

07

Анализ возможностей реализации высоких значений эффективности фотопреобразования в тандемных гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементах

© А.В. Саченко¹, Ю.В. Крюченко¹, А.В. Бобыль²,
В.П. Костылев¹, Е.И. Теруков^{2,3}, Д.А. Богданов²,
И.Е. Панайотти², И.О. Соколовский¹, Д.Л. Орехов³

¹ Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: sach@isp.kiev.ua,

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

³ НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

Поступило в Редакцию 28 декабря 2014 г.

Проведен анализ возможности создания тандемных гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементов — НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer solar cells) элементов с эффективностью фотопреобразования выше, чем в лучших образцах однопереходных НИТ структур. Показано, что вследствие малых времен жизни носителей заряда и высокой степени компенсации использование аморфного кремния в тандемных НИТ элементах не может обеспечить рекордные показатели КПД. Определены ключевые параметры материала широкозонного $p-n$ -перехода, расположенного с фронтальной стороны структуры тандемного солнечного элемента, позволяющие достичь эффективность фотопреобразования выше 25% в условиях AM1.5.

В современных тандемных гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементах — НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer solar cells) элементах с одним $p-n$ -переходом эффективности фотопреобразования η превышают 20%, например, в [1] получен $\eta = 24.7\%$ в условиях AM1.5. Для создания анизотипного гетероперехода на фронтальной поверхности и изотипного гетероперехода на тыльной поверхности в указанной работе использовался аморфный водородный

зированный кремний $a\text{-Si:H}$, а в качестве основного материала — высококачественный монокристаллический кремний $c\text{-Si}$ с временем жизни Шокли–Рида–Холла τ_{SR} порядка одной миллисекунды. Такого КПД удалось достичь [2] благодаря минимизации значений эффективных скоростей поверхностной рекомбинации на освещенной и тыловой поверхностях S_0 и S_d , снизив их суммарное значение до 2 cm/s . Определяющую роль при этом сыграли сверхтонкие слои $a\text{-Si:H}$, обеспечившие, с одной стороны, близкие значения постоянных решеток, с другой — пассивацию водородом пограничных рекомбинационных состояний.

В данной работе мы сосредоточились на анализе требований к параметрам широкозонного $p\text{-}n$ -перехода с целью изучения возможности достижения КПД более 25% в тандемных НІТ элементах. Выполненное в [3] моделирование параметров НІТ элементов с использованием стандартных пакетов программ не позволяет решить указанную проблему, так как расчетное значение $\eta \approx 20\%$ для однопереходного солнечного элемента (СЭ) заметно отличается от реально достигнутых значений КПД — 24.7%.

В тандемных НІТ элементах $p\text{-}n$ -переходы соединены последовательно (рис. 1), и фототоки, текущие в отдельных СЭ, должны быть максимально близкими, а в идеале равными друг другу. Максимальная плотность тока короткого замыкания в одиночном НІТ элементе в условиях AM1.5 $J_{SC} = 39.5\text{ mA/cm}^2$, достигнута в [1]. Мы полагаем что в тандемном СЭ величина J_{SC} может быть около 20 mA/cm^2 . Вначале рассмотрим широкозонный $p\text{-}n$ -переход, созданный на основе $a\text{-Si:H}$ (ему соответствуют обозначения с индексом a) (слой № 4 на рис. 1). Ширина запрещенной зоны этого материала зависит от процентного содержания водорода $[H]$, $E_{g,a} \approx (1.58 + 0.017 [H])\text{ eV}$ [4]. По мере увеличения $E_{g,a}$ растет напряжение разомкнутой цепи (напряжение холостого хода) $V_{OC,a}$, но уменьшается величина $J_{SC,a}$. Однако следует учитывать, что благодаря эффекту Урбаха определенный вклад в $J_{SC,a}$ дают и фотоны с энергией, меньшей, чем $E_{g,a}$.

