

07.2

Перспективный путь повышения эффективности кремниевых солнечных элементов — введение нитевидных кристаллов с $p-n$ -переходом

© В.А. Небольсин, N. Swaikat, А.Ю. Воробьев, В.А. Юрьев

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: vcmsao13@mail.ru

Поступило в Редакцию 21 июня 2022 г.

В окончательной редакции 7 ноября 2022 г.

Принято к публикации 15 ноября 2022 г.

Представлен новый подход к повышению эффективности кремниевых солнечных элементов, заключающийся в создании поверхностных светоулавливающих структур с высокой антиотражающей способностью в виде систем конусных (острийных) нитевидных кристаллов с коаксиальными $p-n$ -переходами. Коаксиальная геометрия $p-n$ -перехода оправдана с точки зрения эффективности сбора и разделения неосновных носителей заряда благодаря встроенному поперек перехода электрическому полю. Получены солнечные элементы с улучшенными фотоэлектрическими характеристиками и коэффициентом полезного действия 20.43%.

Ключевые слова: солнечный элемент, поглощение света, $p-n$ -переход, кремний.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54284.19285

Решение острой проблемы повышения эффективности преобразования солнечной энергии для современной цивилизации, крайне ограниченной в других энергетических источниках, жизненно необходимо [1]. Более 90% выпускаемых солнечных элементов (СЭ) изготавливаются из монокристаллического Si и имеют низкий КПД (15–16%) [2]. К цели развития современной солнечной фотоэнергетики ведут два основных пути: повышение КПД кремниевых фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) и снижение затрат на их производство.

Для реализации второго пути необходимо понизить стоимость единицы установленной пиковой мощности фотоэлектрических систем как минимум вдвое [2,3]. Высокая стоимость СЭ обусловлена в основном дорогим материалом кристаллической подложки. Следовательно, добиться снижения затрат возможно за счет уменьшения толщины фотоэлементов и использования дешевых материалов низкого качества. Однако этот путь не является действенным, поскольку сопряжен с фатальным снижением КПД СЭ.

Главным физическим препятствием на первом пути (достижение высоких значений КПД СЭ) является высокая объемная рекомбинация генерируемых светом неосновных носителей заряда (ННЗ), приводящая к увеличению оптического сопротивления полупроводника и снижению эффективности. Задаваясь временем жизни ННЗ в p -Si $\tau_n = 2 \mu\text{s}$ и подвижностью электронов $\mu_n = 0.14 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ при $T = 300 \text{ K}$, из соотношения Эйнштейна [2] найдем, что диффузионная длина транспорта свободных электронов до их рекомбинации L_n составляет $\sim 85 \mu\text{m}$. Но при использовании Si более низкого качества L_n будет еще меньше. При этом оптическая толщина поглощения материала $1/\alpha$ для p -Si составляет $\sim 125 \mu\text{m}$. Здесь α — постоянная

поглощения, усредненная по спектру. Таким образом, большая толщина Si-фотопластин необходима для полного поглощения энергии света. Но тогда ННЗ должны диффундировать на большие расстояния без рекомбинации, что требует применения структурно совершенных, но недешевых монокристаллов. Помимо высокой рекомбинации ННЗ все фотоэлектрические материалы, включая Si, имеют высокий показатель преломления на границе воздух–полупроводник n_{21} и поэтому интенсивно отражают излучение.

Цель настоящей работы — предложить такие технические решения, которые сводят к минимуму существующие недостатки кремниевых преобразователей солнечного излучения.

