

# Uticaj tankih prevlaka na povećanje efikasnosti fotonaponske konverzije

Danijela Vuković<sup>1</sup>, Jovan P. Šetrajčić<sup>2</sup>, Siniša M. Vučenović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Elektrotehnički fakultet, Banja Luka, Republika Srpska

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Vojvodina, Srbija

<sup>3</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, Republika Srpska  
[danijela.vukovic@etf.unibl.org](mailto:danijela.vukovic@etf.unibl.org), [jovan.setrajcic@df.uns.ac.rs](mailto:jovan.setrajcic@df.uns.ac.rs), [sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org](mailto:sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org)

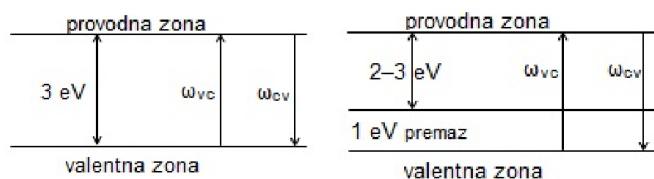
**Sažetak**—U radu je izvedena mikroteorijska analiza dinamike nosilaca naelektrisanja međuzonskih prelaza u poluprovodnoj ćeliji. Na osnovu eksperimentalno dostupnih podataka o veličini energetskog procepa izvršen je proračun efikasnosti solarne ćelije i pokazano je da se uvođenjem adekvatnih ultra-tankih poluprovodnih prevlaka na gornjim površinama, efikasnost sistema (koncentracija nosilaca naelektrisanja) može povećati i do 40%.

**Ključne riječi:** solarna ćelija; optimizacija; ultratanke prevlake.

## I. UVOD

Efikasnost solarnih ćelija zavisi od više faktora [1–3], a jedan od njih je debljina solarne ćelije. U poslednjoj deceniji vrše se istraživanja [4–7] kod kojih je postignuto povećane efikasnosti solarnih konvertora upotrebom tankih prevlaka na gornjoj površi. Na osnovu naših teorijskih analiza (kvantna mehanika, nanoelektronska teorija), trebalo je da utvrdimo koji materijal prevlake je najefikasniji. Posmatran je niz materijala debljine  $L$ , a ekperimentalno dobijena je najveća efikasnost od približno  $\lambda = 12\%$  kod  $\text{TiO}_2$ .

Zabranjena zona kod  $\text{TiO}_2$  između provodne i valentne zone je 3 eV. Verovatnoća prelaza elektrona iz valentne zone u provodnu ( $\omega_{vc}$ ) jednaka je verovatnoći prelaza elektrona iz provodne zone u valentnu ( $\omega_{cv}$ ), pa dolazi do rekombinacije (slika 1 lijevo).



Sl. 1. Rekombinacija elektrona u strukturama bez premaza (lijevo) i sa premazom (desno)

Nakon formiranja premaza na gornjoj površi  $\text{TiO}_2$ , određena je efikasnost od približno  $\lambda = 18\%$  [8–10]. Verovatnoća prelaza  $\omega_{vc}$  manja je od verovatnoće prelaza  $\omega_{cv}$ , tj. rekombinacija je manja i tada je veći broj provodnih elektrona (slika 1 desno).

## II. TEORIJSKA ANALIZA

Da bi se došlo do mehanizma koji dovodi do povećanja efikasnosti, kreiran je teorijski 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, ali tako da ukupna koncentracija elektrona i šupljina ostaje nepromenjena u vremenu (detaljnije u [9]).

Polazna tačka mikroteorijskog pristupa problemu poboljšanja osobina solarnih kolektora jeste analiza međuzonskog elektronskog prelaza u poluprovodničkom materijalu. Ako su  $n_v$  i  $n_c$  koncentracije elektrona u valentnoj i provodnoj zoni, respektivno, onda važi zakon održanja broja elektrona:  $n_v(t) + n_c(t) = n = \text{const.}$ , sa početnim uslovima  $n_v(0) = n$  i  $n_c(0) = 0$  (na početku procesa svi se elektroni nalaze u valentnoj zoni). Pod dejstvom spoljašnjeg elektromagnetnog zračenja dolazi do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu (apsorpcija zračenja). Takođe dolazi i do vraćanja elektrona iz provodne u valentnu zonu (kako emisijom zračenja, tako i neradijacionim prelazima).