Малое время жизни носителей заряда в $a\text{-Si:H}$ ($\sim 10^{-9}\text{ s}$ [5]) ведет к уменьшению напряжения разомкнутой цепи и тока короткого замыкания. Однако более заметное снижение $V_{OC,a}$ вызвано сильной компенсацией материала, вследствие чего для p - и n -слоев $a\text{-Si:H}$ справедливо неравенство $|N_{D,a}^+ - N_{A,a}^-| \ll N_{D,a}, N_{A,a}$, где $N_{D,a}$ и $N_{A,a}$ — концентрации специально введенных доноров и акцепторов, а $N_{D,a}^+$

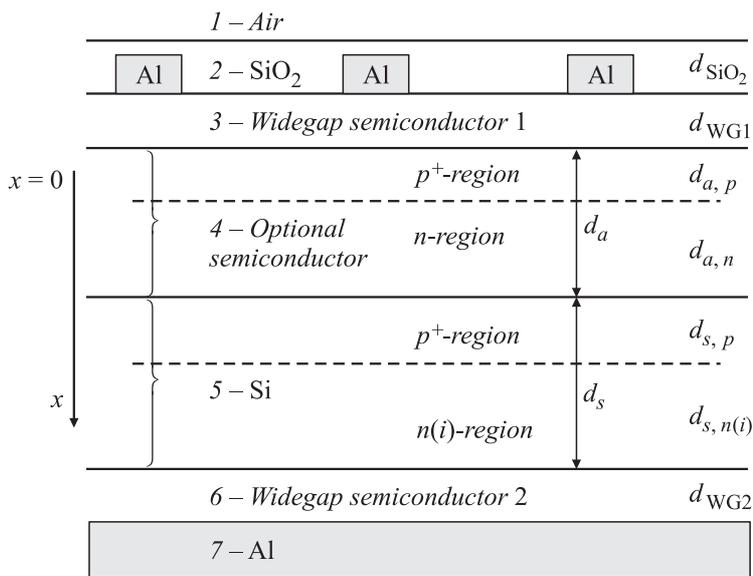


Рис. 1. Схематическое изображение тандемного солнечного элемента.

и $N_{A,a}^-$ — концентрации всех заряженных донорных и акцепторных уровней [6].

Для определения $V_{OC,a}$ была использована упрощенная модель слоя $a\text{-Si:H}$ [7], максимально согласованная с более полной моделью [6]. Такой подход позволяет учесть рекомбинационные процессы как в квазинейтральной области, так и в области пространственного заряда. В расчетах были сделаны следующие допущения: энергии донорных и акцепторных уровней равны одному определенному значению $E_{D,a}$ и $E_{A,a}$ соответственно, а рекомбинация носителей заряда происходит только через глубокие центры, расположенные вблизи середины запрещенной зоны. Остальные параметры слоя $a\text{-Si:H}$ имеют такие же значения, как в работах [5,6]. Если плотность тока короткого замыкания задать равной величине, которая получается при использовании полной модели [6], то расчетное напряжение холостого хода $V_{OC,a}$ оказывается равным 0.775 V.

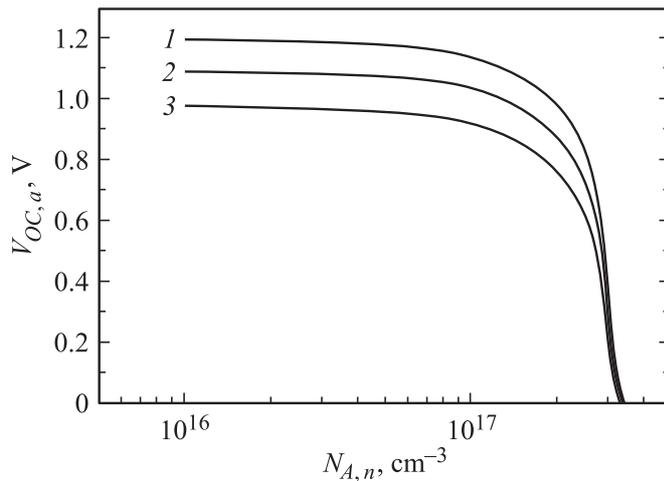


Рис. 2. Напряжение разомкнутой цепи первой из двух компонент тандемного СЭ как функция уровня легирования компенсирующими акцепторами ее базовой области: $N_{A,p} = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; $N_{D,n} = 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. $\tau_{SR,a,s}$: 1 — 10^{-8} ; 2 — 10^{-9} ; 3 — 10^{-10} .