Предлагаемая в работе конструкция СЭ состоит из Si-пластины с расположенным на ее поверхности ансамблем вертикально ориентированных острийных (конусных) нитевидных кристаллов (НК) Si (высотой 1.5–5.0 μm и диаметром менее 1 μm) с коаксиальным $p-n$ -переходом, проходящим через свободные участки поверхности подложки. Острийные НК Si вводятся в конструкцию СЭ как для минимизации оптических потерь посредством создания эффекта среды с вертикальным градиентом показателя преломления (эффект черного Si), так и для минимизации рекомбинационных потерь за счет ортогонализации направления поглощения излучения и сбора ННЗ, а также для минимизации электрических (омических) потерь за счет увеличения действующей толщины фотоэлектрического слоя [4–6]. При поглощении света может быть реализована способность систем острийных НК перенаправлять свет в сплошной слой Si как материала с непрерывно изменяющимся показателем преломления [7]. При использовании массива острийных НК с различным соотношением длины l и

диаметра d в условиях, когда длина волны $\lambda \geq d$, свет проникает сквозь структурированную поверхность как через пленку с непрерывно изменяющейся эффективной диэлектрической проницаемостью [8]. Так, на границе острия НК и воздуха средний коэффициент преломления близок к единице. По мере приближения к подложке в любой горизонтальной плоскости заполнение площади кремнием возрастает, а эффективный коэффициент n_{21} увеличивается и становится больше единицы. На уровне подложки показатель преломления достигает значения n_{21} для чистого Si. Отражательная способность таких структур уменьшается от $\sim 30\%$ для плоских пластин Si до 1% и менее [9]. Падающий свет может проходить через большое количество субмикростриев, образующих единую иерархическую структуру с анизотропией диэлектрической проницаемости, что обеспечивает высокую эффективность по просветлению. Прошедший через систему острийных НК свет в подложке остается пакетом локально плоских волн, обеспечивая более эффективное широкополосное поглощение, и предотвращается паразитное прохождение света через фотоэлектрический слой. В этом состоит первое ключевое преимущество СЭ с острийными НК.

Структура СЭ с коаксиальным (радиальным) $p-n$ -переходом также может быть значительно эффективнее в сравнении с обычной плоскопараллельной геометрией и плоским $p-n$ -переходом. Для этого радиус кривизны коаксиального $p-n$ -перехода r должен быть значительно меньше диффузионной длины ННЗ в полупроводнике. Фотоэлектрическая структура, состоящая из множества Si-стержней на подложке, может увеличить эффективную толщину фотоэлектрической ячейки. В каждом стержне полоса поглощения света проходит вдоль вертикального направления, а носители заряда выводятся в перпендикулярном направлении через боковые стенки [10]. Острийные НК с коаксиальным $p-n$ -переходом позволяют обеспечить увеличение действующей оптической толщины материала при одновременном создании коротких путей транспорта возбужденных носителей в направлении, ортогональном к поглощению света [9]. НК можно вырастить длиной l , превышающей оптическую толщину поглощения $1/\alpha$, т.е. $l > 1/\alpha$ (для Si $1/\alpha \geq 125 \mu\text{m}$) [11]. Увеличение эффективной оптической толщины материала — второе ключевое преимущество СЭ с НК. Ортогонализация направлений поглощения света и сбора носителей заряда является главной идеей концепции ФЭП с коаксиальным $p-n$ -переходом. Особая геометрия НК с коаксиальным $p-n$ -переходом позволяет увеличить эффективную ширину обедненной области носителями заряда области, объемная доля которой достигает до 50% области сбора ННЗ.

Эффективность ФЭП определяется отношением выходной электрической мощности P_{out} к общей поступающей оптической мощности P_{in} [1]. Определение КПД, как правило, осуществляется при стандартном освещении AM1.5G с интенсивностью 1000 W/m^2 . В плоском диодном СЭ, а также в элементе с коаксиальным

$p-n$ -переходом плотность электрического тока будет определяться разностью плотности тока короткого замыкания J_{sc} и тока диода

$$J = J_{sc} - J_0 \left(\exp \left[\frac{eU}{ckT} \right] - 1 \right), \quad (1)$$

где $c = 1-2$ — коэффициент „идеальности“ СЭ, J_0 — плотность тока насыщения, равная наибольшему значению обратного тока через диод и не зависящая от напряжения U при $eU > kT$, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана. Напряжение холостого хода U_{oc} (на разомкнутых клеммах) для модифицированной конструкции СЭ можно записать как [12]:

$$U_{oc} = \frac{kT}{e} \ln \left(\left[\frac{J_{sc}}{J_0 \chi} \right] + 1 \right). \quad (2)$$

где χ — отношение средней площади боковой поверхности НК к площади основания.

