

Темновые вольт-амперные характеристики трехпереходных солнечных элементов: связь с эффективностью и влияние пассивирующих обработок

© Н.М. Лебедева, А.А. Усикова, В.В. Евстропов, М.В. Лебедев, В.П. Улин, В.М. Лантратов, В.М. Андреев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
email: lenatalit@gmail.com

(Поступило в Редакцию 16 октября 2013 г.)

Исследована корреляция между главным параметром солнечного элемента — эффективностью (кпд) и его темновой вольт-амперной характеристикой. Выведено соотношение, выражающее приращение (уменьшение) эффективности через уменьшение (приращение) тока, измеряемого при заданном напряжении (2.4 V в настоящей работе). На базе полученных зависимостей протестировано 6 методов пассивации боковой поверхности трехпереходных InGaP/GaAs/Ge гетероструктур, выращенных методом металл-органической газофазной эпитаксии, с целью определить их воздействие на изменение темновой вольт-амперной характеристики. Показано, что влияние на КПД различных факторов (постростовых операций, повреждающих излучений и др.) устанавливается путем измерения изменений темновой вольт-амперной характеристики солнечных элементов.

Введение

Для солнечных элементов (СЭ) темновая вольт-амперная характеристика (ВАХ) является базовой, так как она продуцирует семейство световых ВАХ, из которого конструируются многие важные фотовольтаические характеристики, в том числе такая значимая как зависимость эффективности η от кратности концентрирования солнечного излучения X , $\eta(X)$.

Одна из постростовых возможностей воздействия на параметры СЭ — пассивирующие обработки незащищенной боковой поверхности солнечного элемента.

Цели настоящей работы:

- установить связь между темновой ВАХ, $V(J)$, с одной стороны, и характеристиками эффективность—(ток короткого замыкания) $\eta(J_{sc})$ и эффективность—(кратность концентрирования) $\eta(X)$, с другой,
- аналитически связать изменения в темновой ВАХ с изменением эффективности многопереходных СЭ,
- определить действенность различных пассивирующих обработок на темновую ВАХ трехпереходных InGaP/GaAs/Ge гетероструктур.

1. Связь характеристики $\eta(J_{sc})$ с темновой ВАХ

1.1. Сегментный вид темновой ВАХ

Темновая ВАХ для InGaP и GaAs $p-n$ -переходов, получаемых методом металл-органической газофазной эпитаксии (МОГФЭ), состоит из двух экспоненциальных сегментов: диффузионного с коэффициентом идеальности $A = 1$ и рекомбинационного ($A = 2$) [1], а для Ge $p-n$ -перехода только из одного диффузионного сегмента [2]. Такой сегментный вид справедлив в области

рабочих плотностей тока $J > 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, где можно исключить из рассмотрения утечки по боковой поверхности, а также объемные туннельные токи.

В трехпереходных СЭ InGaP/GaAs/Ge темновые ВАХ имеют трехсегментный вид вследствие последовательного соединения $p-n$ -переходов. На верхнем сегменте $A = 3$, на среднем — $A = 4$ и на нижнем — $A = 5$. На переходных между сегментами участках в небольшом (2–3 десятичных порядка) диапазоне плотностей тока для упрощения аналитического рассмотрения можно воспользоваться моноэкспоненциальной аппроксимацией и соответственно средним дифференциальным значением $A = \Delta V / \Delta \ln J \cdot q/kT$ на рассматриваемом участке. Аналитические зависимости в следующем разд. 2.2 получены в этом моноэкспоненциальном приближении.

1.2. Вывод связи между характеристикой $\eta(J_{sc})$ и темновой ВАХ

1.2.1. Однопереходные СЭ

Напряжение холостого хода V_{oc} и рабочее напряжение V_m связаны соотношением [3]

$$V_{oc} = V_m + E \ln(1 + V_m/E), \quad (1)$$

где $E = A kT/q$ — вольтовый коэффициент идеальности.

