

07

Моделирование характеристик двухпереходных солнечных элементов на основе гетероструктур $ZnSiP_2$ на кремниевой подложке

© Д.А. Кудряшов¹, А.С. Гудовских¹, А.М. Можаров¹,
А.Д. Большаков¹, И.С. Мухин¹, Ж.И. Алфёров¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет РАН

E-mail: kudryashovda@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 июня 2015 г.

Проведен расчет конструкции и режимов работы двухпереходных монокристаллических решеточно-согласованных солнечных элементов (СЭ) на основе системы материалов $ZnSiP_2/Si$. Определено влияние толщины фотоактивной области и времени жизни неосновных носителей заряда в слоях $ZnSiP_2$ на эффективность преобразования энергии падающего солнечного излучения в электрическую с помощью предлагаемых гетероструктур. Показано, что СЭ на основе гетероструктур $ZnSiP_2/Si$ могут достигать КПД 28.8% при AM1.5D 100 mW/cm² и 33.3% при AM1.5D 200 W/cm².

Технологии роста полупроводниковых соединений на современном этапе развития обеспечивают возможность создания оптоэлектронных приборов с принципиально новыми параметрами и характеристиками. В частности, технология молекулярно-пучковой эпитаксии позволяет создавать многопереходные солнечные элементы (СЭ), обладающие недостижимо высокими значениями КПД по сравнению с другими подходами, используемыми в альтернативной энергетике [1].

В последние годы были предложены различные подходы к решению проблемы повышения эффективности СЭ: повышение числа переходов до пяти и шести, используя сложные четверные соединения A_3B_5 (в частности, GaInNAs или GaPNAs) [2], создание фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) с использованием эффекта внутризонного поглощения (расщепление зон) [3], а также квантовых точек и ям [4]. Отсутствие на данный момент значимых результатов по каждому из

вышеперечисленных направлений стимулирует к поиску новых подходов по созданию СЭ с высоким КПД. Одним из таких подходов может быть создание СЭ на основе твердых растворов полупроводниковых соединений $A_2B_4C_5^2$, обладающих халькопиритной структурой [5].

При создании многопереходных СЭ чрезвычайно важным является вопрос о выборе подложки. В настоящее время в качестве подложек при формировании СЭ на основе твердых полупроводниковых растворов в основном используют подложки GaAs, Si и Ge. Отметим, что подложки Si обладают более высокой механической прочностью и теплопроводностью по сравнению с подложками GaAs, при этом стоимость подложек Si существенно ниже стоимости подложек GaAs и Ge, что является принципиальным при создании СЭ.

Таким образом, приоритетным направлением развития солнечной энергетики является создание СЭ на основе гетероструктур из прямозонных полупроводниковых материалов, согласованных по параметру кристаллической решетки с кремниевой подложкой. Среди полупроводниковых соединений $A_2B_4C_5^2$ можно выделить твердый раствор $ZnSiP_2$, у которого рассогласование параметра решетки относительно Si составляет 0.5%. Ширина запрещенной зоны $ZnSiP_2$ составляет около 2 eV, что является подходящим при создании двухпереходных СЭ на Si. Потенциально данный полупроводниковый твердый раствор может выступать в качестве материала верхнего перехода, широкозонного окна или пассивирующего слоя. Известны методы формирования подобных соединений кристаллизацией из расплава в температурном поле, методом Брайтмана, методом газофазной эпитаксии на подложках GaP и Si [6].

В данной работе проведено моделирование электрических характеристик монолитного СЭ с двумя переходами: на основе Si нижнего перехода, являющегося и подложкой, и верхнего — на основе $ZnSiP_2$. Моделирование проводилось как для случая исполнения верхнего перехода в виде $p-n$ -перехода, так и для $p-i-n$ -структуры. Приведенные результаты демонстрируют максимально достижимые значения КПД двухпереходных СЭ на основе $ZnSiP_2/Si$.