Brzine promena koncentracija elektrona u valentnoj i provodnoj zoni date su sistemom diferencijalnih nehomogenih jednačina prvog reda:

$$\dot{n}_v = -\omega_{vc}n_v + \omega_{cv}n_c ; \dot{n}_c = -\omega_{cv}n_c + \omega_{vc}n_v, \quad (1)$$

gde su  $\omega_{vc}$  i  $\omega_{cv}$  verovatnoće (učestanost) prelaza elektrona iz valentne u provodnu, tj. iz provodne u valentnu zonu,  $n$  brojevi prelaza elektrona iz jedne u drugu zonu u jedinici vremena i po jediničnoj koncentraciji. Uvrštavanjem smene  $n_c(t) = n - n_v(t)$ , dobija se nehomogena diferencijalna jednačina po  $n_v$ , a zatim metodom varijacije konstante dolazimo do opšteg rešenja koje zavisi od početnih uslova:

$$n_v(t) = n \frac{\omega_{cv}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}} \left[ 1 + \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv}} e^{-(\omega_{cv} + \omega_{vc})t} \right]. \quad (2)$$

Jednačina (2) predstavlja izraz za vremenski promenljivu koncentraciju elektrona u valentnoj zoni.

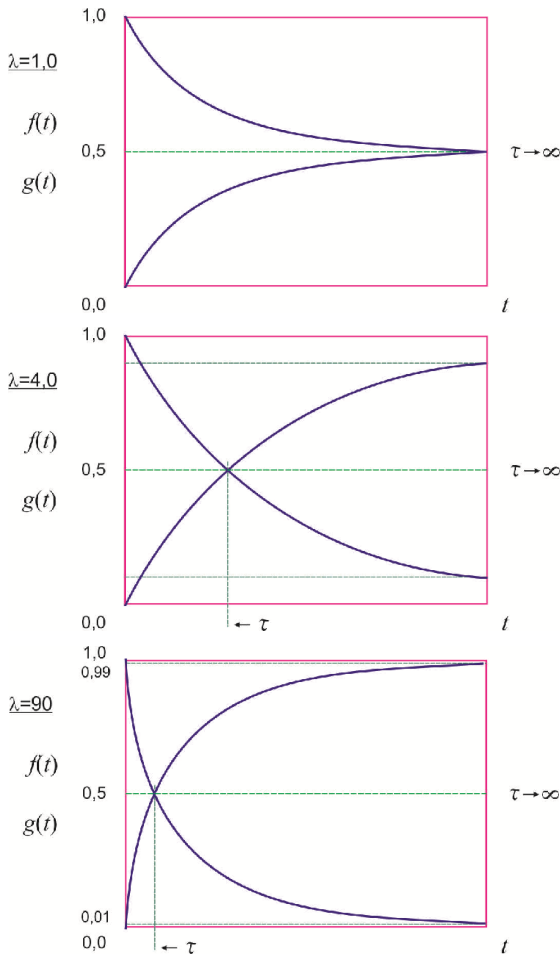
Na osnovu zakona održanja broja elektrona, za vremenski promenljivu koncentraciju elektrona u provodnoj zoni se dobija:

$$n_c(t) = n \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}} \left[ 1 - e^{-(\omega_{cv} + \omega_{vc})t} \right]. \quad (3)$$

Različite vrednosti odnosa verovatnoća prelaza elektrona iz valentne zone u provodnu (i obrnuto)  $\lambda \equiv \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv}} = 1,0; 4,0; 99,0$  prikazane su na slici 2. Krive  $f(t) \equiv n_v(t)/n$  i  $g(t) \equiv n_c(t)/n$  mogu se predstaviti u obliku:

$$f(t) = \frac{1}{1 + \lambda} (1 + \lambda e^{-\Omega t}); \quad g(t) = \frac{\lambda}{1 + \lambda} (1 - e^{-\Omega t}). \quad (4)$$

Konstrukcija grafika na slici 2 je izvršena uzimajući u obzir da je  $\Omega = \omega_{cv} + \omega_{vc} = 10^{-13} \text{ s}^{-1}$ .