Искомая связь между эффективностью и темновой ВАХ выводится через использование вспомогательной величины, имеющей размерность напряжения и при этом пропорциональной эффективности — это так называемое „эффективное“ напряжение [2]

$$V_\eta = \frac{J_m V_m}{J_g} = V_{oc} FF,$$

где FF — фактор заполнения, J_m — рабочий ток, J_g — фотогенерированный ток.

Коэффициент пропорциональности между η и V_η , т.е. так называемое конверсионное напряжение

$$V_{\text{conv}} = \frac{V_\eta}{\eta}, \quad (2)$$

выражается через мощность падающего излучения P_{inc} и фотогенерированный ток

$$V_{\text{conv}} = \frac{P_{\text{inc}}}{J_g} = \frac{P_{\text{inc},e}}{J_{g,e}}, \quad (3)$$

где $P_{\text{inc},e}$ — мощность прямого ($X = 1$) солнечного излучения и $J_{g,e}$ — фотогенерированный ток при $X = 1$. Отметим, что V_{conv} не зависит от интенсивности освещения, если спектр не изменяется.

Эффективное и рабочее напряжения связаны приблизительным соотношением [2]

$$V_m \approx V_\eta + E. \quad (4)$$

Прямая фотовольтаическая характеристика $J_g(V_{\text{oc}})$ и обратная $V_{\text{oc}}(J_g)$,

$$J_g = J_0 \exp\left(\frac{V_{\text{oc}}}{E}\right) \quad \text{или} \quad V_{\text{oc}} = E \ln\left(\frac{J_g}{J_0}\right) \quad (5)$$

полностью совпадают с соответствующими темновыми безрезистивными ВАХ, не учитывающими негенерирующую (остаточную) часть СЭ,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{V}{E}\right) \quad \text{или} \quad V = E \ln\left(\frac{J}{J_0}\right). \quad (6)$$

Подставляя (1) в (5), получим

$$J_g = J_0 \left(1 + \frac{V_m}{E}\right) \exp\left(\frac{V_m}{E}\right)$$

или

$$V_m = E \ln\left(\frac{J_g}{J_0}\right) + E \ln\left(1 + \frac{V_m}{E}\right) = V_{\text{oc}} + E \ln\left(1 + \frac{V_m}{E}\right). \quad (7)$$

Подставляя (4) в (7), получим

$$V_g = J_0 \left(2 + \frac{V_\eta}{E}\right) \exp(1) \exp\left(\frac{V_\eta}{E}\right)$$

или

$$\begin{aligned} V_\eta &= E \ln\left(\frac{J_g}{J_0}\right) + E \ln\left(2 + \frac{V_\eta}{E}\right) + E \\ &= V_{\text{oc}} + E + E \ln\left(2 + \frac{V_\eta}{E}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Из (8) видно, что V_η отличается от V_{oc} на почти постоянную величину $E (\ln(2 + V_\eta/E) + 1)$. Следовательно, характеристики $V_\eta(J_g)$ и $V_{\text{oc}}(J_g)$ сдвинуты относительно друг друга на эту величину, которая в пределах выделенного моноэкспоненциального участка практически постоянна вследствие того, что V_η находится под логарифмом.

Учитывая полное совпадение в однопереходных СЭ $V_{\text{oc}}(J_g)$ и темновой $V(J)$ характеристиках, получаем, что эффективная $V_\eta(\lg J_g)$ и темновая $V(\lg J)$ характеристики также сдвинуты относительно друг друга на ту же, почти постоянную вольтговую величину в пределах моноэкспоненциального участка.

Кроме того, учтем, что

$$J_g \approx J_{\text{sc}}, \quad \text{если} \quad J_{\text{sc}} < \frac{V_{\text{oc}}}{R_s},$$

где R_s — последовательное сопротивление — оценочная величина нелинейного сопротивления остаточной (негенерирующей) части СЭ. Это неравенство всегда выполняется для типичных СЭ вплоть до максимума η и даже в области еще больших освещенностей.

В результате между эффективной $V_\eta(\lg J_{\text{sc}})$ и безрезистивной темновой $V(\lg J)$ существует практически постоянный вольтвовый сдвиг в пределах моноэкспоненциального участка, т.е. две соответствующие кривые, построенные в полулогарифмическом масштабе, практически параллельны.