Комбинирование упрощенной и полной моделей позволяет проследить влияние степени компенсации материала на напряжение разомкнутой цепи. На рис. 2 приведены расчетные зависимости $V_{OC,a}$ от концентрации компенсирующих акцепторов $N_{A,n}$ в n -базе для гипотетического прямозонного полупроводника с такими же параметрами, как и у a -Si:H (включая ширину запрещенной зоны 1.85 eV), но без хвостов плотностей состояний внутри запрещенной зоны. Параметром кривых является время жизни Шокли–Рида–Холла $\tau_{SR,a}$. Напряжение холостого хода уменьшается по мере увеличения степени компенсации материала, а при $N_{A,n} \approx N_{D,n}$ резко падает практически до нуля.

Рассмотрим теперь слой монокристаллического кремния (ему соответствует индекс s , слой № 5 на рис. 1). Его толщина d_s , как правило, оказывается меньше длины диффузии носителей заряда, если $\tau_{SR} \approx 1 \text{ ms}$. Избыточная концентрация электронно-дырочных пар Δp_s в режиме разомкнутой цепи достигает значений порядка 10^{16} cm^{-3} . При

$N_{d,s} = n_{0,s} \leq \Delta p_s$ величина $V_{OC,s}$ определяется выражением [2]

$$V_{OC,s} \cong \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\Delta p_s}{p_{0,s}} \right) + \frac{kT}{q} \ln \left(1 + \frac{\Delta p_s}{n_{0,s}} \right), \quad (1)$$

где $p_{0,s}$ — равновесная концентрация неосновных носителей заряда (дырок) в объеме монокристаллического кремния. Равновесные концентрации электронов и дырок связаны между собой соотношением $p_{0,s}n_{0,s} = n_{i,s}^2$, где $n_{i,s}$ — концентрация собственных носителей заряда в слое *c*-Si. Отметим, что сравнимые вклады в величину $V_{OC,s}$ вносят обе поверхности кремния.

Величина Δp_s находится из уравнения баланса генерации-рекомбинации

$$J_{SC,s}/q = \left[d_s (\tau_{SR,s}^{-1} + \tau_{r,s}^{-1}) + S_s + R_{Auger,s} \right] \Delta p_s, \quad (2)$$

где $\tau_{SR,s}$ — время жизни Шокли–Рида–Холла, $\tau_{r,s} = (A(p_{0,s} + \Delta p_s))^{-1}$ — излучательное время жизни, $A = 6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ — константа излучательной рекомбинации в кремнии, S_s — скорость поверхностной рекомбинации на тыльной поверхности СЭ, $R_{Auger,s}$ — скорость оже-рекомбинации:

$$R_{Auger,s} = C_{p,s} (p_{0,s} + \Delta p_s)^2 + C_{n,s} (p_{0,s} + \Delta p_s) \Delta p_s, \quad (3)$$

где $C_{p,s} = 10^{-31} \text{ cm}^6/\text{s}$, $C_{n,s} = 2.8 \cdot 10^{-31} + 2.5 \cdot 10^{-22}/\Delta p_s^{1/2} \text{ cm}^6/\text{s}$.

Выражение для ВАХ СЭ можно получить с помощью (1) и (2), подставив вместо $V_{OC,s}$ напряжение прямого смещения V :

$$J(V) = J_{SC} - q \left[d_s (\tau_{SR,s}^{-1} + \tau_{r,s}^{-1}(V)) + S_s + R_{Auger}(V) \right] \Delta p_s(V). \quad (4)$$

Значения оптимальных напряжения V_m и тока J_m определяются из условия максимальной отбираемой мощности $d(VJ(V))/dV = 0$. Тогда КПД кремниевого СЭ единичной площади с учетом последовательного сопротивления R_s равен

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P} \left(1 - \frac{J_m R_s}{V_m} \right), \quad (5)$$

где $P = 0.1 \text{ W/cm}^2$ — плотность мощности падающего солнечного излучения AM1.5G.