Sl. 2. Vremenska promjena funkcija  $f(t)$  i  $g(t)$ .

Posle dovoljno dugog vremena uspostaviće se stanje dinamičke ravnoteže, tj. koncentracije elektrona u valentnoj i provodnoj zoni doći će u saturaciju i postati vremenski nepromenljive:

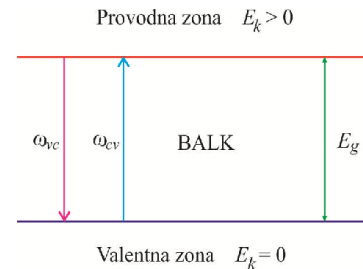
$$n_v(\infty) = n \frac{\omega_{cv}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}}; \quad n_c(\infty) = n \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv} + \omega_{vc}}. \quad (5)$$

Odnos koncentracija u saturaciji jednak je odnosu verovatnoća prelaza iz jedne u drugu zonu:

$$\lambda = \frac{n_c(\infty)}{n_v(\infty)} = \frac{\omega_{vc}}{\omega_{cv}}. \quad (6)$$

Povećanje ovog odnosa znatno doprinosi povećanju efikasnosti solarnog prijemnika. U praksi se to najjednostavnije postiže nanošenjem prevlaka na osnovni materijal kolektora. Izvršena analiza pokazuje da prisustvo tankih prevlaka u stvari menja verovatnoće prelaska elektrona i da u tom fenomenu treba tražiti uzroke povećane koncentracije elektrona u provodnoj zoni.

U osnovnom materijalu solarnog kolektora, koji se sa mikroteorijske tačke gledišta ponaša kao praktično beskonačna („balk“) struktura, verovatnoće prelaza elektrona su prikazane na slici 3.



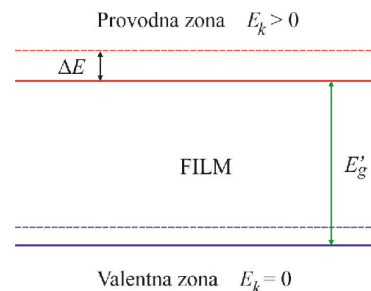
Sl. 3. Energetske zone kod balk strukture

$$\omega_{vc} \sim e^{-\frac{E_g}{\theta}}; \quad \omega_{cv} \sim e^{-\frac{E_g + E_k}{\theta}}. \quad (7)$$

Energija  $E_g$  je širina zabranjene zone,  $E_k$  kinetička energija elektrona u provodnoj zoni (u valentnoj zoni ona je jednaka nuli), dok je  $\theta = kT$  ( $k$  – Bolcmanova konstanta). Odnos koncentracije elektrona eksponencijalno zavisi od  $E_k$ , tj.

$$\lambda_b = e^{E_k / \theta}.$$

Nanošenje tankih prevlaka ima za posledicu pojavu lokalizovanih stanja elektrona na površini kolektora. Lokalizovani energetske nivo javlja se unutar zabranjene zone, kako iznad vrha valentne, tako i ispod dna provodne zone. U oba slučaja dolazi do efektivnog suženja zabranjene energetske zone za elektrone (slika 4).



Sl. 4. Energetske zone kod film strukture – premaza

$$\omega_{vc} \sim e^{-\frac{E'_g}{\theta}}; \omega_{cv} \sim e^{-\frac{E'_g + E_k + \Delta E}{\theta}}. \quad (8)$$

Odnos koncentracija elektrona kod kolektora sa prevlakama je:

$$\lambda_f = e^{\frac{E_k + \Delta E}{\theta}} \equiv \lambda_b e^{\frac{\Delta E}{\theta}}. \quad (9)$$

Lako se uočava da egzistencija lokalizovanog stanja elektrona ( $\Delta E > 0$ ) dovodi do poboljšanja osobina kolektora ( $\lambda_f > \lambda_b$ ). Detaljnije ćemo proučiti i proceniti stepen poboljšanja.

