

Сравнительный анализ предельной эффективности фотопреобразования обычных солнечных элементов и солнечных элементов с квантовыми ямами

© А.В. Саченко[¶], И.О. Соколовский

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 8 октября 2007 г. Принята к печати 17 декабря 2007 г.)

Предложен аналитический подход к расчету предельной эффективности фотопреобразования η в солнечных элементах с квантовыми ямами и проведено сравнение величины η с предельной эффективностью фотопреобразования обычных солнечных элементов. В указанном подходе наряду с объемной рекомбинацией учтена „поверхностная“ рекомбинация, происходящая на границах раздела барьерный полупроводник–квантовая яма. Проанализированы особенности формирования эдс разомкнутой цепи в $p-i-n$ -структурах на основе кремния (с большими значениями времен жизни неравновесных носителей заряда) и на основе арсенида галлия (с малыми значениями времен жизни неравновесных носителей заряда).

PACS: 73.63.Hs, 84.60.Jt, 71.55.Cn, 71.55.Eq

1. Введение

В настоящее время существует достаточно большое количество работ, посвященных анализу функционирования солнечных элементов (СЭ), использующих квантово-размерные эффекты (см., например, [1–22]). В значительной части работ исследуются особенности, связанные с поведением СЭ в режиме короткого замыкания. В ряде работ анализируется эффективность фотопреобразования в условиях концентрированного освещения. При этом было показано, что использование более узкозонных, чем барьерный материал, квантовых ям или точек приводит к увеличению фототока из-за поглощения длинноволнового освещения в размерно-квантованных областях и последующего собирания генерированных в них электронно-дырочных пар благодаря туннельному эффекту и термическому возбуждению. Установлено, что более эффективное разведение электронно-дырочных пар происходит в сильном электрическом поле. Для этого используются $p-i-n$ -структуры с достаточно малым уровнем легирования и толщиной i -области. В то же время показано, что при определенных условиях переход неравновесных электронно-дырочных пар из квантовых ям в барьерный полупроводник может обеспечивать и термическое возбуждение.

Энергетическая диаграмма СЭ с квантовыми ямами приведена на рис. 1.

Анализ механизмов формирования напряжения разомкнутой цепи в СЭ с квантовыми ямами основывается, как правило, на численном решении уравнений непрерывности для электронов и дырок совместно с уравнением Пуассона для конкретных параметров структур при учете рекомбинации на глубоких объемных уровнях [5,10]. В настоящей работе при использовании аналитического подхода получены и проанализи-

рованы общие выражения для напряжения разомкнутой цепи с учетом рекомбинации как на объемных уровнях, так и на „поверхностных“ электронных состояниях, возникающих на границах раздела барьерный полупроводник–квантовая яма. Показано, что в СЭ на основе $p-i-n$ -структур достаточно сильное электрическое поле внутри i -области в режиме разомкнутой цепи может быть реализовано только для прямозонных полупроводников, в частности на основе арсенида галлия, с малыми временами жизни неравновесных носителей заряда. Однако необходимость использования достаточно слабо легированной i -области при этом приводит к уменьшению напряжения разомкнутой цепи по сравнению со случаем сильного легирования базы при использовании неконцентрированного освещения. В то же время в условиях концентрированного освещения этот недостаток может быть устранен.

Расчет предельно возможной эффективности фотопреобразования в размерно-квантованных СЭ на основе кремния, арсенида галлия и AlGaAs, а также ее сравнение с эффективностью фотопреобразования для обыч-

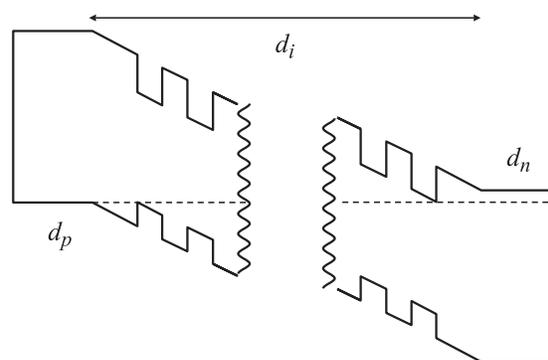


Рис. 1. Энергетическая диаграмма СЭ с квантовыми ямами: d_p — толщина p^+ -области, d_i — толщина i -области, d_n — толщина n^+ -области.

[¶] E-mail: sachenko@inbox.ru

ных СЭ показал, что размерно-квантованные СЭ имеют преимущество по сравнению с традиционными только в том случае, когда плотность рекомбинационных центров при встраивании квантовых ям не увеличивается существенно. В противном случае выигрыш в фототоке компенсируется проигрышем в фотонапряжении.

2. Распределение электрического поля и напряжение разомкнутой цепи в $p-i-n$ -структурах

Проанализируем вначале распределение электрического поля в $p-i-n$ -структурах, уровень легирования которых и толщина i -области таковы, что области пространственного заряда (ОПЗ) вблизи p^+ - и n^+ -контактов смыкаются и электрическое поле (по крайней мере в случае режима короткого замыкания) проникает насквозь. Будем считать, что распределение дырок в p^+ -области и электронов в n^+ -области ступенчатое. В рассматриваемом случае распределение электрического поля в p^+ -, i - и n^+ -областях можно вычислить аналитически. Так, в p^+ - и n^+ -областях у границ с i -областью реализуются слои истощения. Будем считать, что их толщины d_p и d_n больше, чем ширины слоев истощения в них. При значениях концентраций дырок p^+ и электронов n^+ порядка 10^{18} см^{-3} значения d_p и d_n тогда должны быть больше 10 нм.

В i -области у границы с p^+ -областью возникает слой инверсии проводимости, а у границы с n^+ -областью — слой обогащения. Первый интеграл уравнения Пуассона для распределения поля в i -области в равновесном и в неравновесном случаях соответственно равен

$$\frac{dy_0}{dx} = L_D^{-1} \left[(e^{y_0} - 1) + \frac{p_0}{n_0} (e^{-y_0} - 1) - y_0 + \left(\frac{qL_D}{kT} E_0 \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dx} = L_D^{-1} \left[(e^y - 1) \left(1 + \frac{\Delta p(x_0)}{n_0} \right) + \frac{p_0 + \Delta p(x_0)}{n_0} (e^{-y} - 1) - y + \left(\frac{qL_D}{kT} E_0 \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где $L_D = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 kT / 2q^2 n_0}$ — дебаевская длина экранирования, ε — относительная диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 — диэлектрическая постоянная, k — постоянная Больцмана, T — температура, q — заряд электрона, y_0 и y — соответственно равновесный и неравновесный безразмерный изгиб зон, p_0 и n_0 — равновесные концентрации дырок и электронов в i -области, $\Delta p(x_0)$ — избыточная концентрация электронно-дырочных пар в точке, где изгиб зон равен нулю, E_0 — напряженность электрического поля в окрестности x_0 .

