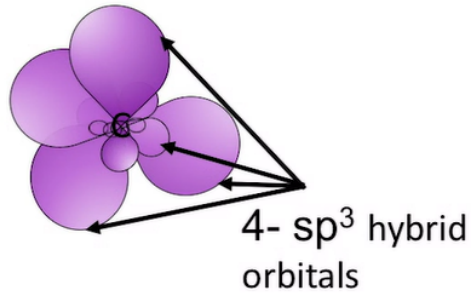
Wady

- **Niska wydajność (kilka %)**
- **Krótki czas życia (5 lat)**
- **Wrażliwość na wysokie temperatury**

Konfiguracja elektronowa węgla



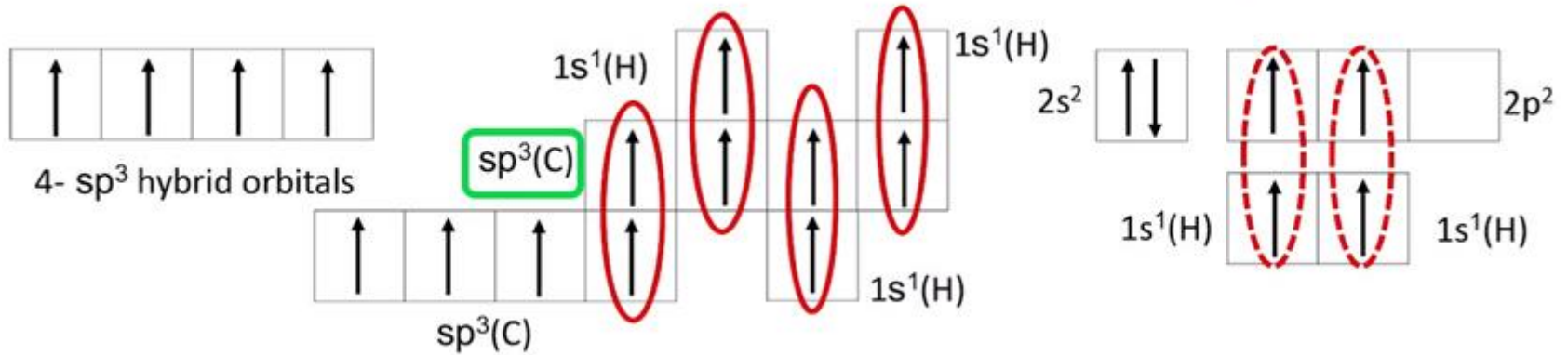
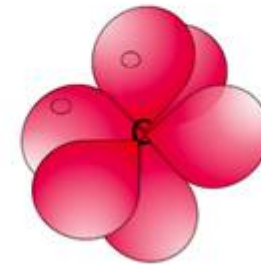
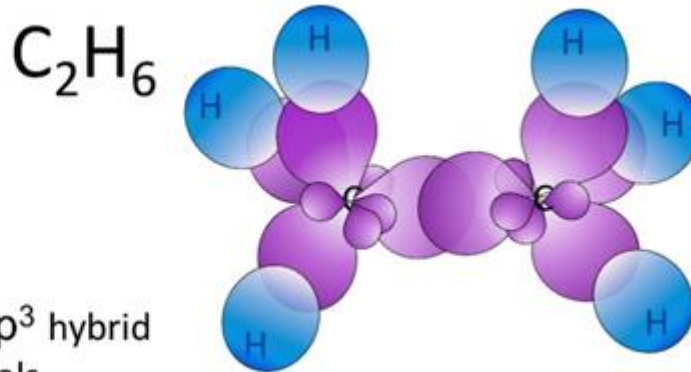
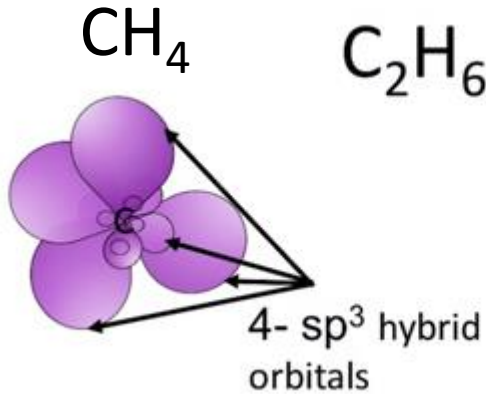
Węglowodorki nasycone



Aby utworzyć wiązanie węgla z 4 atomami wodoru, następuje promocja elektronu ze stanu $2s$ na stan $2p$, co oznacza, że atom węgla musi zostać wzbudzony. Następnie aby wszystkie wiązania były równocenne następuje hybrydyzacja orbitali – powstają 4 takie same orbitale sp^3 . Te orbitale przekrywają się z orbitalami $1s$ atomów wodoru, tworząc wiązanie typu σ .

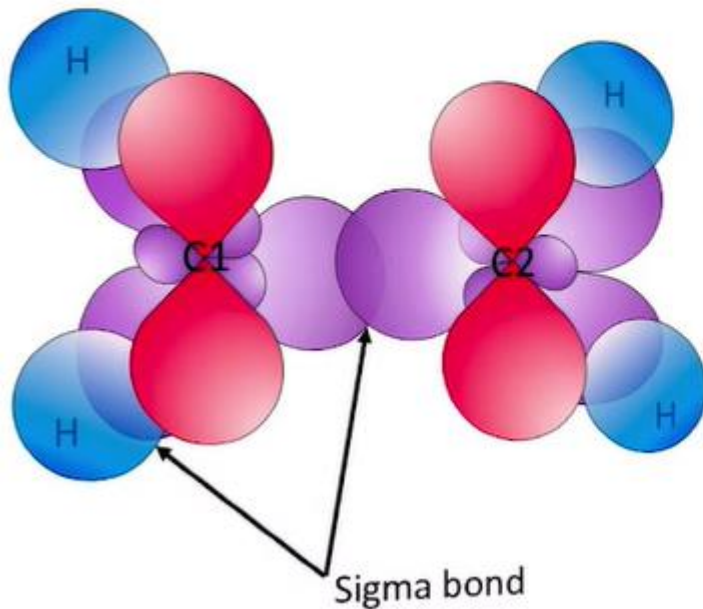
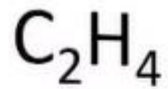
Węglowodorki nasycone

