

УДК 621.382:621.315.592

Девицкий Олег Васильевич, Сысоев Игорь Александрович,
Касьянов Иван Владимирович

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛНЕЧНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ВАРИЗОННЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

$$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}^1$$

В работе проведен расчет структуры двухпереходных солнечных элементов на основе варизонных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Показано, что кпд двухпереходных варизонных солнечных элементов на основе гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ может достигать 28,1 % при AM1.5. Было исследована зависимость эффективности преобразования солнечной энергии данных солнечных элементов от времени жизни неосновных носителей заряда и толщины фотоактивных слоев.

Ключевые слова: наногетероструктуры, фотовольтаика, солнечная энергетика, фотоэлектрический преобразователь, солнечный элемент, Silvaco TCAD, моделирование солнечных элементов

Oleg Devitsky, Igor Sysoev, Ivan Kasyanov

THE PROSPECT OF GETTING SOLAR CELLS BASED ON GRADED-GAP HETEROSTRUCTURES $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

The paper calculated the structures 2-junction solar cells based on heterostructures of graded-gap $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. It is shown that the efficiency of 2-junction graded-gap solar cells based on heterostructures $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ can reach 28,1 % at AM1.5. It has been studied as a function of solar energy conversion efficiency of these solar cells on the lifetime of minority carriers and the thickness of the photoactive layer.

Key words: heterostructure, photovoltaics, solar energy, photoelectric converter, solar cell, Silvaco TCAD, modeling of solar cells

Солнечное излучение является неиссякаемым источником энергии на нашей планете, именно этот факт создает перспективы интенсивного применения фотоэлектрического преобразования солнечной энергии. Развитие электронной техники тесно связано с разработкой максимально эффективных и минимально затратных технологий получения совершенных полупроводниковых материалов и приборов на их основе. Для солнечной энергетики это условие наиболее актуально в настоящее время, так как её недостаточная конкурентоспособность на рынке мировой энергетики связана с относительно низкой эффективностью и высокой себестоимостью. Решение этой проблемы заключается в оптимизации существующих технологий получения, в разработке и исследовании качественно новых структур солнечных элементов (далее СЭ).

Наибольшим кпд преобразования солнечной энергии на сегодняшний день обладают многопереходные гетероструктурные СЭ на основе полупроводниковых соединений АЗВ5, наиболее популярными многопереходными СЭ на данный момент являются решеточно-согласованные трехкаскадные СЭ GaInP/GaAs/Ge, кпд которых имеет значение выше чем 40 % для концентрированного солнечного излучения [1]. Такая эффективность очень близка к теоретическому пределу для GaAs-согласованных систем. Этот факт заставляет вести поиск качественно новых решений для повышения эффективности СЭ, предлагать новые подходы к структуре фотоактивных слоев. Одними из самых распространённых подходов к решению данной проблемы повышения эффективности СЭ являются повышение числа р-п-переходов до 4–5, использование сложных четырех- и пятикомпонентных соединений АЗВ5 [2] (например, GaInNAs) и использование в структуре СЭ квантовых точек и ям [3].

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания по проекту №2014/216, код проекта: 2516.

Однако, к сожалению, отсутствие каких-либо прорывных результатов хотя бы по одному из вышеперечисленных подходов не позволяет определенно судить об их потенциальной возможности превысить полученные значения эффективности классических трехкаскадных структур.

Одним из перспективных способов решения этой задачи повышения КПД СЭ может быть создание многопереходных СЭ, но на основе других систем, например, варизонных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Варизонные структуры представляют собой слои переменного состава, ширина запрещенной зоны которых изменяется в определенном интервале. Перспективными веществами для создания варизонных структур для СЭ могут служить гетероструктуры $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [4], ширина запрещенной зоны которых может изменяться от 0,36 (InAs) до 2,168 (AlAs) эВ, что соответствует диапазону видимого излучения (593–1252 нм). Одной из главных особенностей при этом является близость значений постоянных решетки соседних слоев, что необходимо во избежание релаксации упругих напряжений на границах раздела слоев и образования дислокаций несоответствия, ухудшающих структурные и рекомбинационные свойства материалов.

Интерес к использованию варизонных гетероструктур обусловлен тем, что такой твердый раствор может оставаться согласованным по параметру решетки по всей толщине активного слоя. Данный факт дает теоретические предпосылки к созданию эффективных СЭ на основе варизонных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$.