Рассмотрим „оптически толстый“ Si-фотоэлемент толщиной $125 \mu\text{m}$, имеющий коллектор p -типа и пренебрежимо тонкий эмиттер n -типа проводимости. Пусть у такого элемента отсутствует поверхностная рекомбинация и он имеет высокие фотоэлектрические характеристики ($J_{sc} = 42.2 \text{ mA/cm}^2$, $U_{oc} = 0.706 \text{ V}$) и $\eta = 24.7\%$ [13]. Для Si-фотоэлемента с такими параметрами, а также при $T = 300 \text{ K}$, $L_n = 125 \mu\text{m}$, $\tau_n = 4.3 \mu\text{s}$, подвижности дырок $0.05 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ и концентрации неосновных носителей заряда $1.96 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ плотность тока насыщения равна $J_0 \approx 5.8 \cdot 10^{-14} \text{ A/cm}^2$. Проведем расчет параметров U_{oc} , J_{sc} и η СЭ с плоским и коаксиальным $p-n$ -переходами, образованными в цилиндрических и острийных НК с радиусами 125, 100, 10 и $1 \mu\text{m}$. Для упрощения расчета сделаем ряд допущений. Будем считать радиусы НК равными диффузионной длине ННЗ L_n в p -Si. Толщину n -области предполагаем пренебрежимо малой. Не будем учитывать зависимость фил-фактора FF (коэффициента заполнения) от диффузионной длины ННЗ и плотности НК на подложке. Независимость FF от диффузионной длины не будет сказываться на расчетных параметрах СЭ, если плотность ловушек ННЗ в обедненной области пространственного заряда поддерживается на относительно низком уровне ($\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). Результаты расчета приведены в таблице.

Для плоского $p-n$ -перехода величины J_{sc} были рассчитаны в предположении $J_{sc} = 42.2(L_n/L)$, где 42.2 mA/cm^2 — ток короткого замыкания рекордного СЭ [13], $L = 125 \mu\text{m}$ — толщина ячейки. В случае цилиндрического $p-n$ -перехода и нормального падения света освещаемая площадь также равна площади пластины СЭ. Поэтому считаем, что световой поток постоянен и $J_{sc} = \text{const}$ при условии, что все ННЗ достигают $p-n$ -перехода в пределах диффузионной длины. При расчете J_{sc} у СЭ с острийными НК учтена действующая поверхность, которая увеличивается с уменьшением r

Сопоставление параметров СЭ с плоским, коаксиальными цилиндрическим и конусным p - n -переходами

Тип электронно-дырочного перехода	Параметры солнечного элемента	Радиус НК (или диффузионная длина ННЗ в p -Si L_n) $r = L_n, \mu\text{m}$			
		125	100	10	1
Плоский p - n -переход	$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	42.2 [13]	33.8	3.38	0.338
	U_{oc}, V	0.706 [13]	0.700	0.641	0.581
	$FF, \%$	82.8 [13]	82.8	82.8	82.8
	$\eta, \%$	24.70 [13]	19.60	1.80	0.20
Коаксиальный цилиндрический p - n -переход	χ	2.00	2.50	25.00	250.00
	$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	42.2	42.2	42.2	42.2
	U_{oc}, V	0.567	0.561	0.502	0.442
	$FF, \%$	82.8	82.8	82.8	82.8
Коаксиальный конусный p - n -переход	χ	2.04	2.55	25.50	255.00
	$J_{sc}, \text{mA/cm}^2$	42.2	42.2	46.9	57.2
	U_{oc}, V	0.566	0.560	0.514	0.450
	$FF, \%$	82.8	82.8	82.8	82.8
	$\eta, \%$	19.80	19.80	19.96	21.34

