

Метод оптимизации параметров гетеропереходных фотоэлектрических преобразователей на основе кристаллического кремния

© А.В. Саченко⁺, Ю.В. Крюченко⁺, В.П. Костылев⁺, И.О. Соколовский⁺, А.С. Абрамов^{*},
А.В. Бобыль[‡], И.Е. Панайотти[‡], Е.И. Теруков^{*‡}

⁺ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

^{*} Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия

[‡] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sach@isp.kiev.ua

(Получена 27 мая 2015 г. Принята к печати 9 июня 2015 г.)

Предложен подход к расчету оптимальных параметров гетеропереходных солнечных элементов на основе кремния, ключевой особенностью которых является низкая скорость рекомбинационных процессов по сравнению с прямозонными полупроводниками. Показано, что при сравнительно небольших концентрациях основных носителей заряда ($N_d \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) концентрация избыточных носителей заряда может быть сравнимой или большей N_d . В этом случае величина кпд η не зависит от N_d . При более высоких значениях N_d зависимость $\eta(N_d)$ определяют две противоборствующие тенденции. Одна из них способствует росту величины η с увеличением N_d , а другая, связанная с рекомбинацией Оже, ведет к уменьшению η . В работе определено оптимальное значение $N_d \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при котором величина η такого элемента максимальна. Показано, что максимальная величина η на 1.5–2% превышает значение η при 10^{15} см^{-3} .

1. Введение

Улучшение эксплуатационных характеристик фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) является актуальной задачей солнечной энергетики. Эффективность современных гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементов — НИТ-элементов (heterojunction with intrinsic thin-layer solar cells), изготовленных на основе монокристаллического кремния, значительно превышает 20%. Так, в [1] сообщается о создании НИТ-элементов с кпд, равным 25.6% в условиях АМ1.5. Однако согласно оценкам, сделанным в [2], максимальное теоретическое значение эффективности кремниевых фотопреобразователей при отсутствии концентрации солнечного света составляет $\sim 30\%$. Для достижения предельного кпд, очевидно, необходимо интенсифицировать исследования, направленные на оптимизацию параметров полупроводниковых структур ФЭП.

В [3,4] был предложен новый подход к моделированию процессов в НИТ-элементах. Согласно развитой в [3] теории, расчет параметров легирования и прогноз целевых характеристик солнечного элемента (СЭ) может быть выполнен с использованием экспериментальных значений токов короткого замыкания J_{SC} . В настоящей работе указанный метод применяется для оптимизации параметров полупроводниковой структуры НИТ-элемента с монокристаллической кремниевой подложкой n -типа проводимости.

2. Методика расчета ключевых характеристик фотоэлектрического преобразователя на основе монокристаллического кремния

Используемый теоретический анализ предназначен для описания механизмов фотоэлектрического преобразования энергии в современных высокоэффективных гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементах. Их изготавливают из качественного монокристаллического кремния c -Si с характерными временами жизни избыточных носителей заряда $\gtrsim 1$ мс. Типичные толщины кремниевой подложки d в НИТ-элементах, как правило, не превышают 200 мкм и, следовательно, в них практически всегда выполняется неравенство $L \gg d$, где L — длина диффузии. В силу достаточно низкой скорости рекомбинационных процессов в кремнии (в отличие от арсенида галлия и других прямозонных полупроводников) концентрация избыточных электронно-дырочных пар может быть сравнима с концентрацией легирующей примеси или даже значительно превышать ее. Тогда, согласно [3,5], напряжение холостого хода V_{OC} в случае базы n -типа проводимости можно найти как

$$V_{OC} \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\Delta p N_d}{n_i^2(T)} \right) + \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{\Delta p}{N_d} \right), \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура СЭ, q — элементарный заряд, Δp — избыточная концентрация электронно-дырочных пар в базе, N_d — кон-

центрация легирующей примеси, $n_i(T)$ — концентрация собственных носителей заряда в кремнии.