В данной работе представлены результаты исследований по определению максимально достижимых значений КПД СЭ на основе варизонных гетероструктур $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - \text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, проведенных с помощью компьютерного моделирования, используя приближенные параметры материалов. Проведен анализ зависимости эффективности преобразования солнечной энергии от параметров и свойств слоев СЭ.

Моделирование проводилось с помощью программной среды Silvaco TCAD и в частности её модуля Atlas. Расчет проводился с помощью метода Ньютона с использованием статистики Ферми – Дирака. При расчете параметров туннельного диода использовалась модель межзонного туннелирования. В использованной модели верхний и нижний контакты рассматривались в качестве омических. Коэффициент поглощения в этом слое был равен нулю. Для определения максимально достижимых значений эффективности преобразования солнечной энергии коэффициент отражения от лицевой поверхности СЭ также задавался равным нулю.

Состав фотоактивных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ менялся исходя из условий согласования по параметру решетки. Поскольку в программе Silvaco TCAD не предусмотрено моделирование варизонных слоев, то целесообразно представить такие слои в виде совокупности одинаковых по толщине отдельных слоев заданной с определенным шагом концентрации [5].

Была предложена следующая структура солнечного элемента на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с варизонными слоями, изображенного на рис. 1, в которой оба активных слоя разбивались на 10 слоев, причем для слоя $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ x изменялся от 0,8 до 0,05, а для слоя $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ – от 0,5 до 0,05. Это условие позволяет существенно снизить напряжение между слоями за счет малой разности постоянных кристаллической решетки. Между слоями располагается туннельный диод. Параметры слоев представлены в таблице 1. Спектры коэффициента поглощения для соединений $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ различного состава были взяты из [6].

При оценке максимально достижимых значений эффективности преобразования предполагалось, что время жизни неосновных носителей заряда в слоях ограничено излучательной рекомбинацией. Таким образом, время жизни неосновных носителей заряда (τ) для этих слоев определялась на уровне экспериментальных значений времен жизни излучательной рекомбинации, измеренных для $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ от 10 до 100 нс, по умолчанию эта величина составила 10 нс.

При расчете СЭ рассматривались варианты одиночных варизонных p-n-переходов на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$. Ширина запрещенной зоны активных слоев $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ для верхнего перехода составляла 2,09–1,42 эВ, а для нижнего перехода $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As} - 1,42-0,78$ эВ.

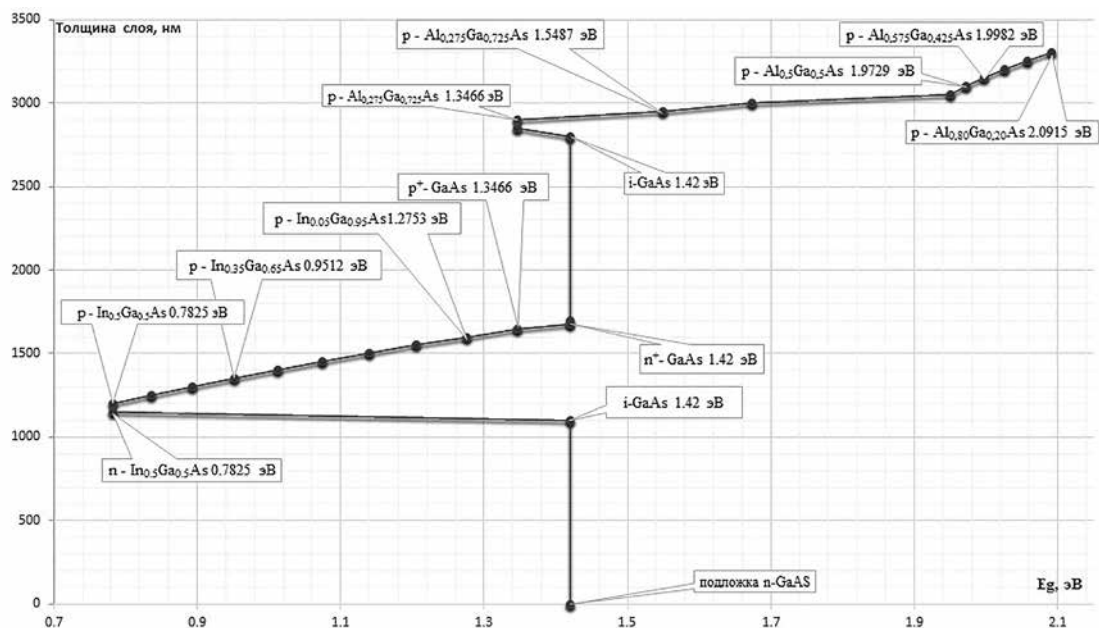


Рис. 1. Профиль запрещенной зоны гетероструктуры на основе $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ с варизонными слоями