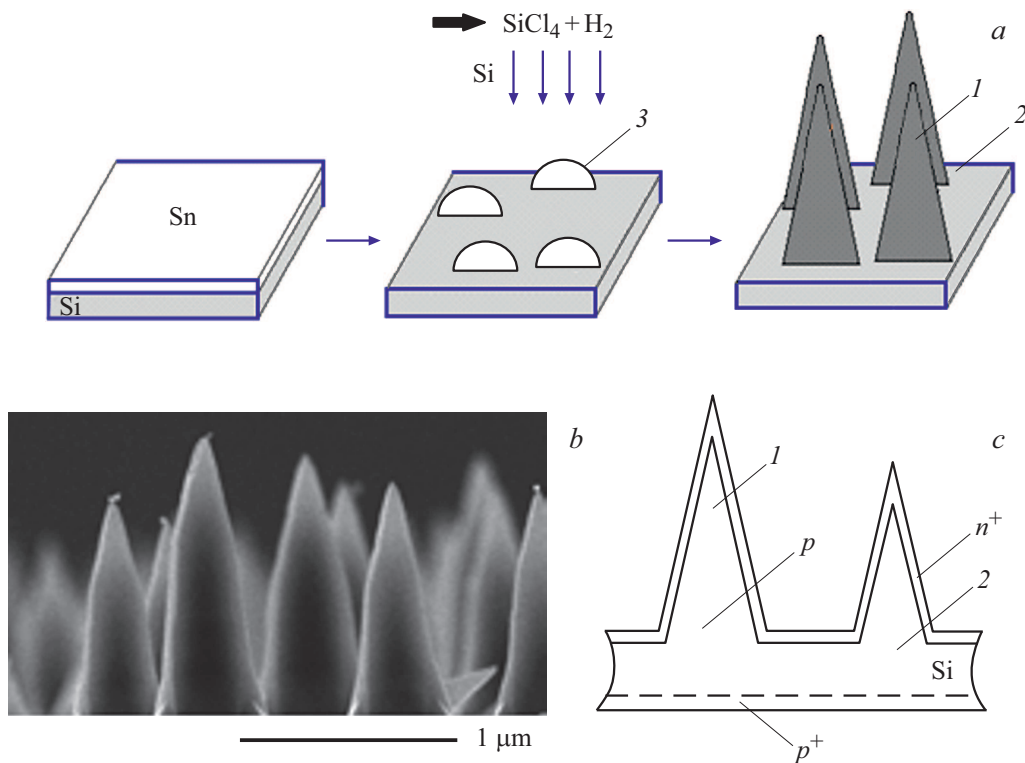


Рис. 1. Схема процесса получения острых НК Si (a), их внешний вид (b) и структурная схема СЭ (c). 1 — НК, 2 — подложка, 3 — Sn-катализатор. Нижняя часть Si-пластины легирована акцепторной примесью p^+ и вместе с внутренней сердцевинной частью конусовидных стержней образует коллекторную область СЭ. Внешняя оболочка Si-конусов легирована донорной примесью n^+ и вместе с верхней частью подложки представляет собой эмиттерную составляющую СЭ.

на величину S_{lat}/S_{ax} , где S_{lat} и S_{ax} — площади боковой поверхности и основания НК.

Несмотря на упрощенный анализ, полученные результаты указывают на преимущества p - n -перехода коаксиальной геометрии. Из таблицы видно, что чем

меньше L_n , тем выше эффективность СЭ с коаксиальным p - n -переходом по сравнению с эффективностью СЭ с плоским p - n -переходом (при условии, что $r \leq L_n$). Таким образом, в отличие от планарной коаксиальной геометрии p - n -перехода может представлять интерес в

материалах с малой диффузионной длиной $L_n \ll 1/\alpha$. В этом состоит третье ключевое преимущество СЭ на основе НК. Оптимально острийные НК, используемые в СЭ с коаксиальными $p-n$ -переходами, должны иметь радиус в основании r , значительно меньший L_n электронов в сердцевине НК p -типа (или дырок, если центральный стержень n -типа): $r \ll L_n$ (для Si $r < 1 \mu\text{m}$).