Моделирование проводилось с помощью метода Ньютона со статистикой Ферми–Дирака, реализованного в программном обеспечении SILVACO Atlas. При описании режимов работы туннельных диодов использовалась модель межзонного туннелирования. Для определения максимально достижимого значения КПД для данной системы

Таблица 1. Параметры слоев двухпереходного СЭ на основе ZnSiP₂/Si

Материал	E_g , eV	Толщина, μm	Уровень легирования, cm^{-3}
<i>n</i> -GaP	2.26	0.05	$1 \cdot 10^{18}$
<i>n</i> -ZnSiP ₂	2.00	0.05	$1 \cdot 10^{18}$
<i>i</i> -ZnSiP ₂	2.00	1–15	$1 \cdot 10^{12}$
<i>p</i> -ZnSiP ₂	2.00	0.05	$1 \cdot 10^{18}$
<i>p</i> ⁺⁺ -GaPAs	2.15	0.017	$3 \cdot 10^{20}$
<i>n</i> ⁺⁺ -GaPAs	2.15	0.014	$3 \cdot 10^{20}$
<i>n</i> -GaPAs	2.15	0.03	$1 \cdot 10^{18}$
<i>n</i> -GaP	2.26	0.2	$1 \cdot 10^{18}$
<i>n</i> ⁺ -Si	1.12	0.1	$1 \cdot 10^{18}$
<i>p</i> -Si(подл.)	1.12	240	$1 \cdot 10^{16}$
<i>p</i> ⁺ -Si	1.12	1	$1 \cdot 10^{18}$

материалов считалось, что верхний и нижний контакты являются омическими, при этом коэффициент отражения от лицевой поверхности СЭ принимался равным нулю.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения ZnSiP₂ были взяты из работы [7]. В соответствии с экспериментальными работами подвижность носителей заряда составляла 420 и $60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ для электронов и дырок соответственно [8]. Использовались следующие значения эффективных масс носителей: $0.11 m_e$ для электронов и $0.4 m_e$ для дырок [9]. При расчетах значение времени жизни неосновных носителей заряда в слоях ZnSiP₂ варьировалось в диапазоне $10^{10} - 10^{-5} \text{ s}$. Параметры перехода Si определялись следующими значениями: подвижность носителей заряда для электронов 1000 и для дырок $400 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, время жизни носителей 1 ns .

В табл. 1 представлено описание конструкции двухпереходного СЭ на основе нижнего Si *p-n*-перехода и верхней ZnSiP₂ *p-i-n*-структуры. При рассмотрении ZnSiP₂ *p-n*-перехода слой *i*-ZnSiP₂ заменялся на *p*-ZnSiP₂ с легированием 10^{17} cm^{-3} .

На рис. 1, *a* представлена расчетная зонная диаграмма для случая *p-n*-структуры. Видно, что слои *n*-GaP являются широкозонными окнами для обоих переходов. Данные слои создают потенциальные барьеры для неосновных носителей заряда, тем самым уменьшая скорость