Расчетное значение $V_{OC,s} = 0.75$ [1] получено при следующих параметрах: $p_{0,s} = 9 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\tau_{SR,s} = 8.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, $d_s = 100 \mu\text{m}$, $S_s = 2 \text{ cm}^2$, $J_{SC,s} = 39.5 \text{ mA/cm}^2$. Если $J_{SC,s} = 20 \text{ mA/cm}^2$, то $V_{OC,s}$ окажется равным 0.73 V , а при увеличении S_s до 60 cm^2 $V_{OC,s}$ упадет до 0.68 V .

Важно подчеркнуть, что и расчетная, и достигнутая экспериментально плотность тока короткого замыкания в $a\text{-Si:H}$ меньше 20 mA/cm^2 [5], а указанное выше возрастание $V_{OC,a}$ при увеличении $E_{g,a}$, сопровождается уменьшением $J_{SC,a}$, что нивелирует положительный эффект. Поэтому можно лишь констатировать, что использование $a\text{-Si:H}$ в качестве широкозонного $p\text{-}n$ -перехода не позволяет получить $\eta > 25\%$.

В дальнейшем рассмотрим широкозонный $p\text{-}n$ -переход, созданный из гипотетического материала с необходимыми параметрами. Эффективность фотопреобразования tandemного СЭ в условиях AM1.5G оценим с помощью формулы

$$\eta_{\text{lim}} = \frac{J_{SC} V_{OC}}{P_s} \left(1 - \frac{mkT}{qV_{OC}} \right) \left[1 - \frac{mkT}{qV_{OC}} \ln \left(\frac{qV_{OC}}{mkT} \right) \right], \quad (6)$$

где $V_{OC} = V_{OC,a} + V_{OC,s}$ и $m = m_a + m_s$ — напряжение разомкнутой цепи и коэффициент неидеальности ВАХ tandemного СЭ в целом. Коэффициент неидеальности ВАХ кремниевого СЭ $m_s \approx 1$. Максимальное значение m_a широкозонной компоненты равно 2.

На рис. 3 приведены рассчитанные по формуле (6) зависимости предельных η от J_{SC} при различных коэффициентах неидеальности ВАХ широкозонного $p\text{-}n$ -перехода и напряжениях холостого хода. Для $V_{OC,a} = 0.775 \text{ V}$ максимальный КПД не превышает 25% , т.е. преимущество tandemного НТЭ элемента перед одиночным практически отсутствует. Значения $\eta > 25\%$, можно достичь при $V_{OC,a}$, равных 0.98 , 1.09 и 1.2 V , и временах жизни носителей заряда $\tau_{SR,a}$ — 10^{-10} , 10^{-9} и 10^{-8} s соответственно, причем величина J_{SC} должна быть выше $15\text{--}19 \text{ mA/cm}^2$.

Поиск подходящего материала с характеристиками, обеспечивающими высокие значения КПД СЭ, является актуальной задачей. Возможно, он будет получен синтезом тройных или четверных полупроводниковых соединений. По величине E_g и значениям времен жизни τ_{SR} перспективными представляются СЭ на основе перовскитов.

