

Моделирование гетероструктуры PEDOT:PSS/Si для гибких гибридных солнечных элементов

© А.В. Уваров¹, А.А. Максимова¹, Е.А. Вячеславова¹, А.И. Баранов¹, А.С. Гудовских^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: lumenlight@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 26 июля 2023 г.

Принято к публикации 30 октября 2023 г.

Проведен расчет фотоэлектрических параметров гибких гибридных солнечных элементов на основе гетероструктуры PEDOT:PSS/Si. Получены расчетные значения вольт-амперных характеристик исследуемой структуры и определены оптимальные толщины подложки кремния. Исследовано влияние толщины подложки кремния на спектральную зависимость внешней квантовой эффективности структуры PEDOT:PSS/Si. Показано, что при толщинах подложки кристаллического кремния более 30 μm поглощение достаточно для формирования высокоэффективных солнечных элементов.

Ключевые слова: PEDOT:PSS, Si, солнечные элементы, гетероструктуры, численное моделирование.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.23.56853.155A

Ключевыми показателями, определяющими успешность развития солнечной энергетики, являются высокая эффективность и малая стоимость фотоэлектрических преобразователей. В настоящее время для производства солнечных элементов (СЭ), как правило, используются пластины кристаллического кремния из-за его широкого применения в полупроводниковой промышленности и относительно низкой цены. Солнечные элементы на основе кремния составляют более 90% рынка наземной фотовольтаики. Это обусловлено доступностью материала, запасы которого в земной коре практически не ограничены, высоким уровнем развития кремниевой технологии, достаточной стойкостью к солнечному излучению и тем фактом, что солнечные элементы на основе кремниевых подложек безопасны с экологической точки зрения и не требуют особых процедур утилизации. Наибольшая эффективность преобразования была достигнута для СЭ на основе гетероструктур аморфный/кристаллический кремний. В последние несколько лет резко возросло количество исследований по поиску абсолютно новых материалов, которые в перспективе могут заменить аморфный кремний при создании гетероструктурных СЭ на подложках кристаллического кремния. Одним из путей развития может быть создание гибридных СЭ с использованием органического электропроводящего материала поли(3,4-этилендиокситиофен) полистиренсульфонат (PEDOT:PSS). Среди других органических полимерных материалов PEDOT:PSS наиболее широко исследовался из-за его очень высокой электрической проводимости, прозрачности и коммерческой доступности. PEDOT:PSS является потенциальным материалом для замены токопроводящих слоев ИТО (оксид индия-олова), а его полупроводниковые свойства широко используются при создании OLED-дисплеев. Пленки

этого полимерного материала помимо высокой электрической проводимости обладают высокой прозрачностью в видимом диапазоне и высокой механической гибкостью. Кроме того, возможно их простое получение из водного раствора. PEDOT:PSS зарекомендовал себя в качестве эффективного пассивирующего селективного контакта на подложках кремния, что потенциально позволяет сформировать СЭ с перспективными значениями эффективности [1]. На данный момент рекорд эффективности кремниевых фотоэлектрических преобразователей с использованием слоев PEDOT:PSS составляет 16.2%, что далеко от ожидаемого из расчетов значения 21.30% [2]. Кроме того, планарная кремниевая подложка толщиной менее 50 μm является механически гибкой и может использоваться при создании гибких СЭ [3]. Все это указывает на то, что PEDOT:PSS является привлекательным материалом эмиттера для СЭ на основе гибкого кристаллического Si в качестве замены слоя α -Si:H p -типа проводимости [4].

Настоящая работа посвящена численному моделированию гетероструктуры PEDOT:PSS/Si с целью оптимизации толщины подложки гибридных СЭ на основе кристаллического кремния. Для аналитической оценки оптических и электрических свойств гетероструктуры PEDOT:PSS/Si проведено численное моделирование с использованием программного пакета AFORS-HET 2.5, разработанного для моделирования полупроводниковых гетероструктур [5]. За основу взята одномерная диодная модель СЭ с эмиттерным слоем PEDOT:PSS и базой из кристаллического Si. Влияние паразитного последовательного и параллельного сопротивлений при данном расчете не учитывалось.