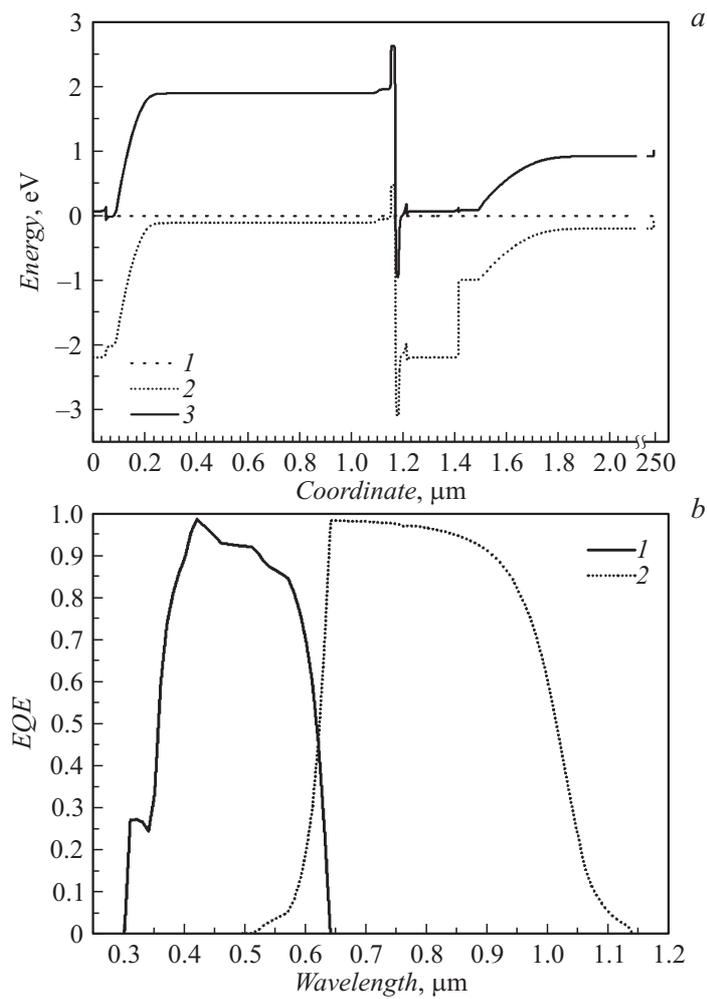


Рис. 1. *a* — расчетная зонная диаграмма для двухпереходного СЭ на основе ZnSiP_2/Si с верхним переходом в виде p - n -структуры: уровень Ферми (1), валентная зона (2), зона проводимости (3); *b* — расчетная зависимость внешней квантовой эффективности данного СЭ: спектр верхнего перехода (1), нижнего перехода (2).

поверхностной рекомбинации фотогенерируемых носителей заряда. При поиске максимальных значений КПД в обоих типах структур проводилось варьирование времени жизни носителей заряда и ширины ZnSiP_2 i -слоя или p -слоя в $p-i-n$ - или $p-n$ -структурах соответственно. В расчете предполагалось, что время жизни неосновных носителей заряда в слоях ZnSiP_2 ограничивалось излучательной рекомбинацией. Далее все приведенные данные будут касаться конструкции СЭ с верхним ZnSiP_2 переходом в виде $p-n$ -структуры.

На рис. 1, b представлена расчетная зависимость внешней квантовой эффективности двухпереходного СЭ элемента на основе $p-n$ -структур ZnSiP_2 . При проектировании конструкции многопереходных СЭ необходимо стремиться обеспечить условие согласования по току, т.е. каждый переход под действием солнечного излучения должен генерировать одинаковое значение тока короткого замыкания. В данном случае величина тока всего СЭ ограничена током верхнего перехода. При этом спектр fotocувствительности верхнего ZnSiP_2 перехода лежит в диапазоне $0.3-0.64 \mu\text{m}$, нижнего — на основе Si в диапазоне $0.5-1.15 \mu\text{m}$.

На первом этапе оптимизации конструкции двухпереходного СЭ проводилось варьирование ширины слоя базы верхнего ZnSiP_2 перехода. На рис. 2, a приведены зависимости тока короткого замыкания (J_{SC}), напряжения холостого хода (V_{OC}) и КПД СЭ от ширины базовой области ZnSiP_2 . При увеличении ширины слоя базы увеличивается область поглощения света, что приводит к увеличению тока короткого замыкания. Дальнейшее увеличение ширины базы приводит к увеличению рекомбинационных потерь и незначительному снижению J_{SC} и V_{OC} . Таким образом, зависимость значения КПД в большей степени определяется зависимостью тока короткого замыкания от ширины области базы ZnSiP_2 . Оптимальное значение ширины базы верхнего перехода составило $7 \mu\text{m}$.

Как известно, время жизни неосновных фотогенерируемых носителей заряда сильно влияет на электрические характеристики и эффективность преобразования энергии СЭ. На рис. 2, b представлены зависимости напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и эффективности СЭ от значения времени жизни неосновных носителей при фиксированной толщине области базы ZnSiP_2 перехода, определенной на предыдущем этапе моделирования и составляющей $7 \mu\text{m}$. При увеличении времени жизни неосновных носителей увеличиваются