Изготовленный нами СЭ конструктивно представляет собой диод, образованный за счет диффузии примесей n -типа (фосфор) в Si(111)-пластину КДБ p -типа проводимости (бор с концентрацией $3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$, время жизни ННЗ $\sim 5 \mu\text{s}$) толщиной $300 \pm 20 \mu\text{m}$ с удельным сопротивлением $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$, поверхность которой структурирована острийными НК, имеющими различные диаметры у основания в интервале от 100 до 1000 nm (средний диаметр 650–750 nm) и длину 1.5–5.0 μm . В структуре ФЭП оболочка n -типа проводимости тонкая (~ 100 –150 nm) и сильно легирована фосфором до концентрации $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Сердцевина НК p -типа имеет средний диаметр в основании 500–650 nm и концентрацию легирующей примеси $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ для обеспечения диффузии ННЗ к $p-n$ -переходу. На тыльной стороне пластины создавался p^+ -слой. Для создания острийных НК с различными субмикронными размерами использовалась методика [9]. В качестве металлокатализатора применялись мелкодисперсные частицы Sn (рис. 1, *a*). Sn является изовалентной примесью в Si и не создает глубоких энергетических уровней [14]. Кроме того, Sn образует с Si фазовую диаграмму с вырожденной эвтектикой, что способствует его химическому испарению в процессе роста НК, создавая условия для формирования острийных структур [15] (рис. 1, *b*).

Области p -типа проводимости (рис. 1, *c*) создавались легированием Si бором из жидкостного источника, содержащего BBr_3 , в процессе выращивания НК. Области n -типа формировались посредством послеростового диффузионного легирования фосфором с использованием PCl_3 . На пластину напылялась пленка просветляющего TiO_x . Для получения омических контактов методом трафаретной печати наносились пасты, содержащие Ag и Al, с последующим вжиганием через слой TiO_x .

В соответствии со световой вольт-амперной характеристикой лучшая эффективность изготовленных нами СЭ составляет 20.43% (рис. 2, *a*). Следует отметить, что напряжение холостого хода U_{oc} для СЭ с НК (0.651 V) только на 0.04 V выше, чем аналогичный параметр у контрольного планарного ФЭП ($U_{oc} = 0.611 \text{V}$), а коэффициент заполнения FF на 5.1% ниже, чем у планарного (рис. 2, *b*). Большая плотность тока короткого замыкания $J_{sc} = 43.9 \text{mA/cm}^2$ в сравнении с величиной для контрольного образца плоского СЭ (34.9mA/cm^2) и расчетным значением для плоского $p-n$ -перехода 33.80mA/cm^2 (см. таблицу), очевидно, связана с оптимистическим увеличением оптического коэффициента поглощения ФЭП за счет острийных НК. Фототок увеличился на 26%. Помимо эффекта захвата света острийными НК [5] вклад в увеличение J_{sc} вносит