### III. KOMPARACIJA EKSPERIMENTALNIH I TEORIJSKIH REZULTATA

Procena energije može se izvršiti primenom relacije neuređenosti  $\Delta E = \hbar / \Delta t$  na osobine osnovnog materijala kolektora. Kako je  $\Delta t = \Delta x / v$ , gde je  $v$  brzina kretanja elektrona u provodnoj zoni, sledi  $\Delta E = \hbar v / \Delta x$ . Brzina elektrona na dnu provodne zone u odnosu na vrh valentne zone dobija se iz relacije za kinetičku energiju:  $E = m_e v^2 / 2$ , odakle sledi:  $v_{\min} = (2E_g / m_e)^{1/2}$ . Numerički, uzevši u obzir da je  $E_g = 3$  eV (za  $\text{TiO}_2$ ), minimalna vrednost brzine elektrona sa dna provodne zone je:  $v_{\min} = 1,03 \cdot 10^6$  m/s, pošto je  $E_{kin} > E_g$ , odnosno  $E_{kin} = E_g + E_k$ . Nadalje, možemo uzeti  $v = (1,5 - 3) \cdot 10^6$  m/s, jer su to sigurne vrednosti za poluprovodničke kristale.

Neodređenost položaja  $\Delta x$  može se proceniti kao širina filma (tankog premaza) nanesenog na osnovni materijal kolektora ( $\Delta x \approx L$ ), u kojem su lokalizovani površinski elektroni. Tada je:

$$\lambda_f^L = \lambda_b e^{\hbar v / \theta L}, \quad (10)$$

gde se pri sobnim temperaturama uzima  $\theta = 300$  k. U slučaju ultratankog filma (debljine  $x \ll L$ ):

$$\lambda_f^x = \lambda_b e^{\hbar v / \theta x}. \quad (11)$$

Na osnovu ovih izraza sledi:

$$\frac{\lambda_f^x}{\lambda_f^L} = e^{\frac{\hbar v}{\theta} \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{L} \right)}. \quad (12)$$

Prosečni odnos koncentracije elektrona kod kolektora sa debelim prevlakama ( $L = 5$   $\mu\text{m}$ ), koji se u praksi najčešće koriste kreće se oko 12%. Ukoliko je prevlaka ultratanki film ( $x \sim 10^{-7}$  m), osobine kolektorskog sistema znatno se poboljšavaju:

$$\lambda_f^x = \lambda_f^L e^{\hbar v (1-x/L) / \theta}. \quad (13)$$

Znajući podatke za  $\text{TiO}_2$ , pokušali smo da vidimo šta se događa ako prevlake napravimo od elementarnih poluprovodnika (podaci za  $E_g$  preuzeti iz [3]). Rezultati takvog proračuna prikazani su u tabeli I, u zadnjoj koloni.

TABELA I. ELEMENTARNI POLUPROVODNICI

Poluprovodnik	Fizičke karakteristike		
	$E_g$ [eV]	$v_{\min}$ [ $10^6$ m/s]	$\lambda_x$ [%]
C	5,60	1,403	17,008
S	2,65	0,965	15,254
Se	2,00	0,839	14,781
P	1,50	0,726	14,374
J	1,25	0,663	14,150
As	1,20	0,650	14,103
B	1,16	0,639	14,064
Si	1,12	0,628	14,026
Ge	0,67	0,485	13,539
Te	0,32	0,335	13,043
Sb	0,13	0,214	12,655

Zatim su analizirani slučajevi kada su prevlake napravljene od dvojnih poluprovodničkih jedinjenja (III-V; II-VI; IV-IV; IV-VI; III-VI; grupa periodnog sistema elemenata).