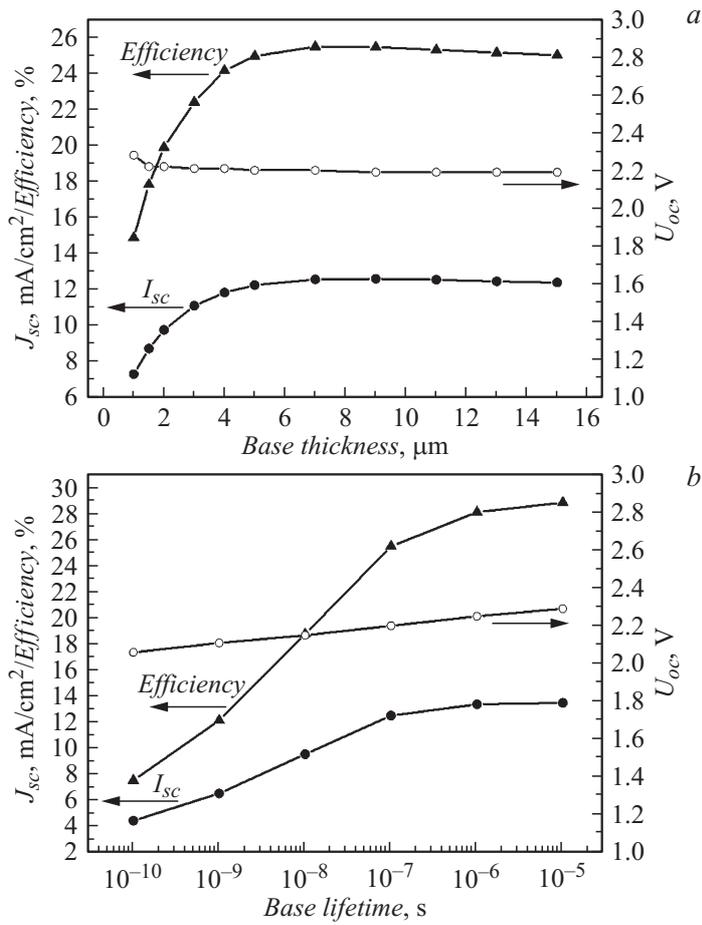


Рис. 2. Расчетные зависимости тока короткого замыкания (J_{sc}), напряжения холостого хода (V_{oc}) и КПД СЭ в зависимости от ширины базовой области ZnSiP_2 (a), от значения времени жизни неосновных носителей при фиксированной толщине области базы ZnSiP_2 перехода (b), расчетная ВАХ СЭ при ширине базы ZnSiP_2 $7 \mu\text{m}$ и времени жизни неосновных носителей заряда в ZnSiP_2 на уровне 10^{-7} s при освещении 100 mW/cm^2 AM1.5D и КПД СЭ от интенсивности освещения (на вставке) (c).

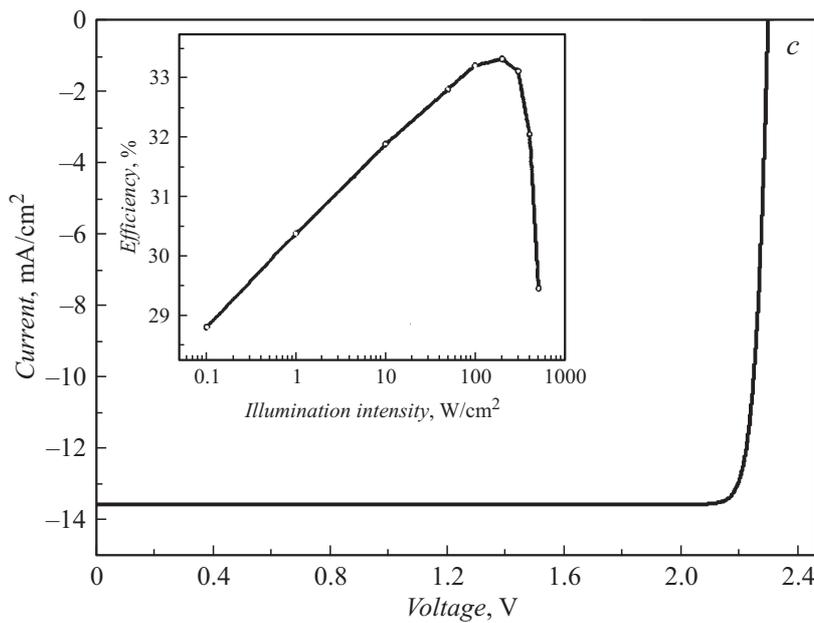


Рис. 2 (продолжение).

значения всех приведенных параметров, что может быть объяснено уменьшением рекомбинационных потерь в верхнем переходе. При этом при заданной толщине базы на зависимостях тока короткого замыкания и эффективности преобразования энергии наблюдается выход на насыщение при временах жизни порядка 10^{-7} s.