Использование уравнения баланса генерационно-рекомбинационных процессов [3] позволяет найти величину избыточной концентрации электронно-дырочных пар Δp :

$$J_{SC}/q = \left[\frac{d}{\tau_b} + S \right] \Delta p, \tag{2}$$

где J_{SC} — плотность тока короткого замыкания,

$$\tau_b = \left[\tau_{SR}^{-1} + A(N_d + \Delta p) + \tau_{Auger}^{-1} \right]^{-1}$$

— результирующее объемное время жизни носителей заряда, τ_{SR} — время жизни носителей заряда при рекомбинации Шокли–Рида–Холла, $A \approx 6 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ [6] — коэффициент излучательной рекомбинации в кремнии, τ_{Auger} — время жизни носителей заряда при оже-рекомбинации,

$$\tau_{Auger}^{-1} = C_p(N_d + \Delta p)\Delta p + C_n(N_d + \Delta p)^2, \tag{3}$$

$C_n = [2.8 \cdot 10^{-31} + 2.5 \cdot 10^{-22}/(N_d + \Delta p)^{0.5}] \text{ см}^6/\text{с}$, $C_p^* = 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [7,8], $S = S_0 + S_d$ — сумма скоростей поверхностной рекомбинации на фронтальной (S_0) и тыльной (S_d) поверхностях.

Выражение (1) представляет собой квадратное уравнение относительно Δp . Его решением является

$$\Delta p = -\frac{N_d}{2} + \sqrt{\frac{N_d^2}{4} + n_i^2 \exp\left(\frac{qV_{OC}}{kT}\right)}. \tag{4}$$

Если в (4) заменить V_{OC} на величину прямого смещения V , то можно получить зависимость $\Delta p(V)$:

$$\Delta p(V) = -\frac{N_d}{2} + \sqrt{\frac{N_d^2}{4} + n_i^2 \exp\left(\frac{qV}{kT}\right)}. \tag{5}$$

При $V < V_{OC}$ плотность тока в НИТ-элементе, очевидно, равна

$$J(V) = J_{SC} - J_{rec}(V), \tag{6}$$

где

$$J_{rec}(V) = q \left(\frac{d}{\tau_b} + S \right) \Delta p(V). \tag{7}$$

Уравнение (6) представляет собой аналитическое выражение для вольт-амперной характеристики СЭ, которое учитывает сложную зависимость результирующего времени жизни носителей заряда τ_b от их неравновесной концентрации $N_d + \Delta p(V)$.

При выполнении условия максимального отбора мощности $d[VJ(V)]/dV = 0$ можно найти значения напряжения V_m и плотности тока J_m , необходимые для вычисления эффективности фотоэлектрического преобразования η кремниевого СЭ единичной площади с учетом последовательного сопротивления R_s :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_S} \left(1 - \frac{J_m R_s}{V_m} \right), \tag{8}$$

где $P_S = 0.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$ — плотность мощности падающего солнечного излучения в условиях AM1.5.

Отметим, что выражение (8) для η справедливо и в случае СЭ произвольной площади A_{SC} , если сделать замену $J_m \rightarrow J_m A_{SC}$.

3. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными

С целью подтверждения правомерности теоретических рассуждений, изложенных в разд. 2, было проведено моделирование характеристик экспериментальных образцов НИТ-элементов. Изображенная на рис. 1 полупроводниковая структура содержит изготовленную методом Чохральского монокристаллическую подложку *c*-Si *n*-типа проводимости ориентации (001). На ее фронтальной стороне последовательно расположены слои аморфного карбида кремния *a*-SiC, аморфного кремния *a*-Si, аморфного кремния *p*-типа проводимости *p*-*a*-Si, проводящего прозрачного оксида ИТО, а также токо-съемная серебряная сетка. С тыльной стороны нанесены слои аморфного карбида кремния *a*-SiC, аморфного кремния *a*-Si, аморфного кремния *n*-типа проводимости *n*-*a*-Si, проводящего прозрачного оксида ИТО и серебра. Буферные пленки *a*-SiC и *a*-Si, полученные методом плазмохимического осаждения, обеспечивают пассивацию поверхностных состояний и эффективное снижение скорости рекомбинационных потерь S .

Для улучшения условий прохождения падающего излучения в объем полупроводника на обеих поверхностях подложки были созданы микротекстуры в виде случайным образом расположенных вертикальных пирамид с характерными размерами в несколько мкм. За счет многократного отражения света от наклонных граней пирамид усиливается поглощение падающего излучения в полупроводнике. Поэтому текстурирование поверхностей позволяет уменьшить коэффициент отражения при нормальном падении света до значений $< 10\%$ [9].