TABELA II. POLUPROVODNA JEDINJENJA

Poluprovodnik	Fizičke karakteristike		
	$E_g$ [eV]	$v_{\min}$ [ $10^6$ m/s]	$\lambda_x$ [%]
$\text{SnO}_2$	3,97	1,181	16,096
$\text{GeS}_2$	3,42	1,097	15,760
$\text{TiO}_2$	3,00	1,027	15,490
$\text{GeSe}_2$	2,36	0,911	15,049
$\text{SnS}_2$	2,07	0,853	14,834
$\text{SnSe}_2$	0,97	0,584	13,875
$\text{FeSe}_2$	0,95	0,578	13,854
$\text{FeS}_2$	0,90	0,563	13,801
$\text{FeTe}_2$	0,46	0,402	13,261
$\text{CoSb}_2$	0,20	0,265	12,818
$\text{PtSb}_2$	0,08	0,168	12,511
$\text{Bi}_2\text{O}_3$	3,20	1,061	15,620
$\text{As}_2\text{S}_3$	2,50	0,938	15,149
$\text{As}_2\text{Se}_3$	2,80	0,796	14,624
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	1,72	0,778	14,559
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	1,30	0,676	14,196
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	1,20	0,65	14,103
$\text{As}_2\text{Te}_3$	1,00	0,593	13,906
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	0,35	0,351	13,093
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	0,30	0,325	13,009
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	0,16	0,237	12,729
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,60	0,75	14,459

Odnos koncentracija elektrona za razne kolektorske materijale sa ultratankim (nanometarskim) prevlakama je prikazan u tabeli III. Kolektorski sistem sa BN prevlakama je najefikasniji i da je do 42% bolji od najboljih dosadašnjih konstruisanih sistema.

Za  $\text{TiO}_2$  dobije se  $\lambda_x \sim 18\%$ , što bi značilo da je materijal sa nanetim ultratankim premazom 50% efikasniji od materijala bez premaza.

**TABELA III. KARAKTERISTIČNI PARAMETRI ZA NEKE KOLEKTORSKE MATERIJALE**

Materijal	Fizičke karakteristike		
	$E_g$ [eV]	$v_{min}$ [ $10^6$ m/s]	$\lambda_x$ [%]
Si	1,12	0,628	14,026
Ge	0,67	0,485	13,539
GaAs	1,43	0,709	14,313
InP	1,42	0,707	14,304
BN	6,00	1,452	17,217
GaP	2,26	0,891	14,976
ZnS	3,74	1,147	15,957

#### IV. ZAKLJUČAK

U radu je (uz korišćenje eksperimentalnih podataka) prikazana teorijska analiza mogućnosti za povećanje efikasnosti sunčevih konvertora pomoću ultratankih prevlaka, načinjenih od različitih hemijskih elemenata, kao i jedinjenja. Ultratanke prevlake od različitih materijala su nanotehnološkim postupcima nanošeni na istu osnovu (vidi se da je za osnovu sunčevog konvertora korišćen materijal od  $TiO_2$ ).

Povećanje efikasnosti fotonaponskog dela konvertora postiže se stvaranjem poluprovodničkih prevlaka na gornjoj površi konvertora. Pokazano je da je odnos koncentracija elektrona u saturaciji jednak odnosu verovatnoća prelaza iz jedne u drugu energetsku zonu. Povećanje tog odnosa znatno doprinosi povećanju efikasnosti solarnog prijemnika. U praksi se to najjednostavnije postiže nanošenjem premaza na osnovni materijal kolektora.

Izvršena analiza pokazuje da prisustvo tankih prevlaka menja verovatnoće prelaska elektrona i da u tom fenomenu treba tražiti uzroke povećane koncentracije elektrona u provodnoj zoni. Odnos koncentracija elektrona kod kolektora sa prevlakama zavisao je od elektronskih karakteristika prevlaka i egzistencija lokalizovanog stanja elektrona dovodi do značajnog poboljšanja osobina kolektora.

Eksperimentalni podaci ukazuju da je prosečni odnos koncentracije elektrona kod kolektora sa debelim prevlakama  $L = 5 \mu m$ , koje se u praksi najčešće koriste, oko 12%. Ukoliko je prevlaka neki od nabrojanih ultratankih filmova ( $x \sim 10^{-7} m$ ), pokazano je da se osobine kolektorskog sistema znatno poboljšavaju.