Wiązania σ (czołowe)



Węglowodorki nienasycone

Hybrydyzacja sp^2



Ten orbital nie uległ hybrydyzacji

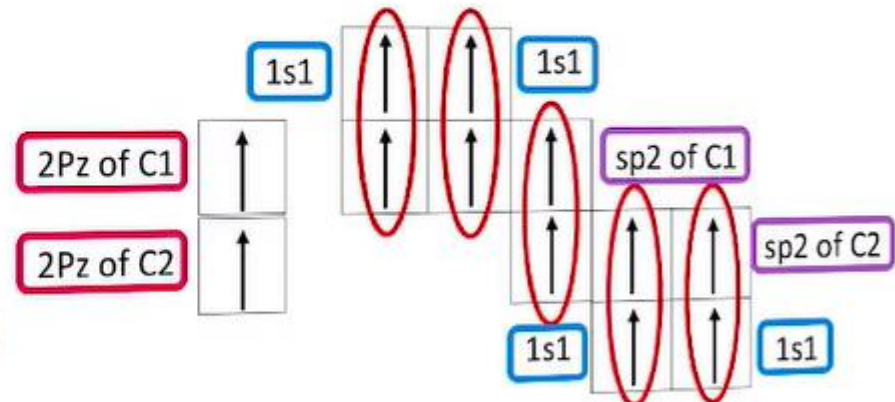


C*

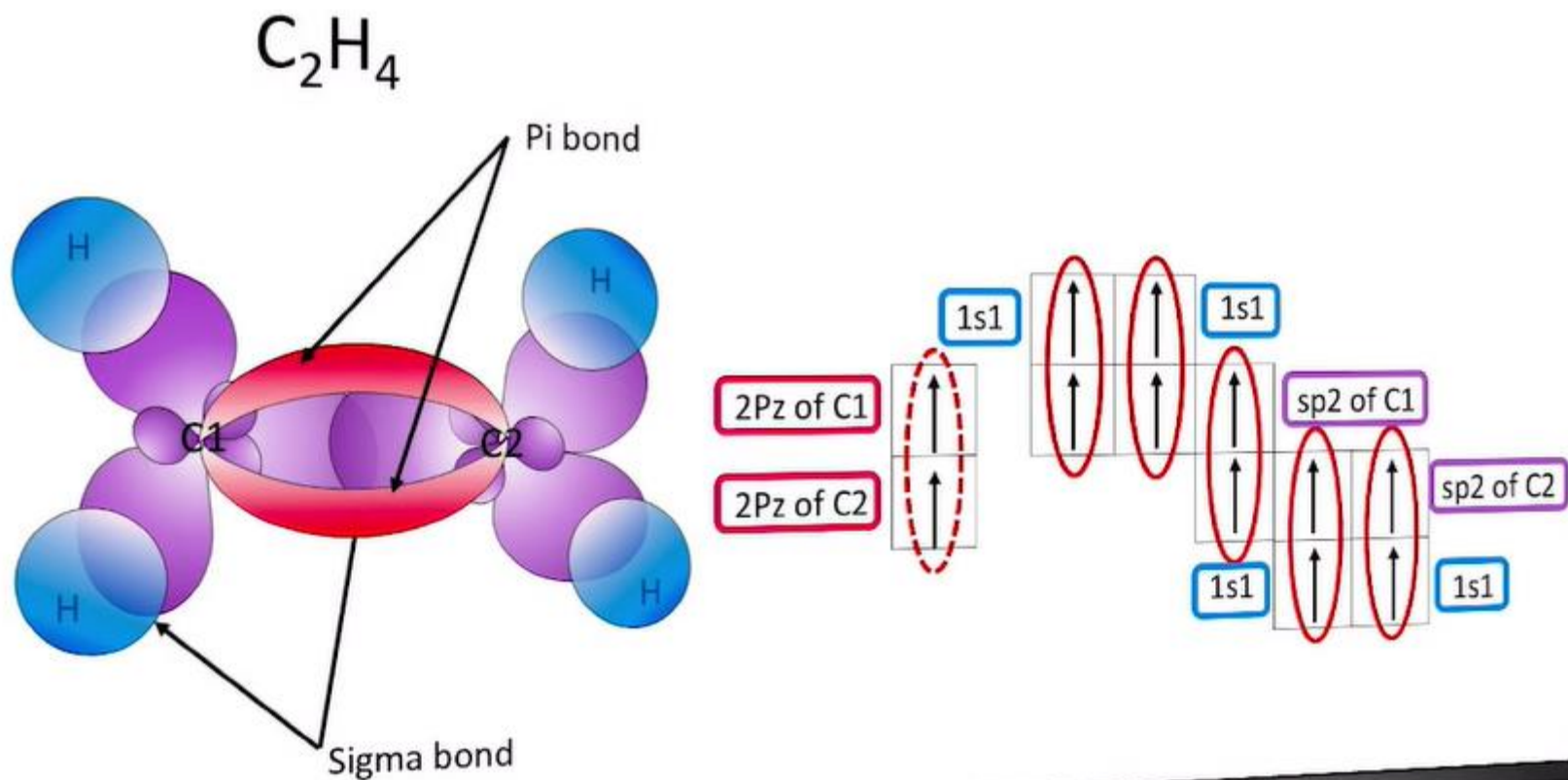


$2s^2$

$2p^1$

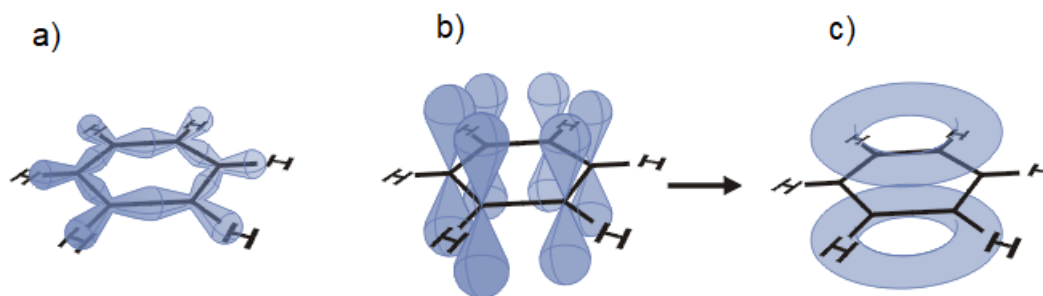


Węglowodorki nienasycone



Ogniwa organiczne

W ogniwach organicznych wykorzystuje się albo przewodzące organiczne polimery albo organiczne cząsteczki, które zawierają węgiel, tworząc bądź to cykliczną, bądź niecykliczną, albo liniową strukturę czy wreszcie strukturę złożoną z ich różnych kombinacji. Są to tzw. związki skoniugowane, zawierające układ naprzemiennych wiązań podwójnych i pojedynczych. Należy do nich np. benzen (C_6H_6).



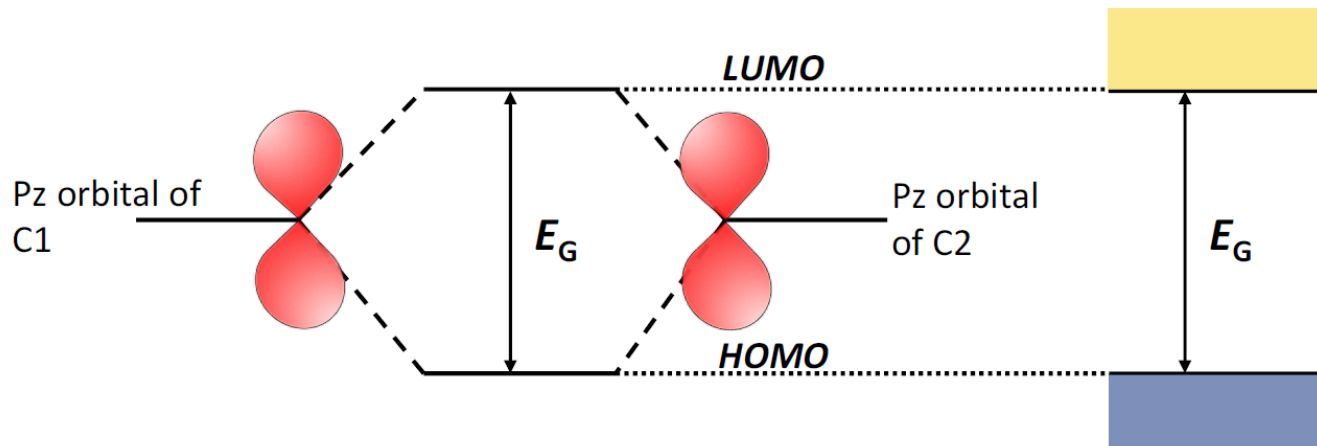
Benzen a) orbitale sp_2 , b) orbitale $6p_z$ c) zdelokalizowany orbital π .

Benzen ma wzór ogólny C_6H_6 . Każdy z sześciu atomów węgla wykazuje hybrydyzację sp^2 - orbitale przekrywają się czółowo tworząc wiązanie kowalencyjne σ . Wiązanie to jest bardzo