Таблица 1

Параметры слоев двухпереходного СЭ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$

Материал слоя	E_g , эВ	Толщина, мкм	Уровень легирования, см^{-3}
$\text{p-Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$	2,0915	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{As}$	2,0576	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,6}\text{Ga}_{0,4}\text{As}$	2,0265	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{As}$	1,9982	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$	1,9729	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$	1,9504	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$	1,6734	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$	1,5487	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$	1,3466	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{n-Al}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$	1,3466	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
i-GaAs	1,42	1,1	$3 \cdot 10^{12}$
$\text{n}^{++}\text{-GaAs}$	1,42	0,025	$1 \cdot 10^{20}$
$\text{p}^{++}\text{-GaAs}$	1,42	0,025	$1 \cdot 10^{20}$
$\text{p-In}_{0,05}\text{Ga}_{0,95}\text{As}$	1,3466	0,05	$2 \cdot 10^{18}$
$\text{p-In}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$	1,2753	0,05	$4 \cdot 10^{18}$
$\text{p-In}_{0,15}\text{Ga}_{0,85}\text{As}$	1,2062	0,05	$4 \cdot 10^{18}$
$\text{p-In}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{As}$	1,1392	0,05	$4 \cdot 10^{18}$
$\text{p-In}_{0,25}\text{Ga}_{0,75}\text{As}$	1,0744	0,05	$4 \cdot 10^{18}$

Материал слоя	E_g , эВ	Толщина, мкм	Уровень легирования, см^{-3}
p-In _{0,3} Ga _{0,7} As	1.0117	0.05	$4 \cdot 10^{18}$
p-In _{0,35} Ga _{0,65} As	0.9512	0.05	$4 \cdot 10^{18}$
p-In _{0,4} Ga _{0,6} As	0.8928	0.05	$4 \cdot 10^{18}$
p-In _{0,45} Ga _{0,55} As	0.8365	0.05	$4 \cdot 10^{18}$
p-In _{0,5} Ga _{0,5} As	0.7825	0.05	$4 \cdot 10^{18}$
i-GaAs	1.42	1.1	$3 \cdot 10^{12}$
n-GaAs (подложка)	1.42	380	$1 \cdot 10^{16}$

При оптимизации конструкции СЭ с несколькими р-п-активными переходами необходимо обеспечить условия согласования по току, то есть обеспечить равное значение тока короткого замыкания, генерируемого каждым из переходов под воздействием солнечного излучения. На рисунке 2 представлены расчетные спектры внешней квантовой эффективности моделируемого СЭ, согласованного по току для условий освещения АМ 1.5.

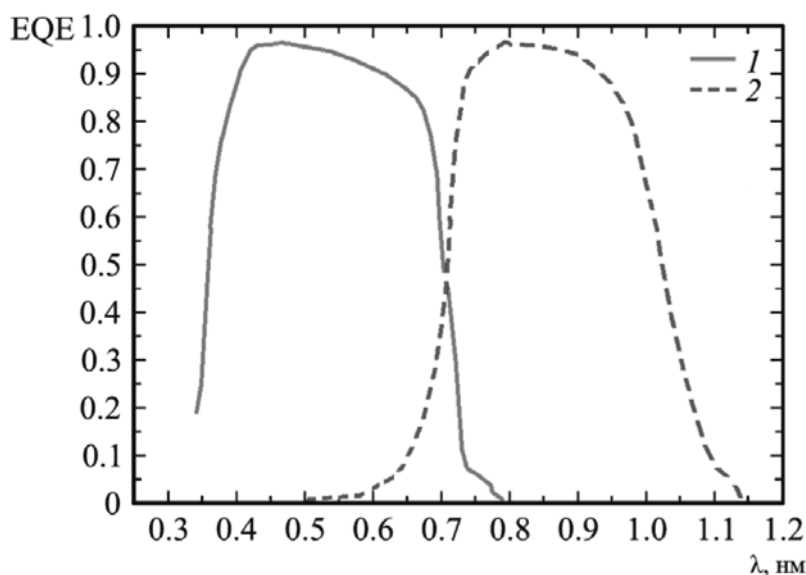


Рис. 2. Спектры внешнего квантового эффекта для моделируемого СЭ, спектр верхнего $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ p-n перехода – 1, нижнего $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ p-n перехода – 2.