Ako se koriste elementarni poluprovodnici (npr. dijamant), solarna (fotonaponska) efikasnost iznosi oko 17%; za dvojnopoluprovodnička jedinjenja (npr. BN, III–V grupa periodnog sistema elemenata) – 17,217%; za poluprovodnička jedinjenja (npr. ZnS, II–VI grupa periodnog sistema elemenata) – 15,957%; za dvojnopoluprovodnička jedinjenja (npr.  $\alpha$  – Si C, IV–IV i IV–VI grupa periodnog sistema elemenata) – 15,49%; za dvojnopoluprovodnička jedinjenja (npr. GaS, III–VI grupa periodnog sistema elemenata) – 15,149%; za poluprovodnička jedinjenja od tri i više komponenata (npr.  $SnO_2$ ) – 16,096%. U proseku, na taj način se povećava efikasnost od 29,08% (za  $\alpha$  – SiC je od 15,49% do 43,475%, a za BN je 17,217%).

Na osnovu provedene analize možemo zaključiti da efikasnost svakog sistema (sa koncentracijom električne

barijere), može biti povećana za više od 44%, ako ima nanosen ultratanki poluprovodnički sloj na gornjoj površi. Za  $TiO_2$  dobije se skoro 18%, što bi značilo da je materijal sa nanetim ultratankim prevlakama 50% efikasniji nego materijal bez prevlaka.

#### ZAHVALNICA

Rezultati izneti u ovom radu deo su istraživanja koja su finansijski podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (ON-171039, TR-34019), Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske (broj 19/6-020/961-16/15), kao i Sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost APV (142-451-2469/2017-01/02).

#### LITERATURA

- [1] J. P. Šetrajčić, D. Lj. Mirjanić, V. M. Zorić, S. K. Jaćimovski, Increase efficiency of photovoltage converters using ultrathin coatings, *Contemporary materials* 17, 2012, pp. 537-556
- [2] T. Pavlović, *Fizika i tehnika solarne energetike*, Građevinska knjiga, Beograd 2007.
- [3] D. Raković, *Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala*, ETF, Beograd 1995.
- [4] J. Radosavljević, T. Pavlović, M. Lambić, *Solarna energetika i održivi razvoj*, Građevinska knjiga, Beograd 2010.
- [5] V. M. Zorić, J. Zorić, Uloga gornje površine solarne ćelije pri apsorpciji solarnih radijacija, *DIT* 12–13, 1999, pp. 56–63.
- [6] V. M. Zorić, J. Zorić, M. Lambić, S. M. Stojković, J. P. Šetrajčić, Dizajn i tanki premazi gornje površine solarnih fotonaponskih ćelija, *Zbornik radova 3. DEMI*, 2000, pp.127–130.
- [7] Z. B. Todorović, *Fotonaponski solarni električni sistemi*, KIZ Centar, Beograd 1989.
- [8] K. Sen et.al., Collection efficiency in amorphous silicon solar cells, *Solid-State Electronics* 29, 1986, pp.585.
- [9] D. Lj. Mirjanić, V. D. Sajfert, V. M. Zoric, J. P. Šetrajčić, Energy analysis of the ultra thin coats of solar cells, *Proceedings UNITECH'03* 1, 2003, pp.39–42.
- [10] J.P.Šetrajčić, V.M.Zorić i S.K.Jaćimovski, Povećanje efikasnosti solarnih konvertora upotrebom različitih ultratankih prevlaka, *Zbornik radova Infoteh* 12, 2013, pp.209-212.

#### ABSTRACT

Microtheoretical analysis of charge carriers dynamics of the interzone transitions in semiconducting cell was carried out. Based on the experimental data for values of energy gaps, calculations of solar cells efficiency were done and it has been shown that efficiency of systems (the charge carriers concentration) can be improve till to 40 % introducing of adequate ultrathin semiconductive coats of their top surface.

#### EFFICIENCY INCREASE OF PHOTOVOLTAGE CONVERTORS USING ULTRATHIN COATINGS

Danijela Vuković, Jovan P.Šetrajčić, Siniša M.Vučenović