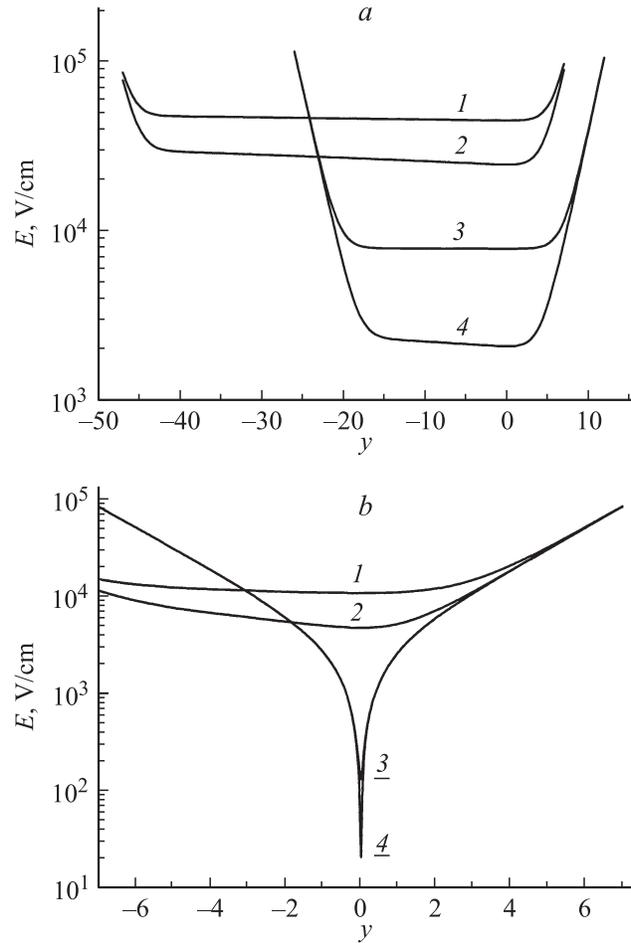


Рис. 2. Зависимости напряженности электрического поля от безразмерного потенциала внутри i -области: a — в равновесном случае, b — в случае освещения.

a — величины $p^+ = n^+ = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, кривые 1, 2 — $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, материал — GaAs; кривые 3, 4 — $n_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, материал — кремний; d_i , мкм: 1 — 0,3, 2 — 0,5, 3 — 1, 4 — 3. b — те же параметры, что и на рис. 2, a ; $\Delta p(x_0)$, см^{-3} , 1 — 10^{15} , 2 — 10^{15} , 3 — 10^{13} , 4 — 10^{13} .

При записи уравнения (2) предполагалось, что при освещении квазиуровни Ферми для электронов и дырок в i -области постоянны по крайней мере в тех областях, в которых электроны и дырки вносят преимущественный вклад в результирующий заряд. Это предположение подтверждается, в частности, результатами численного расчета, полученными в [4].

Распределение напряженности электрического поля в i -области в равновесном и в неравновесном случаях в зависимости от значения безразмерного изгиба зон приведено на рис. 2. Из данного рисунка видно, что при достаточно малых уровнях легирования, инжекции и толщинах i -области d_i в ее центральной части напряженность электрического поля постоянна, а ее значение E_0 может быть достаточно велико. Экранирование заряда существенно только в узких приконтактных областях; возле p^+ -контакта расположена область, где доминирует

заряд подвижных дырок, а возле n^+ -контакта — область, где доминирует заряд подвижных электронов. В центральной части i -области экранирование отсутствует и она ведет себя как диэлектрик.

Следует отметить, что при толщинах i -области 0.5–1 мкм предельный уровень легирования, при котором электрическое поле проникает насквозь, составляет $3 \cdot 10^{15} - 10^{15} \text{ см}^{-3}$. При более высоких уровнях легирования ОПЗ возле p^+ - и n^+ -контактов практически существуют раздельно, не смыкаясь между собой, а в центральной части i -области напряженность электрического поля существенно уменьшается.

Если величина E_0 существенно превышает значение напряженности диффузионного поля kT/qL_d , где L_d — длина диффузии электронно-дырочных пар, то рекомбинацией в i -области в режиме короткого замыкания можно пренебречь и коэффициент собирания фототока в этом случае близок к единице, т.е. ток короткого замыкания практически равен току фотогенерации, если рекомбинационные потери в p^+ -области достаточно малы. В частности, при длине диффузии, равной 1 мкм, указанное выше неравенство хорошо выполняется при $E_0 > 10^3 \text{ В/см}$.

Для нахождения величины напряжения разомкнутой цепи нужно записать и решить два уравнения: уравнение интегральной нейтральности и уравнение баланса генерации-рекомбинации $p-i-n$ -структуры. Уравнение интегральной нейтральности распадается на два уравнения, которые при достаточно больших значениях концентраций дырок и электронов в p^+ - и n^+ -областях, но в отсутствие вырождения имеют вид

$$\begin{aligned} P &\cong 2L_D \sqrt{\Delta p(x_0)n_0} \exp\left(-\frac{y_0 + \Delta y_0 + y_0^*}{2}\right) = P_0 \\ &\cong 2L_D \sqrt{p_0 n_0} \exp\left(-\frac{y_0 + y_0^*}{2}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} N &\cong 2L_D (n_0 + \Delta p(x_0)) \exp\left(\frac{y_d + \Delta y_d - y_d^*}{2}\right) = N_0 \\ &\cong 2L_D n_0 \exp\left(\frac{y_d - y_d^*}{2}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь P и N — соответственно значения неравновесных (при наличии освещения), а P_0 и N_0 — значения равновесных (в отсутствие освещения) избытков Гиббса для дырок и электронов, y_0 и y_d — значения равновесного безразмерного изгиба зон на границах с p^+ - и n^+ -областями, Δy_0 и Δy_d — изменения соответствующих изгибов зон при освещении, y_0^* и y_d^* — величины безразмерного изгиба зон в p^+ - и n^+ -областях. При выполнении достаточно сильных неравенств $p^+ \gg n_0$ и $n^+ \gg n_0$ величины y_0^* и y_d^* близки к 1.