На рис. 2, c приведена расчетная вольт-амперная характеристика СЭ при значении ширины базы $ZnSiP_2$, равном $7 \mu m$, и времени жизни неосновных носителей заряда в слоях $ZnSiP_2$ на уровне 10^{-7} s при условии освещения AM1.5D, а также значения КПД СЭ при увеличении интенсивности освещения (на вставке). В соответствии с представленной ВАХ для данного типа СЭ отсутствуют ограничения транспорта фотогенерируемых носителей туннельным переходом. Максимальное расчетное КПД двухпереходного СЭ на основе $p-n$ -структуры при освещении AM1.5D 100 mW/cm^2 составляет 28.8%.

Таблица 2. Максимально достижимые параметры СЭ на основе $p-n$ - и $p-i-n$ -структур

Интенсивность освещения, W/cm ²	Для случая $p-i-n$ -структуры				Для случая $p-n$ -структуры			
	V_{oc} , V	I_{sc} , mA/cm ²	Фактор заполне- ния, %	КПД, %	V_{oc} , V	I_{sc} , mA/cm ²	Фактор заполне- ния, %	КПД, %
0.1	2.23	13.53	88.54	26.8	2.29	13.52	92.94	28.8
200	2.68	27046	91.01	32.97	2.68	27054	91.93	33.3

При использовании в качестве верхнего перехода $p-i-n$ -структуры на основе ZnSiP₂ за счет наличия встроенного электрического поля возможен выигрыш в значении тока короткого замыкания относительно $p-n$ -структуры при малых временах жизни неосновных носителей заряда. При этом имеет место существенное падение напряжения холостого хода, что объясняется увеличенными рекомбинационными потерями в $p-i-n$ -структуре.

Итоговые максимально достижимые значения КПД при условии освещения AM1.5D с учетом концентрации солнечной энергии приведены в табл. 2. Конструкция на основе $p-n$ -структуры имеет особенно выраженные преимущества по КПД при слабой концентрации падающего солнечного излучения.

Таким образом, проведенные исследования демонстрируют перспективность создания монокристаллических СЭ на кремниевых подложках на основе твердых полупроводниковых растворов ZnSiP₂. Максимально достижимые значения КПД составляют 28.8% при условиях освещения AM1.5D 100 m W/cm² и 33.3% при AM1.5D 200 W/cm². Продемонстрированы преимущества использования $p-n$ -структуры относительно $p-i-n$ -структуры в данной системе материалов. Показано, что увеличение времени жизни неосновных носителей заряда в фотоактивных слоях ZnSiP₂ приводит к увеличению эффективности работы СЭ, при этом наблюдается выход на уровень насыщения по току короткого замыкания и КПД при временах, меньших 10⁻⁷ с.

Работа выполнена при финансовой поддержке научной программы Российской академии наук (департамент нанотехнологий и информационных технологий), гранта президента РФ (№ МК-7736.2015.2), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-02-06839 А).

Список литературы

- [1] *Martin A. Green* et al. // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2014. V. 22. P. 1–9.
- [2] *Кудряшов Д.А.* и др. // *ФТП.* 2014. Т. 48. В. 3. С. 396–401.
- [3] *Luque A.* et al. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2013. V. 115. P. 138–144.
- [4] *Lantratov V.M.* et al. // *Adv. Sci. Tech.* 2010. V. 74. P. 231–236.
- [5] *Sibghat Ullah* et al. // *Physica B.* 2014. V. 441. P. 94–99.
- [6] *Xing G.C., Bachmann K.J., Posthill J.B., Timmons M.L.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. P. 4286–4291.
- [7] *Aaron D., Martinez* et al. // *IEEE J. Photovolt.* 2015. V. 5. P. 17–21.
- [8] *Siegel W., Heinrich A., Ziegler E.* // *Phys. Stat. Solidi A.* 1976. V. 35. P. 269–279.
- [9] *Semiconductors Ternary Compounds, Organic Semiconductors* / Ed. O. Magelung, U. Rössler, M. Schulz. // *Landolt–Börnstein–Group III // Condens. Matter.* 2000. V. 41E.