Из рисунка 2 видно, что спектр внешнего квантового эффекта верхнего $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ перехода находится в диапазоне 350–750 нм, а нижнего в диапазоне 650–1150 нм. Расчетная вольтамперная характеристика (ВАХ) для этого случая показана на рисунке 3. ВАХ для моделируемого двухпереходного СЭ имеет нормальный вид, что говорит о отсутствии ограничения транспорта носителей заряда между барьерными слоями и туннельным переходом. Напряжение холостого хода (U_{oc}) двухпереходного СЭ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}-\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ составляет 1,56 В, величина плотности тока короткого замыкания (I_{sc}) равна 20,1 мА/см^2 , значение коэффициента заполнения (FF) – 83,2%, а эффективность – 28,1 %.

Согласование по току в моделируемом СЭ с двумя активными р-п переходами возможно получить за счет изменения толщины верхнего перехода. Однако в процессе моделирования было установлено, что на эффективность преобразования солнечного излучения также влияет толщина неле-

гированной области в i -слое GaAs. Как видно из рисунка 4, максимум зависимости эффективности от толщины i -слоя достигается при 1,1–1,2 мкм, а максимальное значение I_{SC} , а следственно согласование по току достигается при толщине слоя около 1,0 мкм. Это объясняется тем, что с возрастанием толщины слабо легированного i -слоя GaAs происходит увеличение области фотогенерации носителей заряда, что соответственно приводит к возрастанию величины тока короткого замыкания верхнего $Al_xGa_{1-x}As$ p-n-перехода.

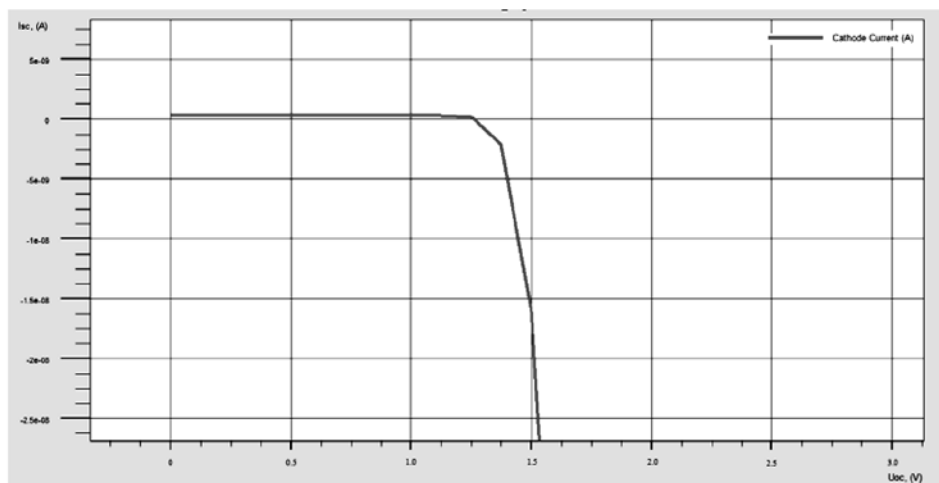


Рис. 3. ВАХ моделируемого варизонного СЭ при освещении AM1.5 (100 мВт/см²)

На значение КПД СЭ оказывает большое влияние время жизни неосновных носителей заряда. На рисунке 5 изображена зависимость напряжения холостого хода U_{OC} и тока короткого замыкания I_{SC} моделируемого СЭ от времени жизни носителей заряда (τ_i -слоя GaAs) в i -слое GaAs. Анализируя зависимости, изображенные на рисунке 5, видно, что с увеличением величины времени жизни неосновных носителей заряда в активных слоях происходит возрастание тока короткого замыкания и величины напряжения холостого хода. Величина концентрации электронов в слое принималась равной $N_c = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, она определяет абсолютное значение величины напряжения холостого хода U_{OC} .