В режиме разомкнутой цепи величина напряжения разомкнутой цепи V_{OC} равна суммарному значению фотоэдс, возникающих вблизи p^+ - и n^+ -контактов, а

использование уравнений (3) и (4) позволяет получить для нее следующее выражение:

$$V_{OC} \cong kT/q \left(\ln\left(\frac{\Delta p(x_0)}{p_0}\right) + \ln\left(1 + \frac{\Delta p(x_0)}{n_0}\right) \right). \quad (5)$$

Выражение для величины $\Delta p(x_0)$ получается из уравнения баланса генерации-рекомбинации вида

$$J_{SC}/q = V_r \Delta p(x_0), \quad (6)$$

где J_{SC} — плотность тока короткого замыкания, а V_r — эффективная скорость рекомбинации в i -области.

Пусть поверхностная рекомбинация и рекомбинация в сильно легированной p^+ -области пренебрежимо малы. Тогда величина V_r определяется объемной рекомбинацией в i -области. Рассчитаем ее для двух случаев; в первом случае будем считать, что при освещении в i -области реализуется квазинейтральный участок и рекомбинацию определяет рекомбинация Шокли–Рида–Холла в квазинейтральной области, а во втором случае квазинейтральная область отсутствует и рекомбинацию обеспечивает рекомбинация в ОПЗ. Для двух указанных случаев справедливы следующие соотношения:

$$V_r = \frac{D_p}{L_d} \text{th}\left(\frac{d_i - w}{L_d}\right), \quad (7)$$

$$V_r = \frac{\kappa N_r \sqrt{C_{pr} C_{nr}}}{q E_0 / kT} \sqrt{\frac{n_0 + \Delta p(x_0)}{p_0 + \Delta p(x_0)}}, \quad (8)$$

где D_p — коэффициент диффузии для дырок в i -области, w — толщина ОПЗ, N_r — концентрация глубокого рекомбинационного центра, C_{pr} и C_{nr} — коэффициенты захвата неравновесных дырок и электронов рекомбинационным центром, κ — безразмерный коэффициент порядка 1.

Отметим, что при получении выражения (8) для скорости рекомбинации в ОПЗ предполагалось, что рекомбинационный центр расположен вблизи середины запрещенной зоны.

В случае кремниевых СЭ, для которых характерны большие времена жизни, значение V_r , найденное подстановкой в (7) таких параметров: $D_p = 10 \text{ см}^2/\text{с}$, $L_d = 10^{-2} \text{ см}$, $d_i - w = 10 \text{ мкм}$, равно 100 см/с , а значение $\Delta p(x_0)$ при солнечном освещении составляет $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и существенно превышает концентрацию электронов n_0 , основных носителей заряда в i -области. При этом выражение для величины V_{OC} принимает следующий вид:

$$V_{OC} \cong 2kT/q \ln\left(\frac{\Delta p(x_0)}{n_i}\right), \quad (9)$$

где n_i — концентрация собственных носителей заряда в i -области.

Как следует из (9), в рассматриваемом случае величина напряжения разомкнутой цепи не зависит от уровня легирования i -области. В этом случае, как показывает решение уравнения Пуассона в неравновесных условиях, при $n_0 \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и толщине i -области $\sim 5 \text{ мкм}$, ОПЗ вблизи p^+ - и n^+ -контактов существуют отдельно друг от друга, а значения неравновесного потенциала и напряженности электрического поля в центральной части ОПЗ i -области близки к нулю.

Иначе обстоит дело в СЭ на основе арсенида галлия, в которых объемное время жизни намного меньше, чем в кремнии. В них фоновый уровень легирования в i -области больше, чем в кремнии, и обычно $n_0 > 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Как показывают оценки по формуле (8) при использовании таких параметров: $N_r = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, и $\sqrt{C_{pr}C_{nr}} = 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$, $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\kappa = 2$, в СЭ на основе арсенида галлия при неконцентрированном солнечном освещении значение $\Delta p(x_0)$ составляет $2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ и значительно меньше n_0 . В этом случае, как следует из (5),

$$V_{OC} \approx kT/q \ln \left(\frac{\Delta p(x_0)}{p_0} \right). \quad (10)$$

Поскольку $p_0 = n_i^2/n_0$, то из (10) следует, что по мере увеличения уровня легирования i -области величина напряжения разомкнутой цепи увеличивается.

В то же время при концентрированном освещении (при степени концентрации света $M \geq 10^2$) и в случае прямозонных полупроводников может выполняться, как и в случае $p-i-n$ -структур на основе кремния, критерий $\Delta p(x_0) > n_0$. При этом напряжение разомкнутой цепи будет определяться формулой (9).

Решение уравнения Пуассона в неравновесных условиях при $n_0 \approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\Delta p(x_0) = 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и толщине i -области $\sim 0.5 \text{ мкм}$ показывает, что в данном случае напряженность электрического поля в центральной части i -области будет оставаться достаточно высокой ($\geq 10^4 \text{ В/см}$), а ОПЗ будут смыкаться и в режиме разомкнутой цепи (рис. 2, *b*). Однако в условиях концентрированного освещения, при выполнении критерия $\Delta p(x_0) > n_0$ напряженность электрического поля в центральной части i -области будет уменьшаться и ее уменьшение будет тем больше, чем сильнее критерий $\Delta p(x_0) > n_0$.

Из проведенного анализа следует, что если в $p-i-n$ -структурах с узкозонными квантовыми ямами в i -области в качестве барьерных слоев использовать кремний, то в режиме отбора максимальной мощности, когда значение фотонапряжения близко к величине напряжения разомкнутой цепи, большая часть встроенных в i -область квантовых ям попадает в область слабого поля. Это приведет к тому, что влияние туннельного эффекта на эмиссию неравновесных электронно-дырочных пар из квантовых ям будет отсутствовать.