silne. Pozostałych sześć niezhybrydowanych orbitali atomowych p_z przekrywa się bocznie i tworzy orbital zdelokalizowany π , obejmujący swym zasięgiem wszystkie sześć atomów węgla.

Walencyjny elektron z oryginalnego orbitala p_z w zdelokalizowanym orbitalu jest jednocześnie przypisany do 6 atomów węgla. Jest to równoznaczne ze zdolnością do udziału w transporcie prądu.

Formowanie poziomów energetycznych w molekuie organicznej

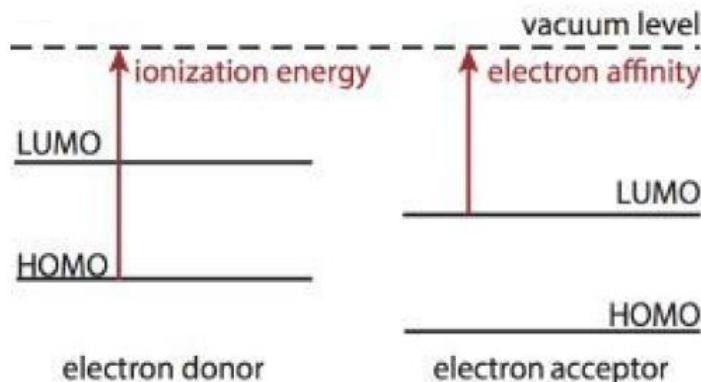
Podobnie jak w przypadku orbitala zhybrydyzowanego sp^3 w półprzewodniku, orbitale zhybrydyzowane π mogą tworzyć stany wiążące (o niższej energii) i antywiązące – o wyższej energii. Tak jest, ponieważ mieszanie się orbitali p_z może być konstruktywne i destruktywne. Konstruktywnemu odpowiada orbital wiążący o niższej energii. Ten orbital nazywa się orbitalem HOMO (ang. Highest Occupied Molecular Orbital) zaś orbital antywiązący – odpowiadający mieszaniu destruktywnemu - o wyższej energii – LUMO (ang. Lowest Unoccupied Orbital).