Монокристаллическая подложка НИТ-элемента имеет следующие параметры: концентрация доноров

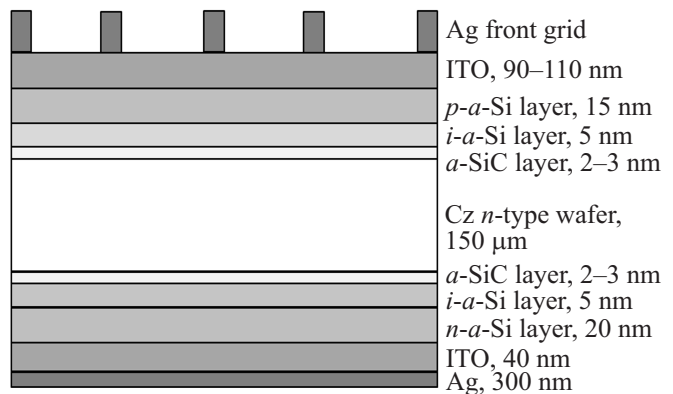


Рис. 1. Схематическое изображение НИТ-элемента.

$N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, толщина $d \approx 150 \text{ мкм}$, время жизни носителей заряда $\tau_{SR} \approx 1.5 \text{ мс}$. Площадь СЭ равна 243.4 см^2 .

В ходе измерений в условиях AM1.5 были получены следующие экспериментальные результаты для основных характеристик СЭ: $J_{SC} = 36 \text{ мА/см}^2$, $V_{OC} = 0.721 \text{ В}$, $\eta = 20.4\%$. Они практически совпадают с величинами, рассчитанными по формулам из разд. 2, если суммарная скорость поверхностной рекомбинации и последовательное сопротивление имеют следующие значения: $S = 12 \text{ см/с}$ и $R_s = 10^{-3} \text{ Ом}$.

Расчетные характеристики хорошо согласуются и с экспериментальными данными из работы [10], где описаны НПТ-элементы со сниженной до 1 см/с скоростью рекомбинационных потерь на поверхностях подложки, если использовать следующие значения параметров монокристаллической подложки, приведенные в [10]: $N_d \approx 9.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $d \approx 98 \text{ мкм}$, $\tau_{SR} \approx 0.87 \text{ мс}$.

Отметим очень низкие значения суммарной скорости поверхностной рекомбинации ($\lesssim 10 \text{ см/с}$), получаемые в НПТ-элементах. Они в несколько раз меньше, чем величины, реализуемые в структурах Si-SiO₂ с термической двуокисью кремния. Такие низкие значения S , по-видимому, связаны с пассивирующим действием атомарного водорода. Подтверждением этому служит работа [11], в которой при обработке поверхности кремния в травителе, содержащем атомарный водород, получена рекордно низкая величина S , равная 0.25 см/с .

4. Оптимизация параметров полупроводниковой структуры НПТ-элемента

Метод расчета напряжения холостого хода и КПД, изложенный в разд. 2, позволяет оптимизировать параметры кремниевой подложки НПТ-элемента. Моделирование проводилось с использованием экспериментальных значений J_{SC} при различных заданных значениях τ_{SR} , S , d и N_d . С одной стороны, улучшение показателей работы СЭ требует эффективного снижения всех видов рекомбинационных потерь. С другой стороны, как видно из уравнения (1), величина напряжения разомкнутой цепи V_{OC} , а следовательно, и КПД зависят от величины N_d , возрастая с ее увеличением. Однако по мере роста N_d квадратично растет скорость оже-рекомбинации d/τ_{Auger} . Поэтому оптимум КПД находится из компромисса между двумя противоположными тенденциями, названными выше. Для практических целей важно провести анализ ключевых характеристик НПТ-элементов в зависимости от уровня легирования кремниевой подложки N_d .

На рис. 2 приведены теоретические зависимости напряжения холостого хода V_{OC} от уровня легирования базы N_d при $R_s = 10^{-3} \text{ Ом}$. Таблица содержит значения τ_{SR} , S , d и J_{SC} , использованные в расчетах. Номера кривых соответствуют номерам строк в таблице. В соответствии с реальными характеристиками СЭ теоретически рассчитанное напряжение холостого хода возрастет по

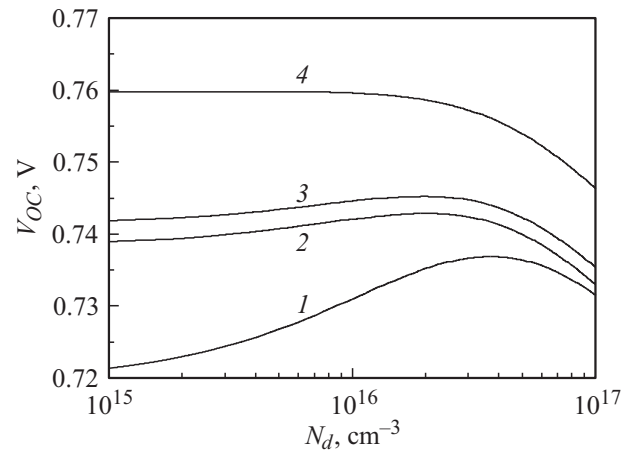


Рис. 2. Зависимости напряжения холостого хода от уровня легирования базы. Нумерация кривых соответствует таблице.