1.2.2. Особенности многопереходных солнечных элементов (МПСЭ)

В МПСЭ в отличие от однопереходных солнечных элементов (ОПСЭ) есть ряд особенностей, которые, однако, не отменяют сформированную в разд. 1.2.1 основную концепцию о приблизительной параллельности „эффективной“ $V_\eta(\lg J_{\text{sc}})$ и темновой $V(\lg J_g)$ характеристик, построенных в полулогарифмическом масштабе.

Если МПСЭ сбалансирован по току (фотогенерированные токи всех p - n -переходов одинаковы), то характеристика $V_{\text{oc}}(J_{\text{sc}})$ по-прежнему совпадает с темновой

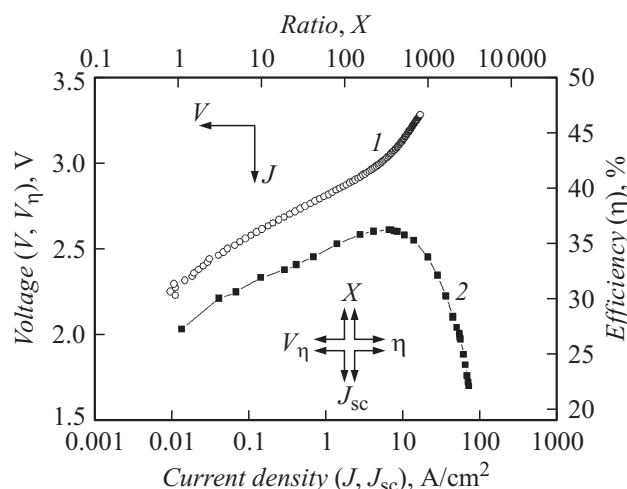


Рис. 1. Две коррелирующие характеристики трехпереходного СЭ InGaP/GaAs/Ge в полулогарифмическом масштабе: 1 — темновая вольт-амперная $V(J)$; 2 — эффективная, выраженная в четырех эквивалентных видах — $\eta(X)$, $V_\eta(X)$, $\eta(J_{\text{sc}})$, $V_\eta(J_{\text{sc}})$ — и представленная одной кривой.

$V(J)$. Если МПСЭ разбалансирован по току, то характеристика $V_{oc}(\lg J_{sc})$ сдвинута по напряжению вверх относительно темновой $V(\lg J)$ на постоянную величину [4]. Кривая $V_{\eta}(J_{sc})$ также сдвигается деформируясь, но в практически актуальных случаях деформация незначительна.

Таким образом, $V_{\eta}(\lg J_{sc})$ и темновая $V(\lg J)$ характеристики, построенные в полулогарифмическом масштабе, в МПСЭ по-прежнему практически параллельны (в диапазоне плотностей тока $0.01-3 \text{ A/cm}^2$), пока не сказывается влияние R_s , после чего они расходятся (рис. 1).

1.2.3. Рабочая формула

Изменение темновой ВАХ происходит в результате изменений предэкспонент сегментов $\Delta \ln J|_{V=\text{fix}} = \Delta \ln J_0$. Все вышесказанное позволяет связать кратность уменьшения темнового тока с приращением эффективности, через приращение эффективного напряжения.

Действительно, из (2) следует

$$\Delta \eta|_{J_{sc}=\text{fix}} = \frac{\Delta V_{\eta}|_{J_{sc}=\text{fix}}}{V_{\text{conv}}},$$

из (8) с учетом (9) следует

$$\Delta V_{\eta}|_{J_{sc}=\text{fix}} \approx -E \Delta \ln J_0,$$

из (6) следует

$$\Delta \ln J_0 = \Delta \ln J|_{V=\text{fix}},$$

окончательно эта цепочка приводит к

$$\Delta \eta|_{J_{sc}=\text{fix}} = -\frac{E \ln J|_{V=\text{fix}}}{V_{\text{conv}}}$$

или с учетом (3) и (1)

$$\eta'' - \eta' = -\frac{AkT/qJ_{sc,e}}{P_{\text{inc},e}} \ln \left(\frac{J''}{J'} \right). \quad (10)$$

Подчеркнем, что рабочая формула (10) является следствием основной концепции о приблизительной параллельности характеристик $V_{\eta}(\lg J_{sc})$ и безрезистивной темновой $V(\lg J)$.