Materiał organiczny typu p i typu n

Energia jonizacji – energia potrzebna do wzbudzenia elektronu z pasma walencyjnego (lub z poziomu HOMO) do poziomu próżni.

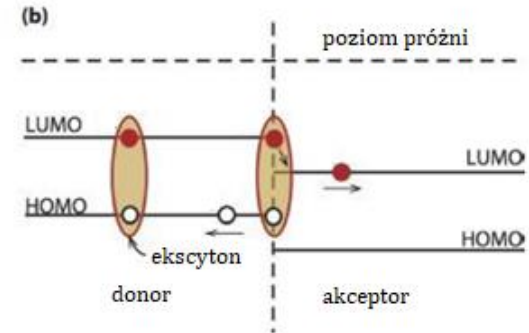
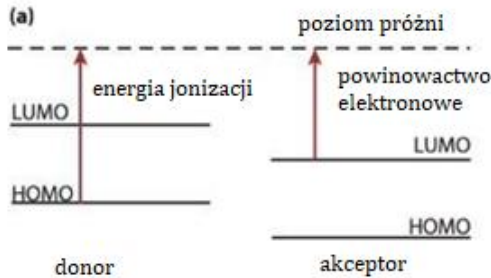
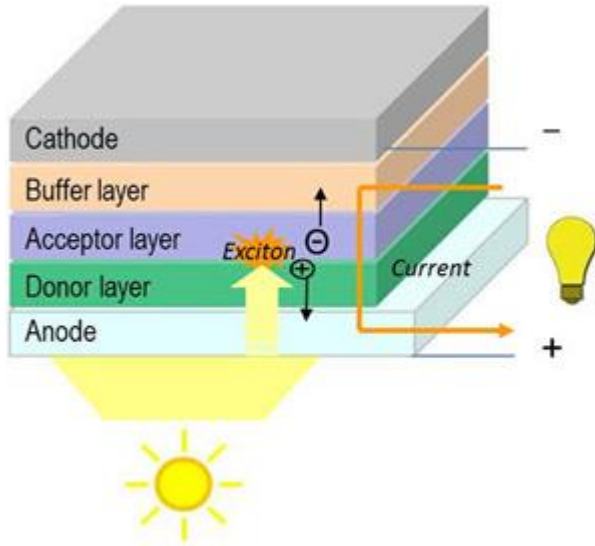
Powinowactwo elektronowe – energia, którą otrzymujemy, gdy elektron przechodzi z poziomu próżni do pasma przewodnictwa (lub do poziomu LUMO)



Materiał donorowy – posiada niską energię jonizacji – łatwo oddaje elektron

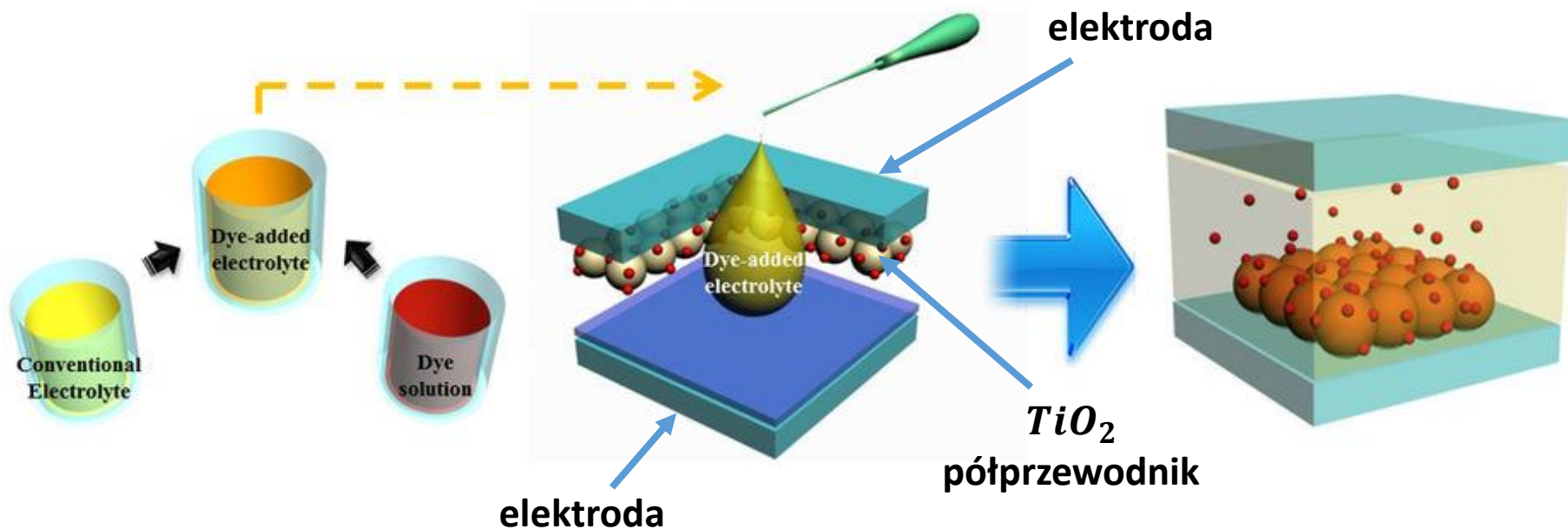
Materiał akceptorowy – posiada wysokie powinowactwo elektronowe – może łatwo przyjąć elektron