мере снижения рекомбинационных потерь и увеличения тока короткого замыкания. Кривые 1, 2, 3 имеют максимум, который особенно ярко выражен при $S = 12 \text{ см/с}$ и $J_{CS} = 36 \text{ мА/см}^2$. Спад V_{OC} при $N_d \gtrsim 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ кривой 1 и $\gtrsim 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ кривых 2, 3 связан с доминированием процессов оже-рекомбинации при больших концентрациях основных носителей заряда. Кривая 3, рассчитанная при $S = 1 \text{ см/с}$ и $J_{CS} = 39.5 \text{ мА/см}^2$, соответствует характеристикам структуры СЭ из работы [10]. При увеличении τ_{SR} в 3 раза и уменьшении толщины базы в 1.5 раза (кривая 4) напряжение холостого хода практически не зависит от уровня легирования базы вплоть до значений $N_d \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а затем уменьшается. Согласно [3], такой результат вызван высокими концентрациями избыточных носителей заряда в базе, когда $\Delta p \gg N_d$. Оценки показывают, что в этом случае при $N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ величина Δp достигает $1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3 приведены зависимости $V_m(N_d)$ ($R_s = 10^{-3} \text{ Ом}$). Как и при расчете зависимостей, приведенных на рис. 2, здесь были использованы значения τ_{SR} , S , d и J_{SC} , указанные в таблице, и аналогичная нумерация кривых. На всех кривых наблюдается ярко выраженный максимум, поскольку в режиме максимального отбора мощности $\Delta p(V_m) < \Delta p(V_{OC})$ и, согласно [3], выполняется условие $\Delta p < N_d$ во всем диапазоне рассмотренных уровней легирования.

Результаты расчета эффективности фотоэлектрического преобразования по формуле (8) показаны на рис. 4. Значения параметров базы и нумерация кри-

Расчетные параметры

Параметр →	$d, \text{ мкм}$	$\tau_{SR}, \text{ мс}$	$S, \text{ см/с}$	$J_{CS}, \text{ мА/см}^2$
1	150	1.5	12	36
2	150	1.5	1	36
3	150	1.5	1	39.5
4	100	3	1	39.5

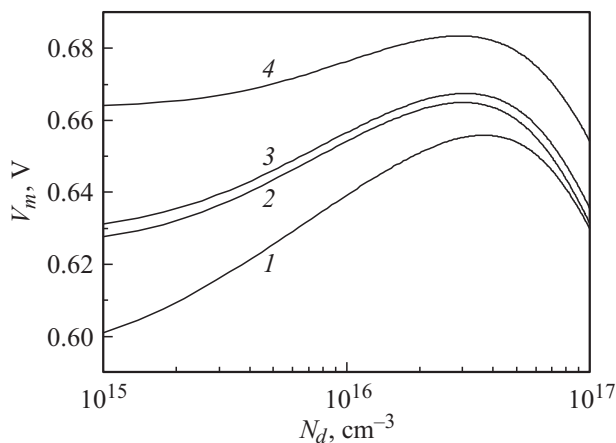


Рис. 3. Зависимости напряжения в режиме максимальной отбираемой мощности от уровня легирования базы. Нумерация кривых соответствует таблице.

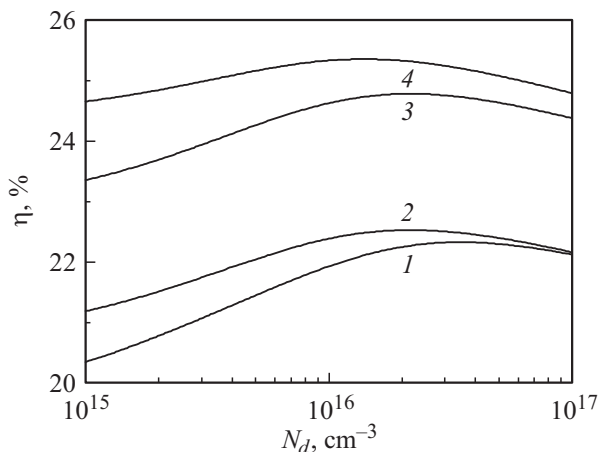


Рис. 4. Зависимости эффективности фотоэлектрического преобразования НТТ-элемента от уровня легирования базы. Нумерация кривых соответствует таблице.