1.2.4. Процедура расчета

Выбирается темновая ВАХ после пассивации, выбирается диапазон рабочих токов (рамка на рис. 2), в выбранном диапазоне определяется коэффициент идеальности послепассивационной кривой, в выбранном диапазоне выбирается точка на контрольной кривой, в этой точке определяется соотношение J''/J' , вычисляется $(\eta'' - \eta')$ по формуле (10). Отметим, что результат расчета зависит от выбранной точки (напряжения) на контрольной кривой (1 на рис. 2).

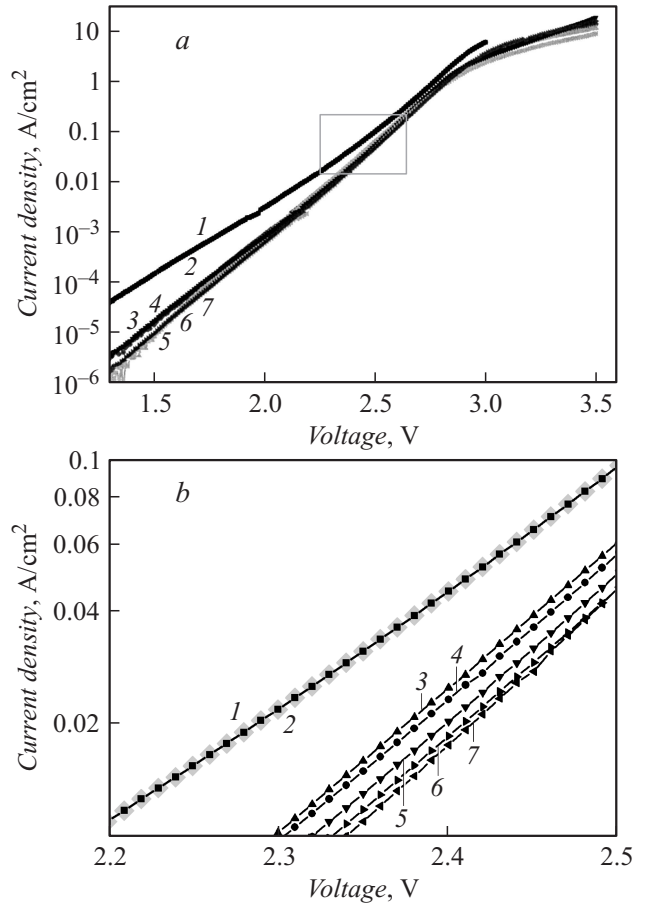


Рис. 2. Темновые ВАХ: *a* — общий вид; *b* — вид в рабочей области (в рамке из рис. *a*): 1 — контрольная (необработанная) меза; 2–7 — мезы, обработанные методами: 2 — фторирования, 3 — пассивации полиамидом, 4 — пассивации нитридом кремния, 5 — сульфидирования, 6 — кипячения в перексиде водорода, 7 — нитридации.

2. Пассивация трехпереходного InGaP/GaAs/Ge СЭ

2.1. Объекты исследования

Трехпереходные InGaP/GaAs/Ge-гетероструктуры были выращены методом МОС-гидридной эпитаксии (МОГФЭ). Создание тестовых диодов производилось методом стандартной оптической литографии и включало в себя формирование сплошных омических контактов и травление меза-структур различной площади: малая меза (диаметр $d = 0.22 \text{ mm}$), средняя меза ($d = 0.44 \text{ mm}$), большая меза ($d = 0.9 \text{ mm}$).