Ogniwo organiczne dwuwarstwowe



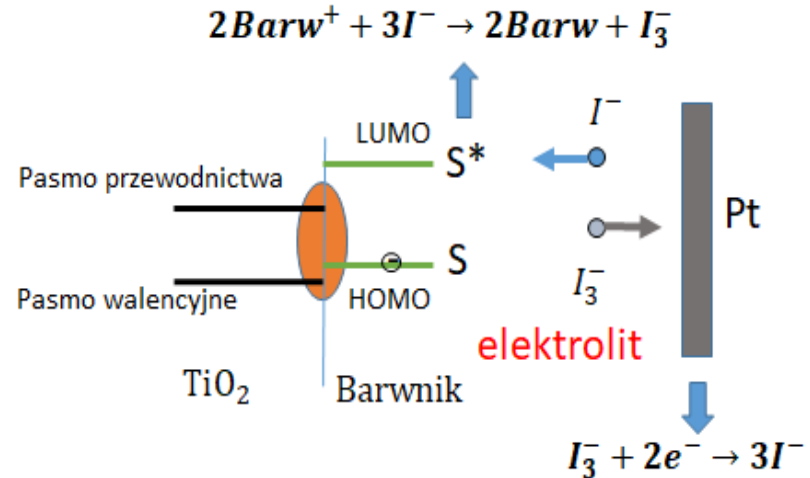
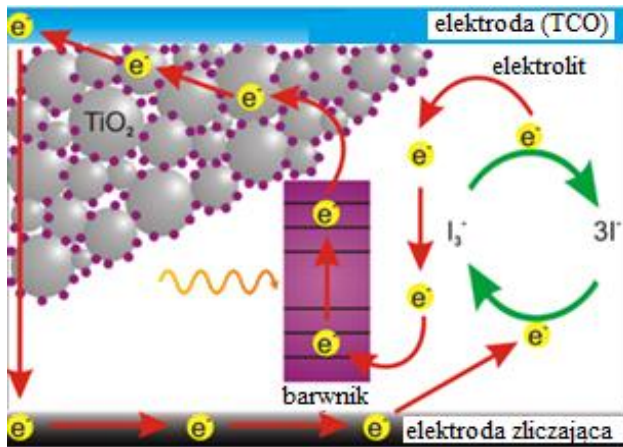
Jeśli półprzewodnik nieorganiczny zostanie oświetlony światłem o energii fotonów większej od przerwy wzbronionej, powstaje para nośników elektron- dziura, które łatwo zostają rozdzielone w polu elektrycznym złącza p-n, ponieważ nośniki mają wystarczająco długą drogę dyfuzji aby dotrzeć do obszaru zubożonego złącza. W materiałach organicznych powstaje para związanych oddziaływaniem Coulomba nośników – ekscyton. Rozdzielenie ładunków jest tu dużo mniej prawdopodobne, bo długość drogi dyfuzji ekscytonu jest rzędu kilku dziesiątek nanometrów. Na interfejsie złącza akceptor-donor, tworzy się pole elektryczne. Jeśli to pole będzie dostatecznie duże, to ekscyton ulegnie rozpadowi na elektron i dziurę. Elektron podąży do obszaru akceptora i do katody a dziura do obszaru donora i do anody.

Ogniwo barwnikowe. Technologia

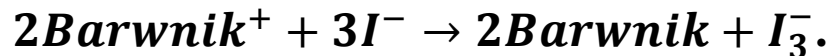


Roztwór TiO_2 jest nakładany na szkło pokryte transparentną elektrodą (TCO) i wygrzewany aby utworzyć pory. Następnie kropla elektrolitu z barwnikiem jest wpuszczana w pory warstwy TiO_2 , elektrolit dyfunduje. Zwykle elektrolitem jest bezwodny rozpuszczalnik z parą redokсовą oraz substancjami wspomagającymi ruchliwość jonów. Najczęściej wykorzystywaną parą redokсовą jest I^-/I_3^- . Barwnik zostaje zaadsorbowany przez nanocząstkę TiO_2 . Na wierzchu nakładana jest platynowa elektroda zliczająca. Barwnik (fotouczulacz) pełni rolę donora a TiO_2 pełni rolę akceptora. Tu donory i akceptory są wymieszane w całej objętości.

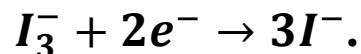
Ogniwo barwnikowe DSSC (ang. Dye-Sensitized Solar Cell).



Jeśli foton zostanie zaabsorbowany przez fotouczulacz, to elektron zostaje wzbudzony ze stanu podstawowego S (HOMO) do stanu wzbudzonego S* (LUMO), który znajduje się powyżej poziomu LUMO TiO₂. W efekcie elektrony są wstrzykiwane do TiO₂ a barwnik zyskuje ładunek dodatni. Elektrony dyfundują do transparentnej elektrody i dalej przez zewnętrzny obwód elektryczny do elektrody zliczającej, która jest w kontakcie elektrycznym z barwnikiem poprzez elektrolit. Następuje reakcja utleniania: trzy ujemnie naładowane jony jodu neutralizują dwie molekuly barwnika i wytwarza się jeden ujemnie naładowany trójjodek:



Trójjodek przemieszcza się do elektrody zliczającej, gdzie ulega redukcji poprzez oddziaływanie z dwoma elektronami do trzech ujemnie naładowanych jonów jodu I⁻ :