Путем численного моделирования в программном пакете AFORS-HET 2.5 была рассчитана зонная диаграмма

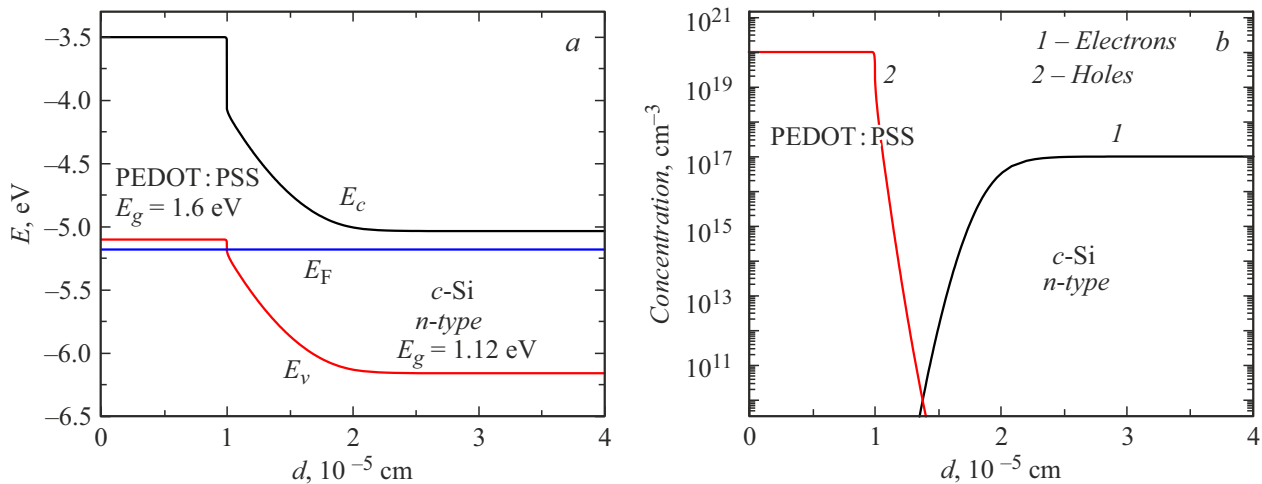


Рис. 1. Расчетная зонная диаграмма (a) и распределение концентрации носителей заряда для гетероструктуры PEDOT:PSS/Si (b).

Основные параметры слоев при моделировании

Параметр	Слой	
	PEDOT:PSS	c-Si (n-тип)
Толщина d , μm	0.1	1–1000
Ширина запрещенной зоны E_g , eV	1.6	1.12
Сродство к электрону χ , eV	3.5	4.05
Степень легирования N_d (N_a), cm^{-3}	10^{20}	10^{17}
Время жизни неосновных носителей заряда τ , μs	–	10

для гетероперехода PEDOT:PSS/Si. При этом входные параметры для слоя PEDOT:PSS взяты из экспериментальных данных [6,7]. При расчете учитывались оптические свойства слоев, включая отражение света снаружи и внутри структуры при ее освещении. Малые изменения шага сетки при численном расчете не влияли значительным образом на результаты, что свидетельствует о достаточной точности полученных данных. Показатель преломления слоя PEDOT:PSS брался фиксированным со значением 1.5, а для кремния — в соответствии с его спектральным распределением [8,9]. Входные параметры расчета занесены в таблицу.

В качестве материала подложки взят кристаллический кремний с высокой степенью легирования и относительно низким значением объемного времени жизни неосновных носителей заряда (τ). Это необходимо для получения большего напряжения холостого хода в СЭ, несмотря на высокий темп рекомбинации электронно-дырочных пар, что имеет смысл при стремлении к уменьшению толщины кремниевой подложки.

На зонной диаграмме структуры PEDOT:PSS/Si наблюдаются разрывы зоны проводимости и валентной зоны, что характерно для такого типа гетеропереходов (рис. 1, a). Это обусловлено различными значениями сродства к электрону и ширины запрещенной зоны

материалов. Известно, что PEDOT:PSS является вырожденным полупроводниковым материалом p -типа, уровень Ферми в котором располагается ниже потолка валентной зоны на 80 meV [2]. Область пространственного заряда в такой структуре имеет ширину около 100 nm и располагается главным образом в подложке Si (рис. 1, b).