Особая сложность травления меза-структур состоит в необходимости получения гладкой боковой стенки мезы на структурах, состоящих из слоев материалов, обладающих различными физико-химическими свойствами. Наличие глубоких узких затравов, т.е. капилляров, затрудняет процесс промывки продуктов травления, что может

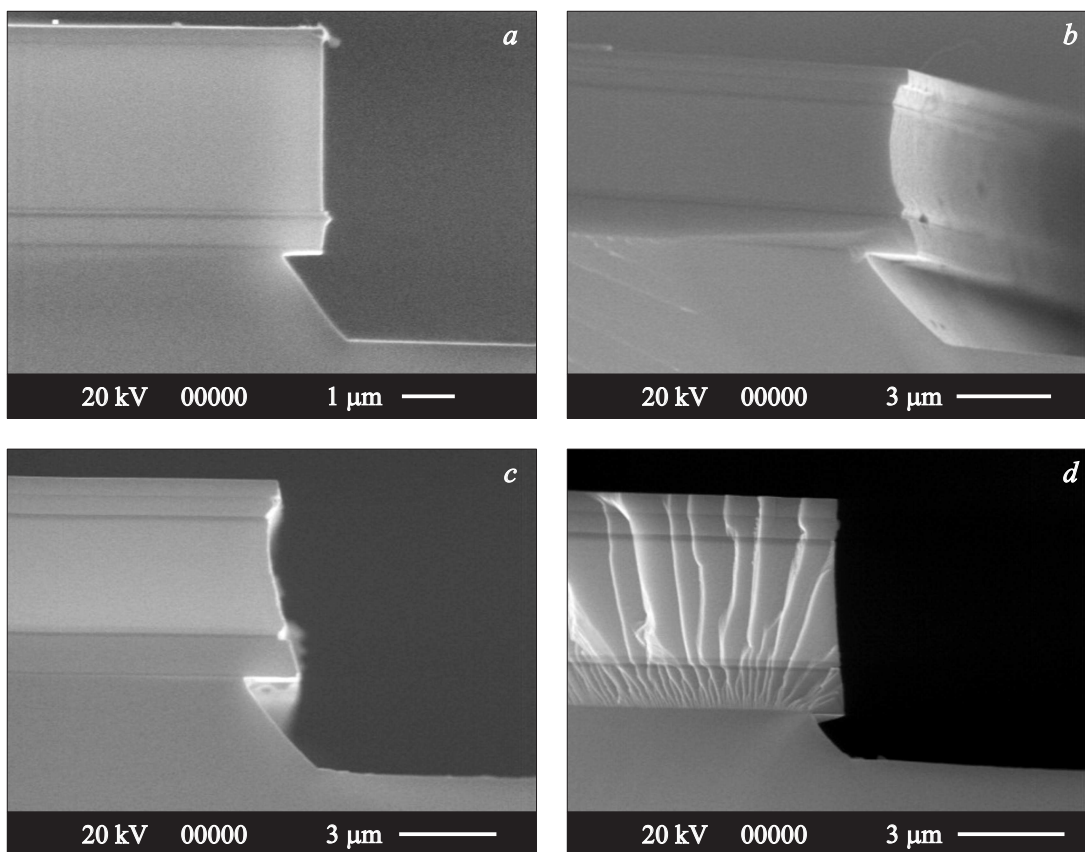


Рис. 3. Профиль боковой поверхности мезы после: *a* — двухступенчатого травления; *b* — сульфидирования; *c* — нитридации; *d* — фторирования.

привести к появлению дополнительных поверхностных токов утечки. Для изготовления диодов применялось двухступенчатое травление: травление слоев, состоящих из соединений $A^{III}B^V$, и травление Ge подложки [5]. Такая технология позволила получить качественную боковую стенку меза-структуры. Вид разделительной канавки представлен на рис. 3, *a*.