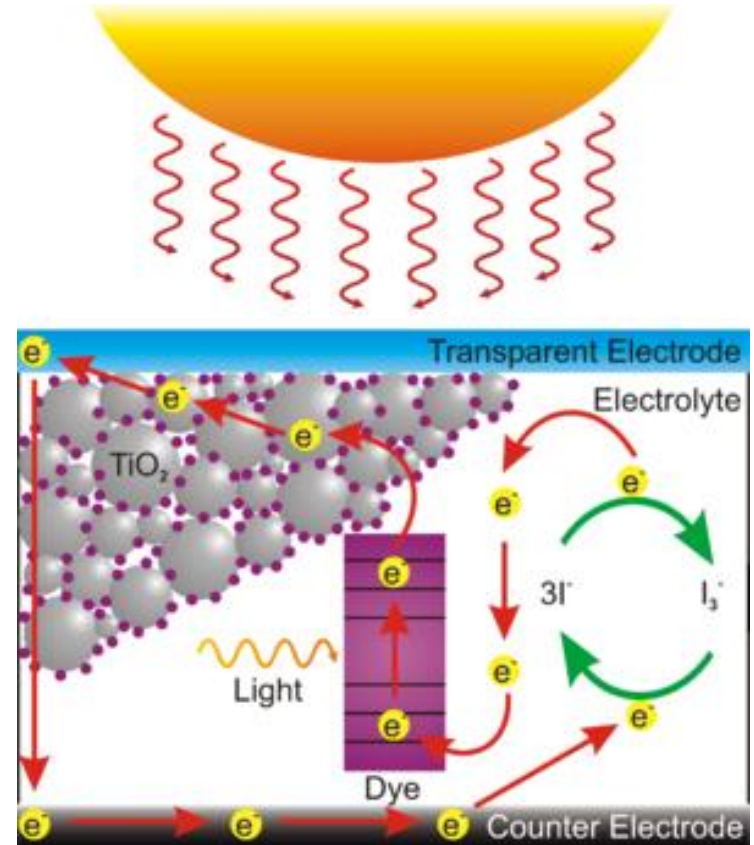
Ogniwo barwnikowe

Zalety

- Tanie odnawialne materiały
- Elastyczne
- Duża powierzchnia
- Niewielka wrażliwość na zmiany temperatury
- Zastosowanie – transparentne okna

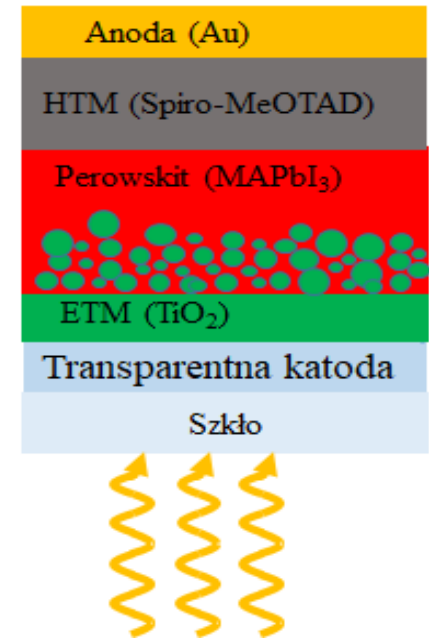
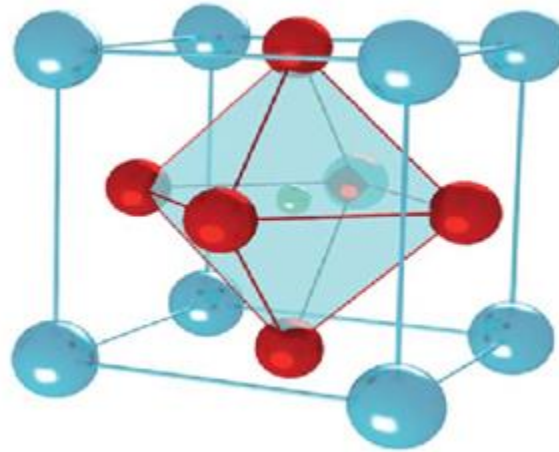
Wady

- Niska wydajność (kilkanaście %)
- Ciekły elektrolit
- Krótki czas życia (5 lat)