Иначе обстоит дело в случае, когда в качестве барьерных слоев используются прямозонные полупроводники,

например арсенид галлия. В этом случае при неконцентрированном освещении большие значения напряженности электрического поля внутри i -области могут быть сохранены и в режиме отбора максимальной мощности, что будет способствовать увеличению фототока вследствие эффективного туннелирования электронно-дырочных пар, созданных светом в квантовых ямах. Однако величина фотонапряжения в таких СЭ будет занижена по сравнению с ее значением в СЭ без квантовых ям, но с более сильным легированием базовой области. В то же время в условиях концентрированного освещения величина напряжения разомкнутой цепи дополнительно возрастает из-за спрямления изгиба зон в i -области возле n^+ -контакта и перестает зависеть от уровня легирования i -области.

3. Предельная эффективность фотопреобразования в размерно-квантованных СЭ

Рассчитаем предельно возможную эффективность фотопреобразования СЭ с $p-i-n$ -структурой на основе кремния, арсенида галлия и AlGaAs в качестве барьерных слоев с размерно-квантованными вставками из более узкозонных материалов для условий AM0. Вначале будем считать, что времена жизни неравновесных носителей заряда в квантовых ямах τ_r существенно превышают времена эмиссии носителей заряда из квантовых ям τ_e . В кремниевых СЭ механизм эмиссии носителей заряда чисто тепловой и для расчета величины τ_e можно использовать выражение из работы [23]

$$\tau_e = W \sqrt{2\pi m/kT} \exp(E_a/kT), \quad (11)$$

где W — ширина квантовой ямы, m — эффективная масса носителя заряда в квантовой яме, $E_a \approx (E_b - E_g)/2$ — энергия термической активации, равная расстоянию между краями зон в барьерном полупроводнике и узкозонной вставкой (здесь E_b — ширина запрещенной зоны барьерного материала, а $E_g = E_{g0} + \pi^2 \hbar^2 / 2\mu W^2$ — эффективная ширина запрещенной зоны квантовой ямы, E_{g0} — ширина запрещенной зоны материала квантовой ямы, μ — приведенная масса электрона и дырки в квантовой яме). Оценки на основе параметров, характерных для GeSi, при $W \approx 10 \text{ нм}$ и $E_b \approx 0.15 \text{ эВ}$ дают для τ_e значение порядка 10^{-10} с , а для увеличения запрещенной зоны квантовых ям за счет квантования энергетического спектра — (25–40) мэВ.

В прямозонных СЭ механизм эмиссии носителей заряда из квантовых ям комбинированный, что приводит к уменьшению минимальных значений τ_e в сильных электрических полях до величины порядка 10^{-12} с [9]. Несмотря на такие отличия, процессы собирания неравновесных электронно-дырочных пар, генерированных в квантовых ямах, достаточно эффективны как в СЭ на основе системы GaAs, так и в СЭ на основе кремния при выполнении критерия $\tau_r \gg \tau_e$.

Если электронно-дырочные пары, генерированные как в квантовых ямах, так и в барьерном материале, эффективно собираются, то в принципе для тока короткого замыкания СЭ можно получить предельное значение, определяемое плотностью фотонов, которые могут быть поглощены в более узкозонном материале. При расчете предельно возможного тока короткого замыкания будем считать, что можно практически свести к нулю потери на отражение света, на рекомбинацию в сильно легированной p^+ -области, на поверхностную рекомбинацию и реализовать условие полного поглощения солнечного излучения в области $\lambda \leq \lambda_x$ в результате многократного отражения. Первое и последнее условия в принципе могут быть выполнены при использовании периодического рельефа. Тогда в условиях АМО соответствующую плотность короткого замыкания J_{SC} можно вычислить аналитически, аппроксимировав спектр излучения Солнца излучением абсолютно черного тела с температурой $T_s = 5800$ К. Величина J_{SC} (в A/cm^2) в зависимости от ширины запрещенной зоны квантовой ямы E_g (все квантовые ямы считаем идентичными) может быть записана в следующем виде:

$$J_{SC} = J_{SC}(E_g) = B \int_0^{hc/E_g} \frac{d\lambda}{\lambda^4 [\exp(\frac{hc}{\lambda k T_s}) - 1]}, \quad (12)$$

где $B \cong 0.66 A \cdot \text{мкм}^3/\text{см}^2$ — численный коэффициент, λ — длина волны освещения, c — скорость света, h — постоянная Планка. При конкретных расчетах использовалось соотношение $\lambda_x \cong 1.24/E_g$, где величина λ_x , соответствующая красной границе внутреннего фотоэффекта в полупроводнике с шириной запрещенной зоны E_g , подставлялась в мкм, а E_g — в эВ.

В случае, когда соотношение между τ_r и τ_e произвольно, а время релаксации по энергии τ_E значительно меньше, чем эффективные времена жизни в квантовых ямах τ_r^{eff} , предельная плотность тока короткого замыкания при использовании указанных выше предположений описывается выражением

$$J_{SC} = J_{SC}(E_b) + (J_{SC}(E_g) - J_{SC}(E_b)) \frac{\tau_r^{\text{eff}}}{\tau_r^{\text{eff}} + \tau_e}. \quad (13)$$

Здесь величина $J_{SC}(E_b)$ определяется подобно (12), с той только разницей, что верхний предел интегрирования равен значению hc/E_b .

Как видно из выражения (13), в случае, когда выполнен критерий $\tau_r^{\text{eff}} \gg \tau_e$, для предельного тока короткого замыкания СЭ с квантовыми ямами справедливо выражение (12), однако если выполняется неравенство $\tau_r^{\text{eff}} \ll \tau_e$, то предельный ток короткого замыкания СЭ с квантовыми ямами определяется его значением для барьерного полупроводника, т.е. $J_{SC} = J_{SC}(E_b)$. Как следует из формулы (11), по мере увеличения разности $\Delta E = E_b - E_g$ время термической активации экспоненциально возрастает и при достаточно большой величине

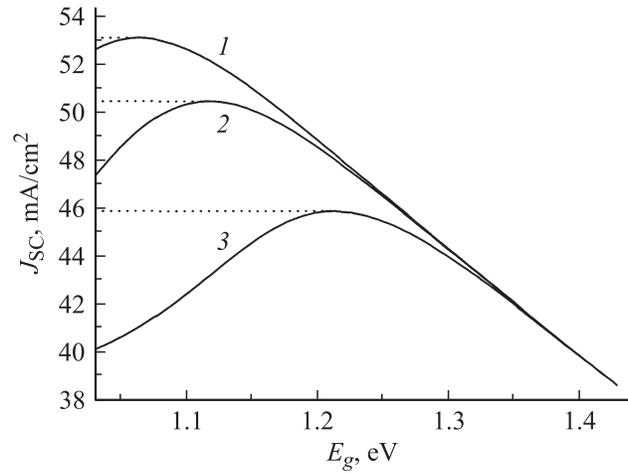


Рис. 3. Зависимости тока короткого замыкания СЭ на основе арсенида галлия от ширины запрещенной зоны квантовых ям в условиях АМО, $d_i = 0.5$ мкм, $V_{\text{eff}}, \text{см/с}$: 1 — $3 \cdot 10^4$, 2 — 10^5 , 3 — 10^6 .