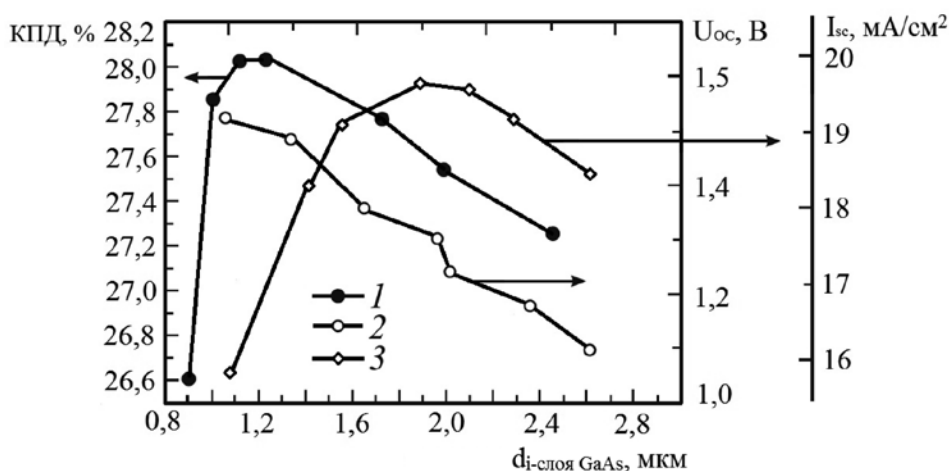


Рис. 4. Зависимость толщины i -слоя GaAs от величины КПД – 1, напряжения холостого хода – 2 и тока короткого замыкания – 3 двухпереходного СЭ

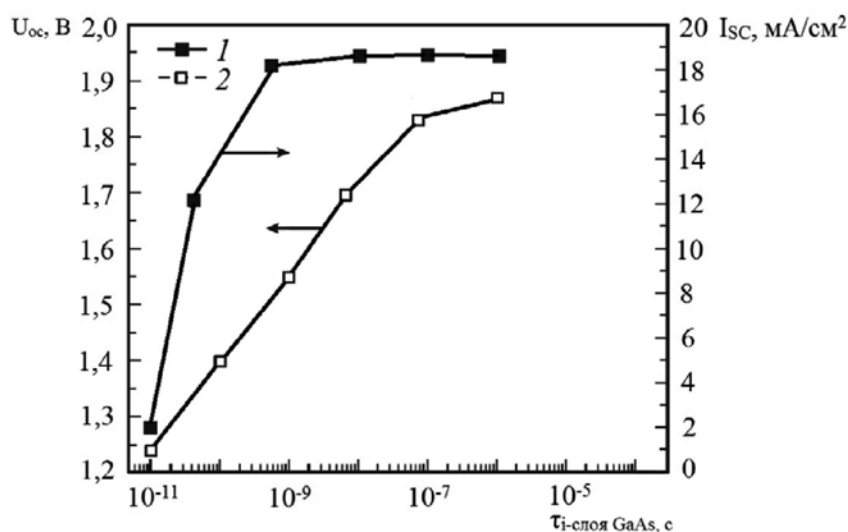


Рис. 5. Зависимость тока короткого замыкания I_{sc} (1) и напряжения холостого хода U_{oc} (2) от времени жизни носителей заряда в i-слое GaAs

Обобщенные результаты моделирования характеристик СЭ приведены в таблице 2 для солнечного излучения (AM1.5 100 мВт/см²).

Таблица 2

Максимально достижимые параметры ВАХ СЭ AM1.5 (100 мВт/см²)

Тип СЭ	U_{oc} , В	I_{sc} , mA/cm ²	FF, %	кпд, %
Однопереходной $Al_xGa_{1-x}As$	1,71	17,35	87,2	19,34
Однопереходной $In_xGa_{1-x}As$	0,86	25,49	72,95	17,37
Двухпереходной $Al_xGa_{1-x}As - In_xGa_{1-x}As$	1,56	20,1	83,2	28,1

Из таблицы 2 видно, что величина эффективности однопереходных варизонных СЭ на основе $Al_xGa_{1-x}As$ и $In_xGa_{1-x}As$, а также двухпереходный варизонный СЭ $Al_xGa_{1-x}As - In_xGa_{1-x}As$ находится на достаточно высоком уровне.

В данной статье была показана перспектива создания и использования СЭ на основе варизонных слоев $Al_xGa_{1-x}As$ и $In_xGa_{1-x}As$ на подложках GaAs. Было отмечено, что расчетные значения КПД двухпереходных СЭ на основе варизонных гетероструктур $Al_xGa_{1-x}As - In_xGa_{1-x}As$ (25.1% при AM1.5) находятся на уровне не ниже, чем уровень теоретического предела для трехпереходных СЭ GaInP/GaAs/Ge (44,2 %) [7].