Ogniwo perowskitowe

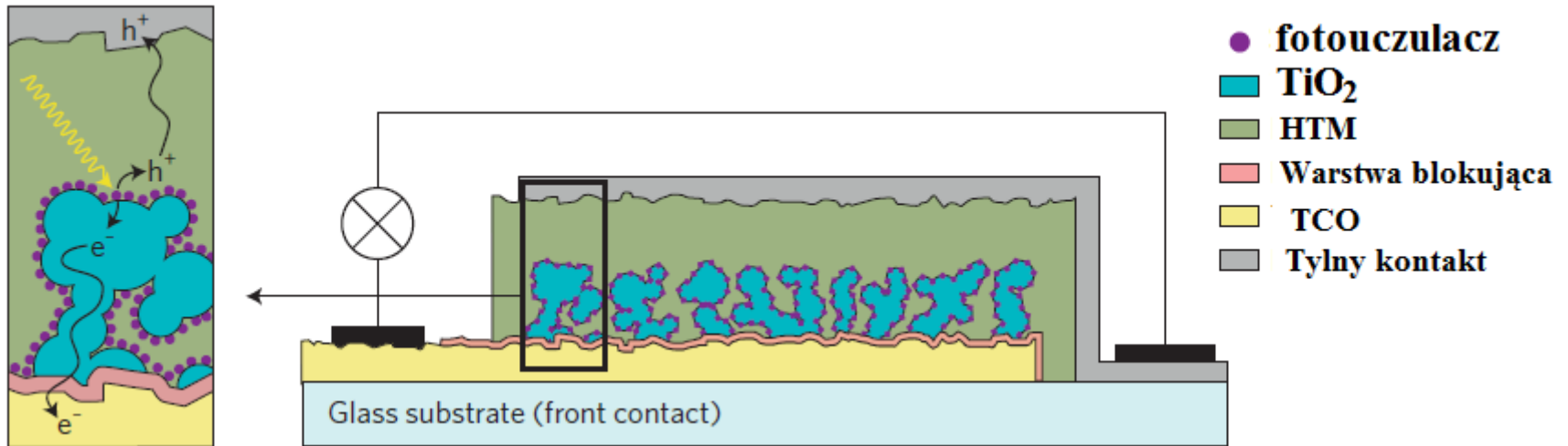
kation  A
anion  X
kation  B



Struktura krystaliczna perowskitu: ABX_3 , gdzie X to anion zaś A oraz B są kationami. W ogniwach fotowoltaicznych, zwykle kation A jest organiczny ($CH_3NH_3^+$), kation B zwykle zawiera Pb. X jest halogenkiem, jest to np. jodek chloru lub bromek chloru.

W ogniwie słonecznym warstwa perowskitu znajduje się pomiędzy dwoma kontaktami – materiałem transportującym dziury i materiałem transportującym elektrony. Absorpcja światła o energii większej od przerwy wzbronionej perowskitu powoduje przejście elektronu do pasma przewodnictwa, kreowana jest równocześnie dziura w pasmie walencyjnym. W ten sposób powstaje ekscyton, ale ponieważ jego energia wiązania jest niewielka (rzędu kilku meV), rozdziela się na swobodny elektron i swobodną dziurę. Nośniki podążają do odpowiednich kontaktów, które je transportują do obwodu zewnętrznego.

Ogniwo perowskitowe

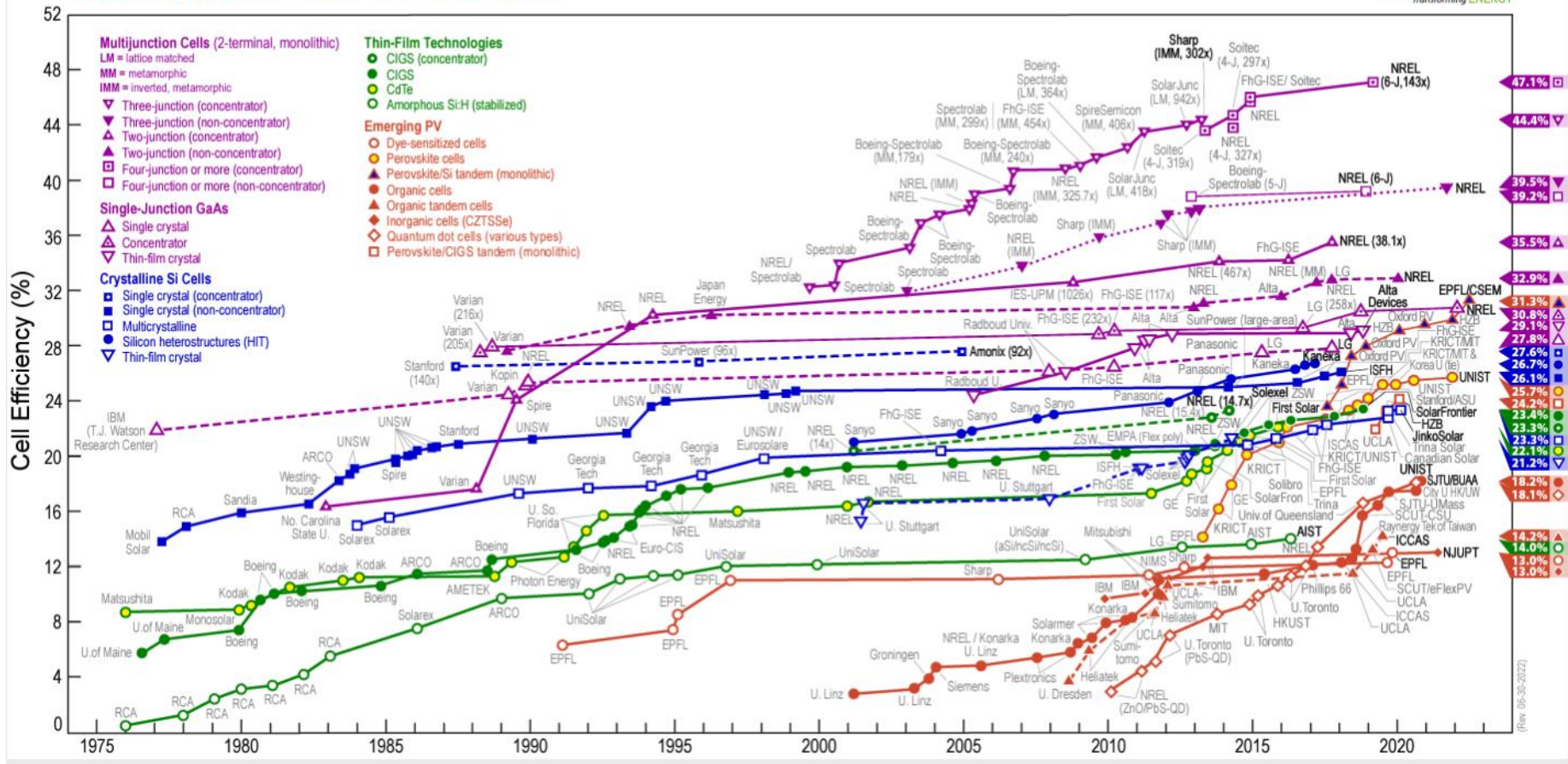


Światło pada na nanocząstki fotouczulacza (perowskit), generuje pary elektron – dziura, które są transportowane odpowiednio przez warstwę TiO_2 i HTM. Warstwa blokująca przepuszcza tylko elektrony.