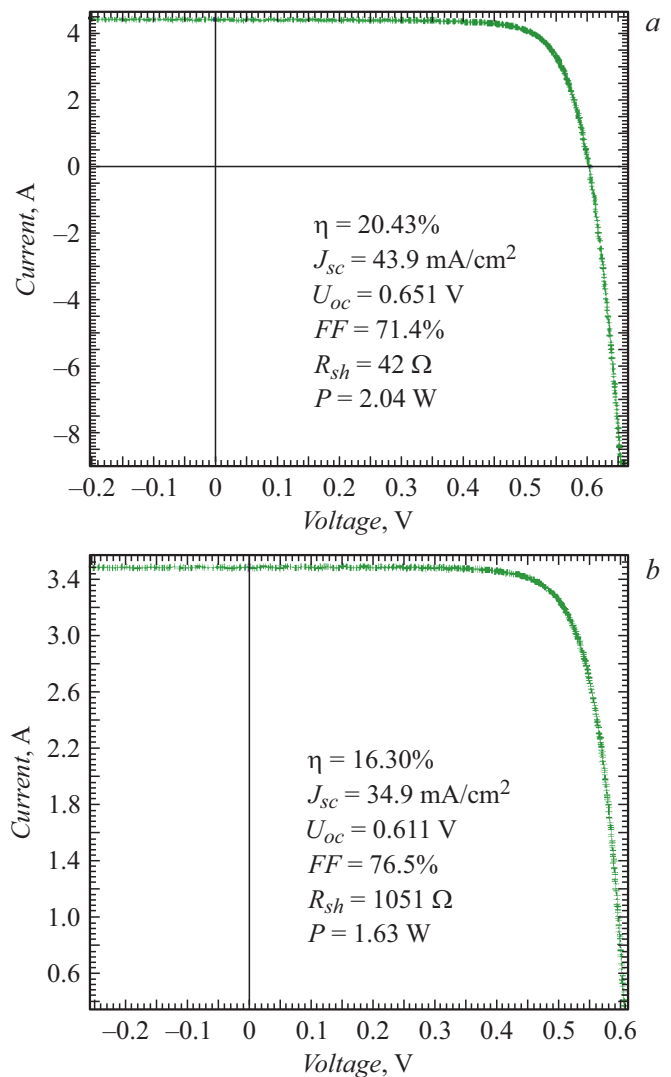


Рис. 2. Сравнительные вольт-амперные характеристики. *a* — тестовая структура СЭ с острийными НК, *b* — контрольный образец текстурированной Si-пластины с покрытием (контрольный ФЭП изготавливался по классической технологии [16]). Условия измерений: площадь образца 100cm^2 , температура 297.8 K, освещенность 1000W/cm^2 .

эффективный ортогональный сбор ННЗ. Из рис. 2, *a* видно, что $U_{oc} = 0.651 \text{V}$ меньше, чем у идеального плоского СЭ (0.706 V), но выше, чем у расчетного (0.450 V) (см. таблицу). Это можно объяснить тем, что экспериментальные образцы представляют собой комбинацию плоского и коаксиального $p-n$ -переходов. По форме полученной в нашей работе вольт-амперной характеристики можно предположить, что то обстоятельство, что FF экспериментального образца оказался на 5% ниже, чем у контрольного, связано с возможным каналом утечки тока, параллельным $p-n$ -переходу, из-за недостаточно высокого параллельного сопротивления ($R_{sh} = 42 \Omega$) и шунтирования $p-n$ -перехода, а сделанное допущение о независимости FF от L_n не влияет на рассчитанные параметры.