вых, как и на предыдущих рисунках, соответствуют таблице. $R_s = 10^{-3}$ Ом. Анализ показывает, что за счет выбора оптимального уровня легирования базы $N_d \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ КПД возрастает на величину 1.5–2% по сравнению со значениями при $N_d \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Более того, это повышение может компенсировать влияние рекомбинационных потерь. Так, при $S = 12 \text{ см/с}$ и $N_d = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (кривая 1) эффективность фотоэлектрического преобразования η оказывается примерно на один процент выше, чем при $S = 1 \text{ см/с}$ и $N_d = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (кривая 2).

В общем случае существует связь между плотностью тока короткого замыкания и толщиной базы. Однако, поскольку в исследуемых полупроводниковых структурах $L \gg d$, величина J_{SC} с точностью до 1% [3] не зависит от d , поэтому в расчетах J_{SC} и d использовались как независимые параметры.

5. Заключение

Предложен метод оптимизации параметров НТТ-элементов, изготовленных на основе $n\text{-c-Si}$. Теоретические результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Доказано, что основным резервом повышения КПД, помимо снижения рекомбинационных потерь, является подбор оптимальной концентрации донорной примеси в кремниевой подложке. В рассмотренном диапазоне уровней легирования подложки эффективность фотоэлектрического преобразования СЭ изменяется в пределах нескольких процентов и принимает максимальные значения при $N_d \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки, Соглашение 14.607.21.0075 (ид. RFMEFI60714X0075).

Список литературы

- [1] K. Masuko, M. Shigematsu, T. Hashiguchi et al. IEEE J. Photovolt., **4** (6), 1433 (2014)
- [2] W. Shockley, H.J. Queisser. J. Appl. Phys., **32**, 510 (1961).
- [3] А.В. Саченко, А.И. Шкретий, Р.М. Коркишко, В.П. Костылев, Н.Р. Кулиш, И.О. Соколовский. ФТП, **49** (2), 271 (2015).
- [4] А.В. Саченко, Ю.В. Крюченко, А.В. Бобиль, В.П. Костылев, Е.И. Теруков, Д.А. Богданов, И.Е. Панайотти, И.О. Соколовский, Д.Л. Орехов. Письма ЖТФ, **41** (10), 42 (2015).
- [5] A.P. Gorban, A.V. Sachenko, V.P. Kostilyov, N.A. Prima. Semicond. Phys.: Quant. Electron. Optoelectron., **3** (3), 322 (2000).
- [6] А.В. Саченко, А.П. Горбань, В.Е. Костылев, И.О. Соколовский. ФТП, **40** (8), 909 (2006).
- [7] A. Hangleiter, R. Häcke. Phys. Rev. Lett., **65** (2), 215 (1990).
- [8] А.В. Саченко, А.П. Горбань, В.Е. Костылев, И.О. Соколовский. ФТП, **41** (3), 291 (2007).
- [9] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Yu. Lozovik. J. Opt. Soc. Am. A, **28** (5), 770 (2011).
- [10] A. Jano, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, T. Nishiwaki, K. Fujita, M. Taguchi, E. Maruyama. 28th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. and Exhibition (Paris, 2013) v. 1, p. 1846.
- [11] E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Cheng, T.B. Bright. Phys. Rev. Lett., **57** (2), 249 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

The method for optimizing parameters of heterojunction photovoltaic cells based on crystalline silicon

A.V. Sachenko⁺, Yu.V. Kryuchenko⁺, V.P. Kostylyov⁺,
I.O. Sokolovskyi⁺, A.S. Abramov*, A.V. Boby[‡],
I.E. Panaiotti[‡], E.I. Terukov*[‡]

⁺ V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
National Academy of Sciences of Ukraine,
03028 Kiev, Ukraine

* TFTC Ioffe R&D Center,
194021 St. Petersburg, Russia

[‡] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The approach to the calculation of the optimal parameters of heterojunction solar cells based on silicon, a key feature of which is the low rate of recombination processes in comparison with the direct-gap semiconductors, is proposed. It is shown that at relatively low concentrations of the major charge carriers, $N_d \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, concentration of excess carriers may be comparable to or greater than N_d . In this case the efficiency η does not depend on N_d . At higher values of N_d the dependence $\eta(N_d)$ is determined by two opposite trends. One of them contributes to growth of η with N_d increasing, and the other associated with Auger recombination leads to reduction of η . The paper defined the optimal value $N_d \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ at which η of such element is maximum. It was shown that the maximum value is 1.5–2% higher than the value of η at 10^{15} cm^{-3} .