ΔE становится больше, чем значение эффективного времени рекомбинации в квантовых ямах. При этом предельный ток короткого замыкания вначале возрастает, затем проходит через максимум и, наконец, уменьшается до значения $J_{SC}(E_b)$ (рис. 3). Аналогичной будет зависимость предельного тока короткого замыкания в СЭ с квантовыми ямами от величины ΔE и в случае, когда эмиссия носителей заряда из квантовых ям контролируется туннелированием. При этом значение ΔE , при котором реализуется максимум тока короткого замыкания, и максимальное значение тока короткого замыкания будут большими, чем в случае термического возбуждения.

При выполнении критерия $\tau_E \gg \tau_r^{\text{eff}}$ ток короткого замыкания насыщается, когда $\tau_r^{\text{eff}} \approx \tau_e$, причем его величина определяется значением, соответствующим максимальной величине тока короткого замыкания при реализации условий $\tau_r^{\text{eff}} \approx \tau_e$ и $\tau_E \ll \tau_r^{\text{eff}}$ (см. штриховые линии на рис. 3). Это происходит потому, что избыточные пары, генерированные фотонами с энергией, превышающей предельное значение, при котором еще может осуществляться термическое возбуждение, не успевают остывать и поэтому будут давать вклад в фототок.

Перейдем далее к анализу выражений для напряжения разомкнутой цепи в СЭ с квантовыми ямами. Будем считать, что квантовые ямы размещены в области постоянного поля при $x < x_0$, а уровень легирования в них не превышает уровень легирования барьерного материала. Тогда квантовые ямы не участвуют в экранировании и избытки Гиббса для дырок по-прежнему определяются выражением (3), в котором произведение $n_0 p_0$ равно квадрату концентрации собственных носителей заряда в широкозонном полупроводнике. Однако эффективная скорость рекомбинации в i -области при наличии кванто-

вых ям V_{eff} определяется не только скоростью объемной рекомбинации V_r^w , но и скоростью рекомбинации S_g , происходящей на границах раздела квантовых ям и барьерного полупроводника. При этом

$$V_{\text{eff}} = V_r^w + S_g. \quad (14)$$

Значение V_r^w при наличии квантовых ям будет несколько другим, чем величина V_r в их отсутствие. Однако это изменение, как правило, сравнительно невелико и не влияет существенным образом на величину напряжения разомкнутой цепи.

Избыточную концентрацию электронно-дырочных пар $\Delta p(x_0)$ определим из уравнения баланса генерации и рекомбинации следующим образом:

$$\Delta p(x_0) = \frac{J_{\text{SC}}}{qV_{\text{eff}}}, \quad (15)$$

где величину V_{eff} в дальнейшем будем рассматривать как параметр задачи. Будем считать также, что и в случае превышения V_{eff} по сравнению с V_r^w для кремниевых СЭ с квантовыми ямами выполняется критерий $\Delta p(x_0) > n_0$. Это позволяет записать следующее выражение для напряжения разомкнутой цепи кремниевых СЭ с квантовыми ямами:

$$V_{\text{OC}} = \frac{2kT}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}}{qV_{\text{eff}}n_i} \right). \quad (16)$$

Соответственно для напряжения разомкнутой цепи в СЭ с квантовыми ямами на основе прямозонных полупроводников будет справедливо следующее выражение:

$$V_{\text{OC}} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{\text{SC}}n_0}{qV_{\text{eff}}n_i^2} \right). \quad (17)$$

В случаях, когда плотность состояний на границах раздела между квантовыми ямами и барьерным материалом достаточно мала, так что $S_g < V_r^w$, величина напряжения разомкнутой цепи в СЭ с квантовыми ямами будет близка к напряжению разомкнутой цепи в барьерном материале. Однако при выполнении критерия $S_g > V_r^w$ напряжение разомкнутой цепи в СЭ с квантовыми ямами будет уменьшаться по сравнению с напряжением разомкнутой цепи в барьерном материале, и тем сильнее, чем сильнее указанное неравенство.

Предельная эффективность фотопреобразования СЭ единичной площади для случаев, когда барьерным материалом является кремний или прямозонный полупроводник типа AlGaAs, GaAs и т.п., согласно [1] может быть записана для условий AM0 как

$$\eta = \frac{J_{\text{SC}}V_{\text{OC}}}{0.135} \left(1 - \frac{nkT}{qV_{\text{OC}}} \right) \left(1 - \frac{\ln(qV_{\text{OC}}/nkT)}{qV_{\text{OC}}/nkT} \right), \quad (18)$$

где безразмерный коэффициент n принимает значения 2 и 1, если соответственно выражения для напряжения разомкнутой цепи определяются формулами (16) или (17), а выражение для J_{SC} — формулой (13).