В результате учета влияния физико-технологических факторов КПД СЭ с острыми НК повышается на 4.13% по сравнению с эффективностью плоскопараллельных СЭ, а прирост электрической мощности ФЭП составляет 25%. Конструкция СЭ с коаксиальными $p-n$ -переходами открывает возможность для уменьшения толщины ФЭП и применения дешевого Si низкого качества.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00449 (<https://rscf.ru/project/22-22-00449/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G.M. Wilson, M. Al-Jassim, W.K. Metzger, S.W. Glunz, P. Verlinden, G. Xiong, L.M. Mansfield, B.J. Stanbery, K. Zhu, Y. Yan, J.J. Berry, A.J. Ptak, F. Dimroth, B.M. Kayes, A.C. Tamboli, R. Peibst, K. Catchpole, M.O. Reese, C.S. Klinga, P. Denholm, M. Morjaria, M.G. Deceglie, J.M. Freeman, M.A. Mikofski, D.C. Jordan, G. TamizhMani, D.B. Sulas-Kern, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53** (49), 493001 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab9c6a
- [2] В.Ф. Миличко, А.С. Шалин, И.С. Мухин, А.Э. Ковров, А.А. Красилин, А.В. Виноградов, П.А. Белов, К.Р. Симовский, *УФН*, **186** (8), 801 (2016). DOI: 10.3367/UFNr.2016.02.037703 [V.A. Milichko, A.S. Shalin, I.S. Mukhin, A.E. Kovrov, A.A. Krasilin, A.V. Vinogradov, P.A. Belov, C.R. Simovskii, *Phys. Usp.*, **59** (8), 727 (2016). DOI: 10.3367/UFNe.2016.02.037703].
- [3] В.А. Бутузов, *СОК*, № 7, 46 (2022). DOI: 10.34831/EP.2022.70.34.005
- [4] R. El-Bashar, M. Hussein, S.F. Hegazy, Y. Badr, B.M.A. Rahman, K.T.V. Grattan, M.F.O. Hameed, S.S.A. Obayya, *Sci. Rep.*, **12**, 48 (2022). DOI: 10.1038/s41598-021-03597-x
- [5] A. Khaled, M.F.O. Hameed, B.M.A. Rahman, K.T.V. Grattan, S.S.A. Obayya, M. Hussein, *Opt. Express*, **28** (21), 31020 (2020). DOI: 10.1364/OE.397051
- [6] G.Y. Abdel-Latif, M.F.O. Hameed, M. Hussein, M.A. Razzak, S.S.A. Obayya, *J. Photon. Energy*, **7** (4), 047501 (2017). DOI: 10.1117/1.JPE.7.047501
- [7] M.K. Sahoo, P. Kale, *J. Materiomics*, **5** (1), 34 (2019). DOI: 10.1016/J.JMAT.2018.11.007
- [8] A. Deinega, I. Valuev, B. Potapkin, Y. Lozovik, *J. Opt. Soc. Am. A*, **28** (5), 770 (2011). DOI: 10.1364/JOSAA.28.000770
- [9] В.А. Небольсин, N. SwaiKat, А.Ю. Воробьев, *Письма в ЖТФ*, **44** (23), 16 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.23.47004.17428 [V.A. Nebol'sin, N. SwaiKat, A.Yu. Vorob'ev, *Tech. Phys. Lett.*, **44** (12), 1055 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018120313].
- [10] B.M. Kayes, H.A. Atwate, *J. Appl. Phys.*, **97** (11), 14302 (2005). DOI: 10.1063/1.1900297
- [11] В.А. Небольсин, А.А. Долгачев, А.И. Дунаев, М.А. Завалишин, *Изв. РАН. Сер. физ.*, **72** (9), 1285 (2008). [V.A. Nebol'sin, A.A. Dolgachev, A.I. Dunaev, M.A. Zavalishin, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **72** (9), 1217 (2008). DOI: 10.3103/S1062873808090128].
- [12] J.M. Spurgeon, H.A. Atwater, N.S. Lewis, *J. Phys. Chem. C*, **112** (15), 6186 (2008). DOI: 10.1021/jp077481u
- [13] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, Y. Hisikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **14** (1), 45 (2006). DOI: 10.1002/Pip.686
- [14] О.О. Маматкаримов, Р.Х. Хамидов, *Письма в ЖТФ*, **29** (3), 24 (2003). [O.O. Mamatkarimov, R.Kh. Khamidov, *Tech. Phys. Lett.*, **29** (2), 95 (2003). DOI: 10.1134/1.1558735].
- [15] В.А. Небольсин, А.И. Дунаев, А.Ф. Татаренков, А.С. Самофалова, *Способ выращивания острых нитевидных кристаллов кремния*, патент РФ № 2650326 (опубл. 04.05.2018). Бюл. № 13.
- [16] T. Saga, *NPG Asia Mater.*, **2**, 96 (2010). DOI: 10.1038/asiamat.2010.82