На основе полученных зонных диаграмм был проведен расчет вольт-амперных характеристик (ВАХ) и спектров внешней квантовой эффективности (EQE) при различных толщинах кремниевой подложки (рис. 2, a, b). При расчете ВАХ в качестве источника излучения был взят спектр солнечного излучения с составом AM1.5G и интегральной плотностью мощности 1000 W/m^2 .

Результаты расчета показывают, что с изменением толщины кремниевой подложки значительным образом меняются значения как тока короткого замыкания, так и напряжения холостого хода. На основе спектров EQE можно определить, что СЭ при уменьшении толщины подложки становится менее эффективным в длинноволновой части спектра. Это связано с тем, что кристаллический кремний при малых толщинах становится прозрачным, и большая часть излучения проходит сквозь подложку, не участвуя в генерации электронно-дырочных пар. Однако при достижении толщины в $30 \mu\text{m}$ квантовая эффективность кремниевого СЭ становится достаточной в большей части спектра солнечного излучения. Это подтверждается высокими значениями тока короткого замыкания и, как следствие, результирующей эффективности (рис. 3).

При этом предел гибкости планарной подложки кристаллического кремния (условная толщина, при которой радиус закругления равен 50 mm) составляет порядка $50 \mu\text{m}$ [10]. Это указывает на то, что при толщинах кремниевой подложки более $30 \mu\text{m}$ на основе гетероструктуры PEDOT:PSS/Si возможно сформировать гибкий СЭ с высокой эффективностью преобразования солнечного излучения. Более того, при применении текстурирования поверхности можно достичь толщин

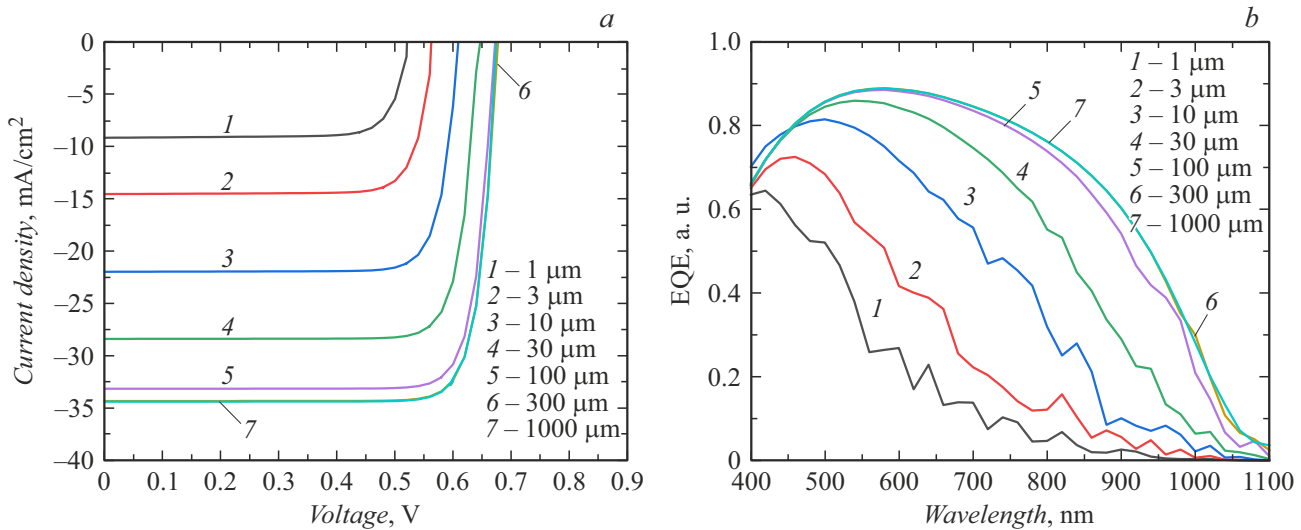


Рис. 2. Расчетные ВАХ при освещении спектром AM1.5G (a) и спектры внешней квантовой эффективности (b) для гетероструктуры PEDOT:PSS/Si с различными толщинами кремниевой подложки.