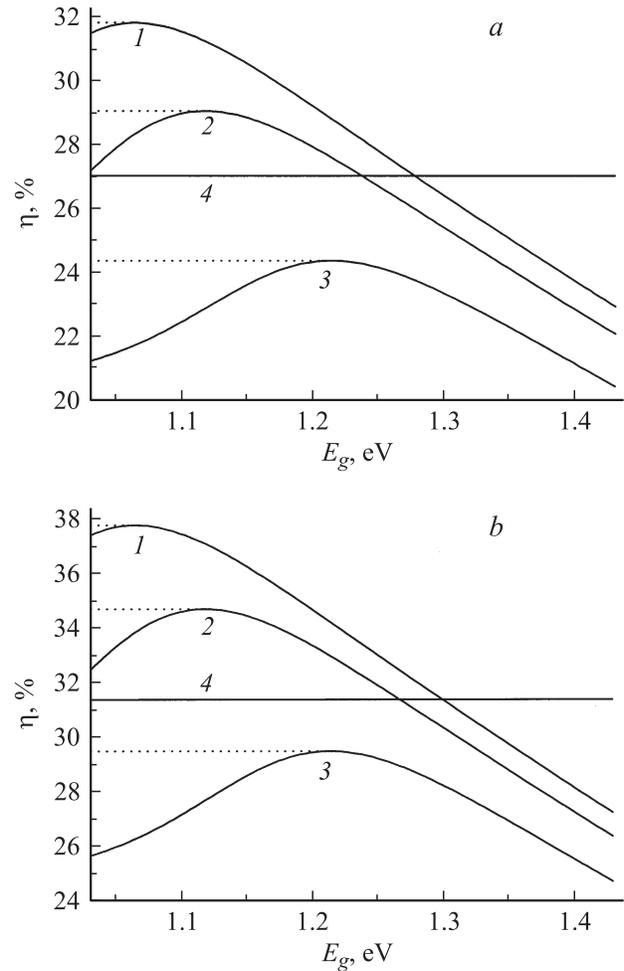


Рис. 4. *a* — зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе арсенида галлия от ширины запрещенной зоны квантовых ям в условиях AM0, $d_i = 0.5$ мкм, $n_0 = 10^{15}$ см $^{-3}$, V_{eff} , см/с: 1 — $3 \cdot 10^4$, 2 — 10^5 , 3 — 10^6 . Кривая 4 построена при $V_{\text{eff}} = 10^4$ см/с, $n_0 = 10^{17}$ см $^{-3}$. *b* — зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе арсенида галлия от ширины запрещенной зоны квантовых ям при концентрированном освещении ($M = 400$). Использованные параметры те же, что и на рис. 4, *a*.

Как отмечалось выше, при концентрированном освещении и в случае, когда барьерным материалом является прямозонный полупроводник, напряжение разомкнутой цепи может определяться формулой вида (17).

При построении зависимостей предельной эффективности фотопреобразования от эффективной ширины запрещенной зоны квантовых ям E_g для структур, в которых барьерным материалом являются кремний, арсенид галлия или AlGaAs, считалось, что максимальная разность $\Delta E = 0.4$ эВ. Как видно из рис. 2, при использованных параметрах напряженность электрического поля в середине i -области либо не превышает 10^4 В/см (в случае кремния), либо уменьшается до значений $\leq 2 \cdot 10^4$ В/см в арсениде галлия при наличии освещения. Согласно работе [9], это означает, что

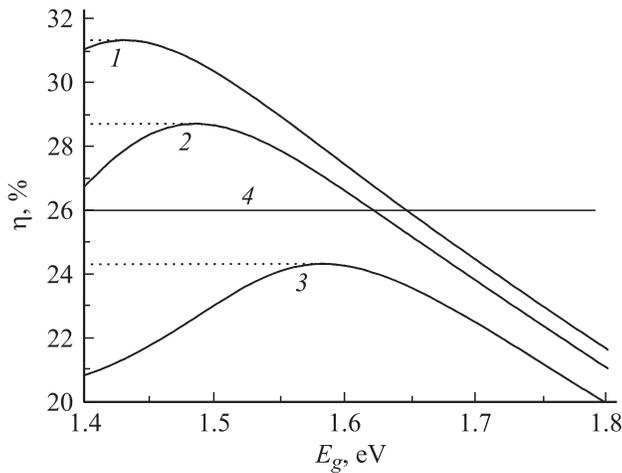


Рис. 5. Зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ от ширины запрещенной зоны квантовых ям в условиях АМО, $d_i = 0.5$ мкм, $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $V_{\text{эф}}$, см/с: 1 — $3 \cdot 10^4$, 2 — 10^5 , 3 — 10^6 , при $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Кривая 4 построена при $V_{\text{эф}} = 10^4$ см/с, $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

доминирует термический механизм эмиссии носителей заряда из квантовых ям. Поэтому все дальнейшие расчеты будут выполнены для данного случая. Поскольку, как правило, величина τ_e определяется дырками (из-за большой эффективной массы), значения τ_e оказываются близкими (из-за близости эффективных масс для дырок в рассматриваемых полупроводниках). При конкретных вычислениях полагалось: $m = 0.5m_0$, $W = 10$ нм. Как показали расчеты, для структур на основе кремния выражение для плотности предельного тока короткого замыкания определяется значением $J_{\text{SC}}(E_g)$ во всем диапазоне изменения ΔE (из-за больших значений времен жизни). В то же время для структур на основе GaAs или AlGaAs при реальных значениях времен жизни в квантовых ямах оказывается справедливой формула (13), т.е. при достижении критических значений ΔE_x ток короткого замыкания проходит через максимум. Это было учтено при построении рис. 4, а и б, на котором приведены зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе $p-i-n$ -структуры от ширины запрещенной зоны квантовых ям E_g с барьерными слоями из арсенида галлия в условиях АМО и при концентрированном освещении (для $M = 400$).

На рис. 5 построены зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе $p-i-n$ -структуры от ширины запрещенной зоны квантовых ям E_g с барьерными слоями из $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ в условиях АМО.

Параметром кривых, приведенных на рис. 4 и 5, является величина $V_{\text{эф}}$. Значение $\tau_r^{\text{эф}}$ определялось из соотношения $d_i/V_{\text{эф}}$. Штриховыми линиями на рис. 4, 5 показаны величины эффективности фотопреобразования

для случая, когда $\tau_E \gg \tau_r^{\text{эф}}$. Для сравнения на этих же рисунках показана предельно возможная эффективность фотопреобразования в СЭ на основе арсенида галлия и $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}$ без квантовых ям.