Было определено, что одним из наиболее значимых параметров, влияющих на эффективность работы исследуемых СЭ является время жизни неосновных носителей заряда в слоях на основе i-GaAs. Выявлено, что для достижения нужного значения тока короткого замыкания (JSC), определяющего условие согласования p-n переходов, время жизни носителей заряда в слоях i-GaAs τ_i -слоя GaAs должно быть более 1 нс.

Литература

1. King R. R., Law D. C., Edmondson K. M. et al. Appl. Phys. Lett., 90, 183 516 (2007).
2. Сысоев И. А., Девицкий О. В. Моделирование процесса получения твердых растворов соединений АПВВ градиентной эпитаксией в сборнике: Мир науки глазами современной молодежи: материалы Всероссийской научной конференции. 2014. С. 217–224.

3. Green M. A. Proc. IEEE 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion. Hawaii, USA, 2006. P. 15.
4. Девицкий О. В. Исследование влияния состава на выходные характеристики фотопреобразователей Al_xGa_{1-x}As-In_xGa_{1-x}As-GaAs // Сборник материалов X Ежегодной научной конференции студентов и аспирантов базовых кафедр Южного научного центра РАН: тезисы докладов (г. Ростов-на-Дону, 14–29 апреля 2014 г.). Ростов-н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2014. 410 с.
5. Девицкий О. В., Сысоев И. А. Моделирование солнечного элемента на основе гетероструктур Al_xGa_{1-x}As – In_xGa_{1-x}As – GaAs // Вестник Северо-Кавказского федерального университета: научный журнал. Ставрополь: Изд-во СКФУ. 2015. № 3 (48).
6. Geisz J. F., Friedman D. J., Kurtz S. R. Proc 29th IEEE PVSC (New Orleans, LA, 2002) p. 864.
7. Dae-Seon Kim, Yonkil Jeong, Hojung Jeong, Jae-Hyung Jang, Triple-junction InGaP/GaAs/Ge solar cells integrated with polymethyl methacrylate subwavelength structure, Applied Surface Science. 2014. Volume 320. 30 November. P. 901–907.

УДК 544.774.4 + 535.3

**Кравцов Александр Александрович, Блинов Андрей Владимирович,
Крандиевский Святослав Олегович, Момот Елена Владимировна**

ДОПИРОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК TiO₂ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ

Были синтезированы тонкие пленки диоксида титана, допированные наночастицами меди. Полученные пленки просушивали при комнатной температуре и при температуре кальцинации TiO₂, исследовали методами эллипсометрии, спектрофотометрии и ИК-спектроскопии. Было выяснено, что концентрация наночастиц меди в исходной реакционной массе для получения пленок влияет на толщину получаемых пленок и на их показатель преломления. Внесение наночастиц меди в пленки диоксида титана приводит к появлению полосы поглощения на 650–750 нм.

Ключевые слова: тонкие пленки TiO₂, фотосенсибилизация, наночастицы Cu, золь-гель метод, нанесение на вращающуюся подложку, эллипсометрия, спектры пропускания, ИК-спектроскопия.

**Aleksander Kravtsov, Andrej Blinov, Syjatoslav Krandievskij, Elena Momot
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THIN TiO₂ FILMS,
DOPED WITH COPPER NANOPARTICLES**

Thin films of titanium dioxide, doped with copper nanoparticles, were synthesized by the method of deposition on the rotating substrate. The obtained films were dried at room temperature and at temperature of TiO₂ calcination and studied by ellipsometry, spectrophotometry and infrared spectroscopy. The concentration of copper sol in the solution for producing films affects the thickness of the resulting coating films and their refractive index. Adding copper nanoparticles in the titanium dioxide films leads to the appearance of absorption bands at 650 – 750 nm.

Key words: thin TiO₂ films, photosensitivity, Cu nanoparticles, sol-gel method, coating the rotating substrate, ellipsometry, transmission spectra, IR spectroscopy.

На сегодняшний день разработка и исследование свойств новых материалов является весьма актуальной задачей, поскольку во многих областях науки и техники востребованы современные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками и новыми свойствами. Одним из наиболее перспективных направлений современного материаловедения является разработка и исследование нанокompозитных материалов. К ним относятся в частности пленки диоксида титана, допированные наночастицами [1–6]. Известно, что диоксид титана прозрачен в видимой области и поглощает в УФ-области спектра [7]. Внесение в пленки TiO₂ наночастиц металлов и полупроводников позволяет модифицировать спектральные характеристики пленок. Такие пленки могут быть использованы в электрооптике и солнечной энергетике.