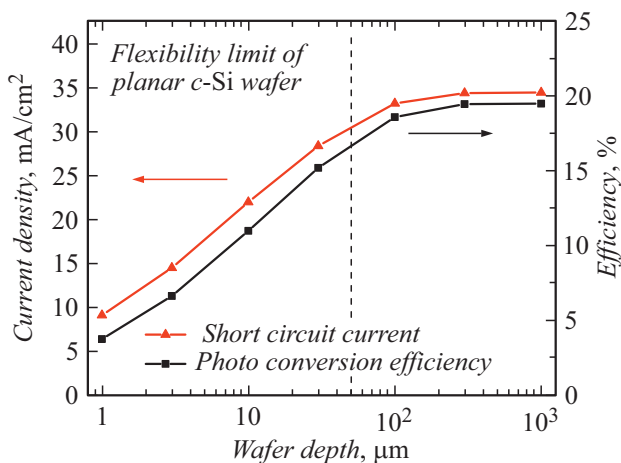


Рис. 3. Расчетные зависимости тока короткого замыкания и КПД солнечного элемента от толщины кремниевой подложки. Штриховой линией условно показан предел гибкости кремниевой пластины.

в $20\ \mu\text{m}$ за счет рассеяния света и увеличения поглощения длинноволновой части спектра [11]. Все это открывает возможности для формирования гибких СЭ на основе кристаллического кремния с использованием гетероструктуры PEDOT:PSS/Si.

В ходе работы была построена зонная диаграмма исследуемой структуры с учетом энергетических и электрофизических свойств отдельных слоев. Проведен расчет ВАХ и спектров EQE гибридных СЭ для различных толщин кремниевой подложки. Показано, что при толщинах подложки кристаллического кремния более $30\ \mu\text{m}$ поглощение достаточно для формирования высокоэффективных СЭ. Это в перспективе позволяет сформировать СЭ на основе гибких подложек кристаллического кремния с использованием гибкого поли-

мерного материала PEDOT:PSS в качестве эмиттера. Результаты работы могут быть использованы при формировании гибких гибридных СЭ на основе гетероструктуры PEDOT:PSS/Si, а также при численных расчетах аналогичных структур.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 23-22-00367 (<https://rscf.ru/project/23-22-00367/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. de Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, *Organ. Electron.*, **9** (5), 727 (2008). DOI: 10.1016/j.orgel.2008.05.006
- [2] P. Gao, Z. Yang, J. He, J. Yu, P. Liu, J. Zhu, Z. Ge, J. Ye, *Adv. Sci.*, **5** (3), 1700547 (2017). DOI: 10.1002/advs.201700547
- [3] H.-D. Um, I. Hwang, D. Choi, K. Seo, *Acc. Mater. Res.*, **2** (9), 701 (2021). DOI: 10.1021/accountsmr.1c00038
- [4] Z. Sun, Y. He, B. Xiong, S. Chen, M. Li, Y. Zhou, Y. Zheng, K. Sun, C. Yang, *Angew. Chem.*, **133** (10), 5092 (2020). DOI: 10.1002/ange.201910629
- [5] R. Varache, C. Leendertz, M.E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, L. Korte, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **141**, 14 (2015). DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.014
- [6] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **12** (7), 481 (2000). DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-ADMA481>3.0.CO;2-C

- [7] S. Jäckle, M. Mattiza, M. Liebhaber, G. Brönstrup, M. Rommel, K. Lips, S. Christiansen, *Sci. Rep.*, **5**, 13008 (2015). DOI: 10.1038/srep13008
- [8] C.-W. Chen, S.-Y. Hsiao, C.-Y. Chen, H.-W. Kang, Z.-Y. Huang, H.-W. Lin, *J. Mater. Chem. A*, **3** (17), 9152 (2015). DOI: 10.1039/C4TA05237D
- [9] C. Schinke, P.C. Peest, J. Schmidt, R. Brendel, K. Bothe, M.R. Vogt, I. Kröger, S. Winter, A. Schirmacher, S. Lim, H.T. Nguyen, D. MacDonald, *AIP Adv.*, **5** (6), 067168 (2015). DOI: 10.1063/1.4923379
- [10] J.-H. Woo, Y.-C. Kim, S.-H. Kim, J. Jang, H.N. Han, K.J. Choi, I. Kim, J.-Y. Kim, *Scripta Mater.*, **140**, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.06.047
- [11] Y. Zhang, N. Stokes, B. Jia, S. Fan, M. Gu, *Sci. Rep.*, **4** (1), 4939 (2014). DOI: 10.1038/srep04939