Как видно из рис. 4, 5, предельная эффективность фотопреобразования в СЭ с квантовыми ямами на основе GaAs и AlGaAs имеет максимум в зависимости от E_g , достигает при значении $V_r^{\text{эф}} = 3 \cdot 10^4$ см/с в условиях АМО 32% и 38% в условиях концентрированного освещения при $M = 400$ и ощутимо превышает предельную эффективность фотопреобразования обычных СЭ. Однако в более реальном случае, когда $V_{\text{эф}} = 10^5$ см/с, эффективность фотопреобразования составляет в условиях АМО 29% и 35% в условиях концентрированного освещения, не очень сильно отличаясь от соответствующих значений для обычных солнечных элементов (25–27% в условиях АМО и 31% при концентрированном освещении). При дальнейшем увеличении $V_{\text{эф}}$ предельная эффективность фотопреобразования в СЭ с квантовыми ямами становится меньше предельной эффективности фотопреобразования обычных СЭ.

Для структур Si–GeSi нами была предпринята попытка учесть возрастание величины $V_{\text{эф}}$ при уменьшении величины E_g . Так, моделирование $V_{\text{эф}}$ выражением $V_0(1 + a(\Delta E/E_x)^m)$, где $V_0 = 10$ см/с, а a , E_x и m — варьируемые параметры, приводит к тому, что зависимости предельной эффективности СЭ с квантовыми ямами на основе кремния от величины E_g также имеют максимум и в максимуме ненамного превышают предельную эффективность обычных СЭ (рис. 6). Зависимости, приведенные на рис. 6, иллюстративные. В принципе возможности выбора аппроксимативных выражений, описывающих зависимость $V_{\text{эф}}$ от величины ΔE , весьма широки. Главное состоит в том, что приведенные зависимости демонстрируют возможность более

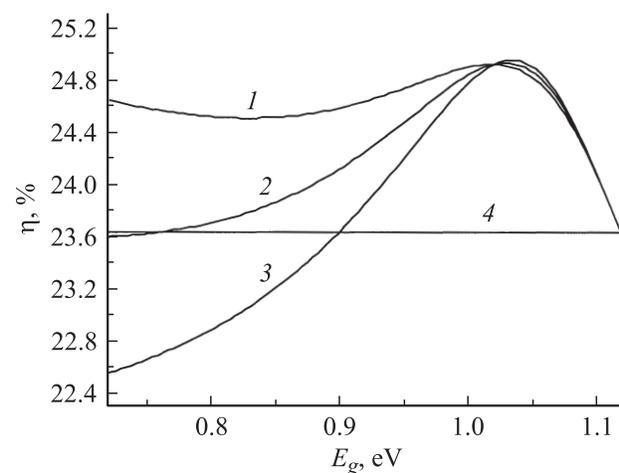


Рис. 6. Зависимости предельной эффективности фотопреобразования СЭ на основе кремния от ширины запрещенной зоны квантовых ям в условиях АМО, $n_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $a = 0.7$, $E_x = 0.1$ эВ, m : 1 — 2.7, 2 — 3, 3 — 3.3. Кривая 4 построена при $V_{\text{эф}} = 10$ см/с.

быстрого уменьшения напряжения разомкнутой цепи по сравнению с увеличением тока короткого замыкания по мере роста ΔE .

Отметим, что существенного роста $V_{\text{эф}}$ следует ожидать в случаях, когда постоянные решеток барьерного материала и квантовых ям значительно различаются. В первую очередь это относится к системам Si–GeSi и GaAs–InGaAs с большим содержанием германия и индия соответственно.

Остановимся на условиях оптимизации параметров СЭ с квантовыми ямами. Во-первых, как следует из полученных результатов, в задачу оптимизации входит подбор процентного состава твердого раствора, на основе которого получаются квантовые ямы, обеспечивающего реализацию максимума на зависимостях $\eta(E_g)$. При проведении оптимизации нужно ограничивать толщину i -области для создания в ней достаточно большой напряженности электрического поля, необходимой как для реализации влияния туннельного механизма на эмиссию электронов и дырок из квантовых ям, так и для более эффективного собирания носителей заряда, генерируемых в барьерных областях. Ограничен в случае СЭ с квантовыми ямами по той же причине и фоновый уровень легирования в i -области. Оба ограничения ведут к уменьшению эффективности фотопреобразования СЭ с квантовыми ямами. В то же время в стандартных СЭ на основе прямозонных полупроводников ограничения толщины базы и уровня ее легирования определяются иными факторами (соотношением толщины базы с длиной диффузии электронно-дырочных пар и включением механизмов рекомбинации высших порядков, в частности излучательной рекомбинации). Это приводит к возможности использования больших толщин базы и уровней легирования в ней. Таким образом, потери фототока в стандартных СЭ частично компенсируются возможностью использования больших толщин базы, что позволяет реализовать более полное поглощение фотоактивного освещения, и большей величиной напряжения разомкнутой цепи, что обеспечивается возможностью более сильного легирования базы.

Проведем сравнение результатов, полученных в настоящей работе, с литературными данными. Прежде всего отметим, что результаты расчета значений напряжения разомкнутой цепи для СЭ с квантовыми ямами на основе структур InGaAs–GaAs и GaAs–AlGaAs по формуле (17) при уровнях легирования i -области порядка 10^{15} см^{-3} и варьировании рекомбинационных времен в пределах $3 \cdot 10^{-10} - 5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$ дают значения около 0.9 В для системы InGaAs–GaAs и 1.1–1.2 В для системы GaAs–Al_{0.35}Ga_{0.65}As, что весьма близко к данным работы [10]. Полученные расчетные величины напряжения разомкнутой цепи для системы AlGaAs–GaAs близки также к определенным экспериментально в работе [3]. Однако экспериментальные значения V_{OC} в СЭ с квантовыми вставками для систем InP–InGaAs [3] и Si–GeSi [24] существенно меньше, чем в барьерном материале. Это объясняется в рамках предложенного в

настоящей работе подхода, учитывающего, кроме объемных рекомбинационных уровней, „поверхностные“ уровни, возникающие на границах раздела между барьерным полупроводником и квантовыми ямами из-за достаточно большого рассогласования постоянных решеток в данных материалах.

Величина фактора неидеальности ВАХ, равная 2, непосредственно получается из формул (6), (8) и (17), если $\Delta p(x_0) < n_0$. В то же время в случае концентрированного освещения при условии, что $\Delta p(x_0) > n_0$, может реализоваться фактор неидеальности, близкий к 1, если в i -области доминирует излучательная рекомбинация. Как показывают оценки на основе параметров, типичных для арсенида галлия, это достаточно вероятно. Указанные результаты согласуются с работой [13].