2.2. Методы пассивации

Для определения наиболее эффективного метода пассивации трехпереходных солнечных элементов рассматривалось несколько типов химической обработки боковой поверхности и нанесения пассивирующих покрытий, которые проводились сразу после операции травления меза-структуры. Обработка поверхности полупроводников в пассивирующих растворах приводит к удалению слоя естественного окисла с поверхности полупроводника и формированию на поверхности монослойной пленки, содержащей, например, серу (для сульфидирования). Данное пассивирующее покрытие, как правило, приводит к снижению плотности поверхностных состояний и уменьшению темновых токов. При проведении эксперимента с помощью сканирующего электронного микроскопа контролировалось влияние используемых

химических составов на изменение профиля боковой поверхности мезы, с целью не допустить влияния дополнительных факторов на изменение темновых токов. Этими факторами могут быть капиллярные явления, возникающие на неровной боковой поверхности и приводящие к появлению дополнительных токов утечки.

2.2.1. Сульфидирование

Рассматривалась обработка в четырех различных сульфидных растворах [6]: в растворах сульфида натрия (Na_2S) и сульфида аммония ($(NH_4)_2S$) в воде и изопропиловом спирте. Некоторые из этих растворов привели к изменению гладкости боковой поверхности мезы. Был выбран один состав, который не изменял профиль канавки, — обработка водным раствором сульфида аммония (22%) (рис. 3, *b*).

2.2.2. Нитридизация (азотирование)

Нитридизация производилась посредством обработки структур в растворе гидразин-гидрата ($N_2H_4 : H_2O$), содержащем также небольшое количество сульфида натрия Na_2S [7]. Данная обработка привела к незначительному изменению профиля (рис. 3, *c*).

2.2.3. Фторирование

Механизм фторирования является аналогичным механизму нитридации и сульфидирования. Фторирование производилось в растворе NH_4F , содержащем небольшое количество Na_2S . Такая обработка не приводит к изменению профиля мезы (рис. 3, *d*).

2.2.4. Обработка перекисью водорода

Известен способ обработки поверхности структур кипячением в перекиси водорода для создания слоя окисла на поверхности полупроводника [8]. В настоящей работе создание тонкой пленки оксида на поверхности мезы проводилось путем кипячения в 30%-ном растворе H_2O_2 в течение 3 min. Обработка в H_2O_2 не влияет на профиль боковой поверхности мезы.

2.2.5. Пассивация нитридом кремния

В качестве диэлектрического покрытия использовалась пленка нитрида кремния толщиной $0.1 \mu\text{m}$, нанесенная методом низкотемпературного плазмоактивированного пиролиза силана, которая осаждается на боковую поверхность структуры непосредственно после травления меза-структуры.

2.2.6. Пассивация полиамидом

Полиамид — это раствор полиамидной смолы в органических растворителях, который при последующей термообработке превращается в полиамидную пленку. Эта пленка наносилась методом центрифугирования, затем методом фотолитографии вскрывались контактные площадки. Формирование пленки полиамида осуществляли методом плавного нагрева до температуры 250°C и охлаждения (скорость $1^\circ\text{C}/\text{min}$) [9].

2.3. Методика измерений ВАХ

Измерения темновых ВАХ полученных структур производились с помощью прибора Keithley Model 2400 General-Purpose SourceMeter, подключенного к персональному компьютеру с пакетом программ National Labview. Контрольно-измерительный прибор подавал напряжения на образец посредством четырехэлектродной системы и контролировал значения темновых токов утечки (при отсутствии освещения). Обработка характеристик осуществлялась при помощи пакетов по работе с графическими данными KaleidaGraph и Origin.

2.4. Результаты

ВАХ структур с малым диаметром мезы до и после химической обработки различными методами представлены на рис. 2. Видно, что фторирование не приводит к какому-либо изменению темнового тока структуры. Обработка остальными методами привела к снижению

темнового тока, т.е. к пассивации боковой поверхности трехпереходного СЭ GaInP/GaAs/Ge. Наибольший эффект был получен после сульфидной обработки. Аналогичное изменение ВАХ после химической обработки наблюдалось и на структурах со средним и большим диаметрами мезы, хотя относительное уменьшение темнового тока было несколько меньшим.

По данным ВАХ по формуле (10) были рассчитаны изменения эффективности в результате различных обработок. Расчет показал, что максимальное приращение эффективности составило $\sim 1\%$.