Polska, Wrocław - Saule Technologies założona przez Olgę Malinkiewicz

Tabela rekordowych wydajności (lab)

Best Research-Cell Efficiencies



(Rev. 05-30-2022)

Multijunction Cells (2-terminal, monolithic)

LM = lattice matched

MM = metamorphic

IMM = inverted, metamorphic

- ▼ Three-junction (concentrator)
- ▼ Three-junction (non-concentrator)
- ▲ Two-junction (concentrator)
- ▲ Two-junction (non-concentrator)
- ◻ Four-junction or more (concentrator)
- ◻ Four-junction or more (non-concentrator)

Single-Junction GaAs

- ▲ Single crystal
- ▲ Concentrator
- ▼ Thin-film crystal

Crystalline Si Cells

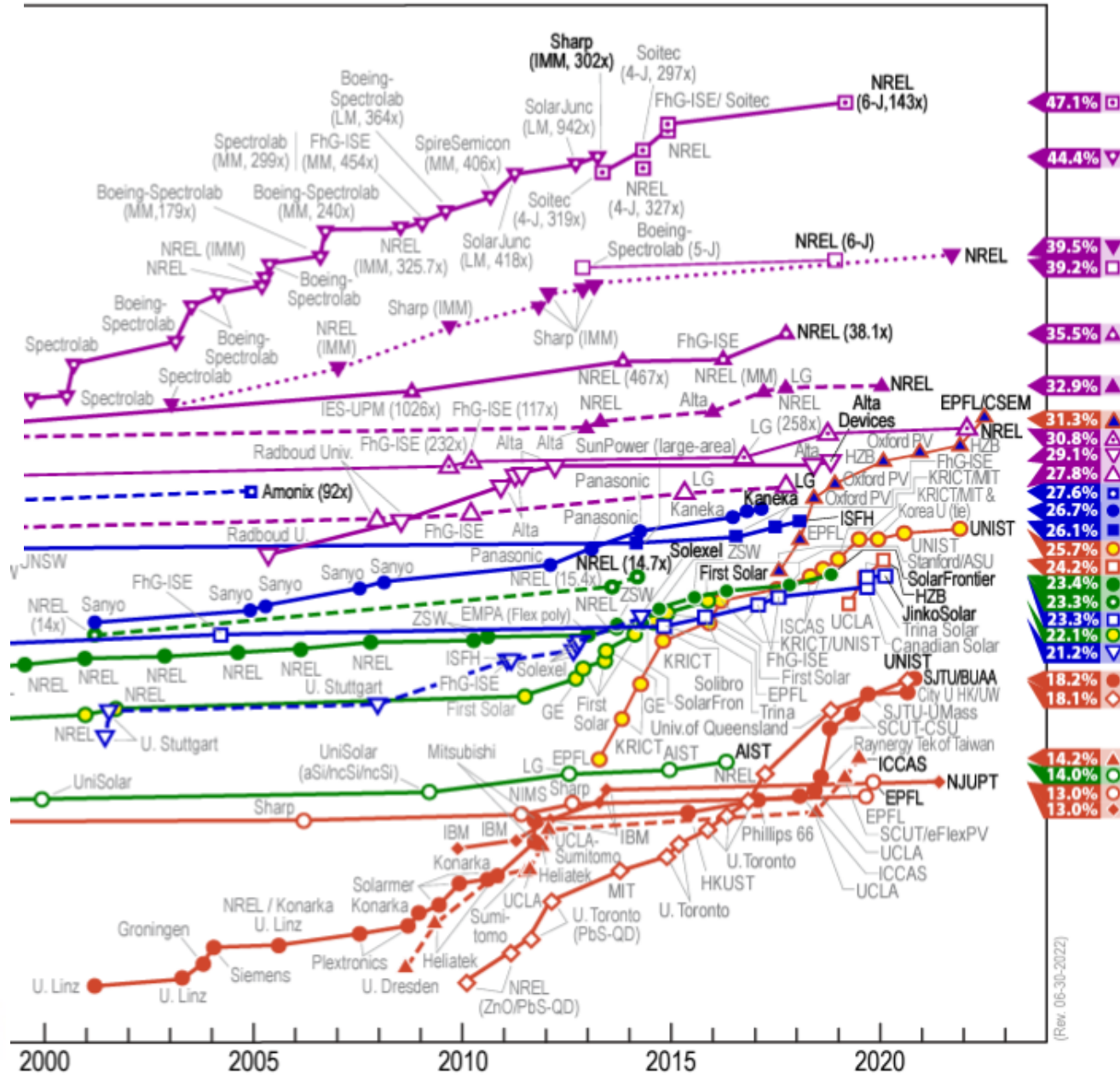
- ◻ Single crystal (concentrator)
- Single crystal (non-concentrator)
- ◻ Multicrystalline
- Silicon heterostructures (HIT)
- ▼ Thin-film crystal

Thin-Film Technologies

- CIGS (concentrator)
- CIGS
- CdTe
- Amorphous Si:H (stabilized)

Emerging PV

- Dye-sensitized cells
- Perovskite cells
- ▲ Perovskite/Si tandem (monolithic)
- Organic cells
- ▲ Organic tandem cells
- ◆ Inorganic cells (CZTSSe)
- ◇ Quantum dot cells (various types)
- ◻ Perovskite/CIGS tandem (monolithic)



Globalny poziom (mln ton/rok) emisji CO₂ w 2021 r.