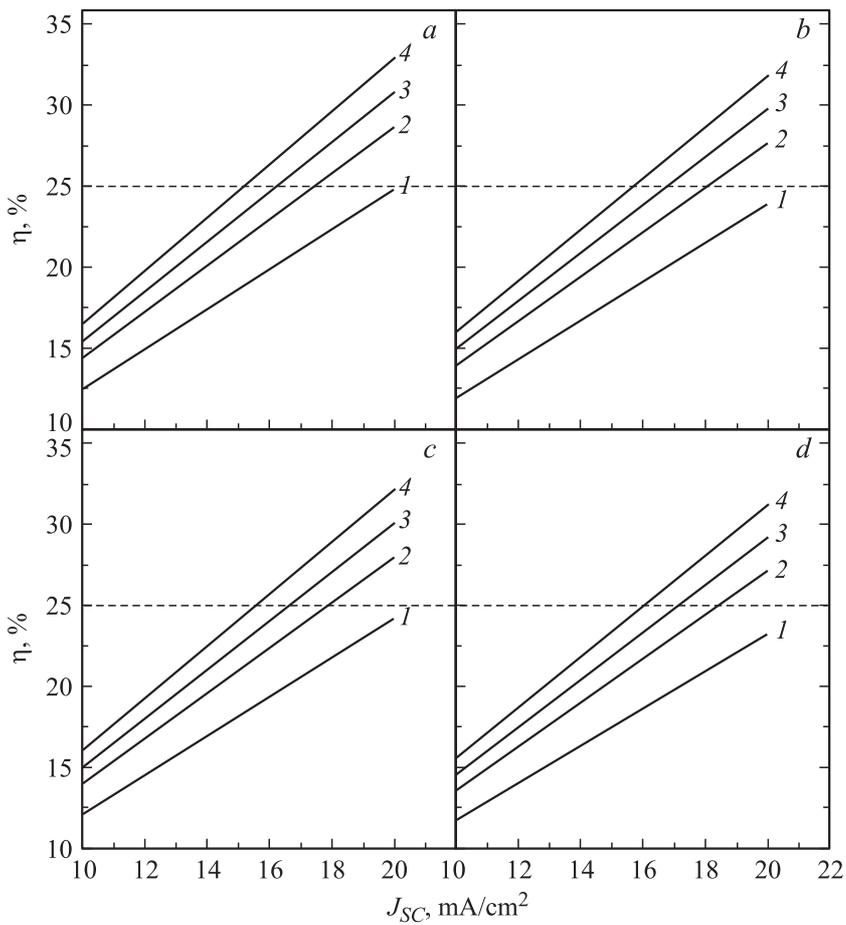


Рис. 3. Зависимости эффективности фотопреобразования tandemного НІТ элемента η от плотности тока короткого замыкания J_{SC} . Коэффициент неидеальности ВАХ tandemного НІТ элемента $m = 2.5$ (b) и $m = 3$ (c, d); напряжение разомкнутой цепи второй компоненты tandemного НІТ элемента (монокристаллического кремния) $V_{OC,s} = 0.73$ В (a и c) и $V_{OC,s} = 0.68$ В (b и d); напряжение разомкнутой цепи первой компоненты tandemного НІТ элемента $V_{OC,a}$, В: 1 — 0.775, 2 — 0.98, 3 — 1.09, 4 — 1.2.

В заключение отметим, что минимизация скоростей поверхностной рекомбинации за счет использования НІТ вставок в тандемных НІТ элементах является довольно сложной задачей. Возможно, что приемлемым решением проблемы в этом случае является создание латеральных тандемных элементов, соединенных последовательно.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки, соглашение 14.607.21.0075.

Список литературы

- [1] *Jano A., Tohoda S., Matsuyama K., Nakamura Y. et al.* // Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, France, 2013. P. 1846.
- [2] *Sachenko A.V., Kostylyov V.P., Kulish N.R., Sokolovskyi I.O., Shkrebtii A.I.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2014. V. 17. N 2. P. 134–148.
- [3] *Heidarzageh H., Baghban H., Rasooli H., Dolatyari M., Rostami A.* // Optik International Journal for Light and Electron Optics. 2014. V. 125. N 3. P. 1292–1296.
- [4] *Futako W., Kamiya T., Fortmann C.M., Shimizu I.* // J. Non-Crystalline Solids. 2000. V. 266–269. P. 630–634.
- [5] *Емельянов В.М., Абрамов А.С., Бобыль А.В., Гудковских А.С. и др.* // ФТП. 2013. Т. 47. № 5. С. 667–674.
- [6] *Kryuchenko Yu.V., Sachenko A.V., Bobyl A.V., Kostylyov V.P. et al.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. 2012. V. 5. N 2. P. 91–116.
- [7] *Саченко А.В., Костылев В.П., Кулиш Н.Р., Соколовский И.О., Шкребтій А.И.* // ФТП. 2014. Т. 48. № 5. С. 693–701.