В настоящее время в СЭ с квантовыми ямами для системы InGaAs–GaAs реально достигнут в условиях AM1.5 коэффициент полезного действия около 21–23% при неконцентрированном освещении [14,16]. При концентрированном освещении был получен экспериментально коэффициент полезного действия 25.8% при степени концентрации солнечного освещения 115 [21]. В работе [16] для СЭ с квантовыми ямами была реализована большая эффективность фотопреобразования, чем в контрольных СЭ без квантовых ям. Однако из анализа результатов, полученных в настоящей работе, следует, что сравнивать значения эффективности фотопреобразования для одного и того же уровня легирования базы и при одних и тех же ее толщинах не совсем корректно. Как показано выше, условия оптимизации параметров СЭ с квантовыми ямами на основе прямозонных полупроводников требуют меньших значений уровней легирования базы и ее толщины, чем условия оптимизации параметров стандартных СЭ.

4. Заключение

1. Предельная эффективность фотопреобразования в СЭ со встроенными квантовыми ямами может заметно превышать предельную эффективность СЭ без квантовых ям. Это будет иметь место в случае, когда введение квантовых ям не приводит к возникновению большой концентрации электронных состояний на границах между квантовыми ямами и барьерным полупроводником, увеличивающих эффективную скорость рекомбинации в i -области $V_{\text{эф}}$ до критического значения по сравнению с ее минимальными значениями в барьерном материале.

2. Зависимость предельной эффективности фотопреобразования в СЭ с квантовыми ямами от эффективной ширины запрещенной зоны квантовых ям, как правило, имеет максимум, причиной которого является невозможность эмиссии носителей заряда из достаточно глубоких квантовых ям в случае структур на основе GaAs и AlGaAs, а в случае структур на основе системы Si–GeSi — увеличение эффективной скорости рекомбинации в i -области из-за большой концентрации реком-

бинационных центров на границах раздела барьерный полупроводник—квантовая яма.

3. При неконцентрированном освещении предельная эффективность фотопреобразования в СЭ с встроенными квантовыми ямами на основе прямозонных полупроводников дополнительно снижается по сравнению с таковой в СЭ без квантовых ям из-за уменьшения напряжения разомкнутой цепи, происходящего по сравнению с ее значением в СЭ без квантовых ям, но более сильным легированием базовой области.

Авторы благодарны А.П. Горбаню за полезное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] K.W. Barnham, G. Duggan. *J. Appl. Phys.*, **67**, 3490 (1989).
- [2] M. Paxman, J. Nelson, B. Braun, J. Connolly, K.W.J. Barnham. *J. Appl. Phys.*, **74**, 614 (1993).
- [3] K.W.J. Barnham, J. Connolly, P. Griffin. *J. Appl. Phys.*, **80**, 614 (1996).
- [4] R.P. Corkish, C.B. Honsberg. *Proc. 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Vienna, Austria, 1998) p. 140.
- [5] I. Ballard, J. Nelson, K.W.J. Barnham. *Proc. 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (Vienna, Austria, 1998) p. 227.
- [6] M.A. Green. *Mater. Sci. Eng. B*, **74**, 118 (2000).
- [7] Y. Okada, T. Takeda, M. Kawabe. *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (New Orleans, Louisiana, 2002) p. 1031.
- [8] D.B. Bushnell, K.W.J. Barnham. *Proc. 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conf.* (New Orleans, Louisiana, 2002) p. 1035.
- [9] V.V. Nikolaev, A. Avrutin. *IEEE J. Quant. Electron.*, **39**, 1653 (2003).
- [10] A.K. Aboul-Soud, M.M. Soliman, A.S. Hafez. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Paris, France, 2004) p. 125.
- [11] T. Markvart, P.T. Landsberg. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy* (Paris, France, 2004) p. 206.
- [12] M.P. Pires, F.C. Guastavino, B. Yavich, P.L. Souza. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference* (Paris, France, 2004) p. 293.
- [13] K.W.J. Barnham. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conference* (Paris, France, 2004) p. 328.
- [14] J.P. Connolly, I.M. Ballard, K.W.J. Barnham. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Paris, France, 2004) p. 355.
- [15] A. Alemu, L. Williams, L. Bhusal, A. Freundlich. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Paris, France, 2004) p. 359.
- [16] T.N.D. Tibbits, I.M. Ballard, K.W.J. Barnham. *Proc. 19th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Paris, France, 2004) p. 3715.
- [17] T.N.D. Tibbits, I.M. Ballard, K.W.J. Barnham. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 2005) p. 74.
- [18] I.I. Ivanov, V.A. Skryshvsky, S.V. Litvinenko. *Ukr. J. Phys.*, **49**, 917 (2004).
- [19] D.C. Johnson, I.M. Ballard, K.W.J. Barnham. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 2005) p. 94.

- [20] A. Bessière, J.P. Connolly, K.W.J. Barnham. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 2005) p. 179.
- [21] M.C. Lynch, I.M. Ballard, A. Bessière, M. Hoyes, D.C. Johnson, P.N. Stavrinoul, T.N.D. Tibbits, I. Tongue, K.W.J. Barnham. *Proc. 20th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 2005) p. 523.
- [22] J. Nelson, M. Paxman, K.W.J. Barnham. *IEEE J. Quant. Electron.*, **29**, 1460 (1993).
- [23] O.J. Raisky, W.B. Wang, R.R. Alfano, C.L. Reynolds, V. Swaminathana. *J. Appl. Phys.*, **81**, 1 (1997).
- [24] J. Konle, H. Presting, H. Kibbel, F. Banhard. *Mater. Sci. Eng. B*, **89**, 160 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

A comparative analysis of the limiting photoconversion efficiency of solar cells, both traditional and those with quantum wells

A.V. Sachenko, I.O. Sokolovskyi

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine

Abstract An analytical approach to calculation of the limiting photoconversion efficiency η of solar cells with quantum wells is proposed, and comparison between η and the corresponding value of the traditional solar cells is made. In our approach, we took into account not only recombination in the bulk but also the „surface“ recombination occurring at the interface between the barrier semiconductor and quantum wells. An analysis is performed of the features of open-circuit voltage formation in both the $p-i-n$ -structures made on the basis of silicon (with big values of non-equilibrium charge carrier lifetime) and those made on the basis of gallium arsenide (with small values of non-equilibrium charge carrier lifetime).