Заключение

Для СЭ обоснован расчетный способ определения прироста эффективности (кпд) в результате различных воздействий путем измерения изменения темновой ВАХ. В основе способа лежит однозначная связь между безрезистивной темновой ВАХ $V(J)$ и двумя эквивалентными эффективными характеристиками: эффективность—(кратность концентрирования солнечного излучения $\eta(X)$) и эффективность—(ток короткого замыкания $\eta(J_{sc})$). Причем ток короткого замыкания в типичных СЭ практически равен фотогенерированному току ($J_{sc} \approx J_g$). Выведено соотношение, которое для типичных трехпереходных СЭ InGaP/GaAs/Ge дает относительную погрешность $\sim 3\%$,

$$\eta'' - \eta' = -\frac{AkT/qJ_{sc,e}}{P_{inc,e}} \ln \left(\frac{J''}{J'} \right),$$

где $J_{sc,e}$ — ток короткого замыкания при прямом (неконцентрированном — $X = 1$) солнечном излучении, $P_{inc,e}$ — мощность прямого ($X = 1$) солнечного излучения.

В экспериментальной части в качестве воздействий использовано 6 методов пассивирующих обработок боковой поверхности трехпереходной гетероструктуры InGaP/GaAs/Ge. Максимальное изменение тока, измеряемого при заданном напряжении 2.4 V, составило $0.01 \text{ A}/\text{cm}^2$, что соответствует расчетному приращению кпд $\sim 1\%$.

Полученное соотношение между $\Delta\eta$ и $\Delta \ln J$ можно применять для определения степени воздействия на кпд других факторов, например постростовых операций, ионизирующих излучений и др., путем измерения изменения темновой ВАХ.

Выражаем благодарность Н.Д. Ильинской, М.А. Минтаирову и М.З. Шварцу за содействие в проведении эксперимента и обсуждение результатов, Н.А. Калюжному и С.А. Минтаирову за выращивание гетероструктур, А.С. Гудовских и М.Х. Тимошиной за измерения электрических и фотоэлектрических характеристик.

Настоящая работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 13-02-00540, 13-08-00534-а) и Министерством образования и науки, контракт № 14.B25.31.0020.

Список литературы

- [1] Kalinovsky V.S., Evstropov V.V., Lantratov V.M., Mintairov M.A. Proc. of the 24th European PV Solar Energy Conf. Hamburg, Germany, 21–25 Sept. 2009. P. 733–739.
- [2] Калюжный Н.А., Гудовских А.С., Евструпов В.В., Лантратов В.М., Минтаиров С.А., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Андреев В.М. // ФТП. 2010. Т. 44. С. 1568–1576.
- [3] Андреев В.М., Грилихес В.А., Румянцев В.Д. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения. Л.: Наука, 1989. Гл. 1.
- [4] Минтаиров М.А., Евструпов В.В., Калюжный Н.А., Минтаиров С.А., Тимошина Н.Х., Шварц М.З., Лантратов В.М. // ФТП. 2012. Т. 46. Вып. 8. С. 1074–1081.
- [5] Патент РФ № 2354009. Способ изготовления фотоэлектрических преобразователей на основе многослойной структуры. Андреев В.М., Ильинская Н.Д., Калюжный Н.А., Лантратов В.М., Малевская А.В., Минтаиров С.А. 2007.
- [6] Bessolov V.N., Kopenkova E.V., Lebedev M.V. // Mater. Sci. Engin. 1977. Vol. 44. P. 376.
- [7] Берковиц В.Л., Львова Т.В., Улин В.П. // ФТП. 2011. Т. 45. С. 1637–1641.
- [8] Varycka I., Zubel I. // J. Mater. Sci. 1987. Vol. 22. P. 1299–1304.
- [9] Gorelenok A.T., Pyinskaya N.D., Mokina I.A., Shmidt N.M. In Semiconductor Technology / Ed. by M.E. Levinshtein, M.S. Shur. John Wiley & Sons inc., 1997. Ch. 7. P. 195–210.