

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072300 – «Техническая физика»  
(по отраслям применения)

**Чучваги Николая Алексеевича**

### **Исследование и оптимизация гетеропереходных солнечных элементов на основе кремния**

В диссертационной работе представлены результаты оптимизации технологических параметров формирования структуры гетеропереходных солнечных элементов компьютерного моделирования, а также экспериментальные исследования физических свойств и структуры фотоэлементов НІТ.

**Актуальность темы.** Распространённые на рынке кристаллические солнечные элементы, р-п – переход которых получают при помощи диффузии, обладают такими достоинствами, как относительно высокий коэффициент полезного действия и технологическая зрелость. В то же время недостатком таких ФЭП являются относительно высокая стоимость изготовления, связанная, с необходимостью использования высоких температур вплоть до 1000°С, а также требованием к высокой чистоте кристаллического кремния для получения высокого КПД. Аморфный кремний является одним из дешёвых альтернативных материалов для солнечной энергетики, однако максимальная эффективность лабораторных солнечных элементов из него достигает всего 13,4%. Аморфный и кристаллический кремний имеют различные оптоэлектронные свойства, более широкозонный аморфный кремний ( $E_g = 1,9$  эВ по сравнению с  $E_g = 1,12$  эВ кристаллического кремния) имеет более высокий коэффициент оптического поглощения света в видимой области спектра. Объединение преимуществ двух материалов для создания гетеропереходного солнечного элемента, известного как «НІТ» (heterojunction with intrinsic thin layer), демонстрирует возможность достижения высокой эффективности преобразования солнечной энергии порядка 25% при использовании меньшего количества кремния и пониженных температур процесса изготовления, не превышающих 200-250°С. В промышленном масштабе технология кремниевого гетероперехода позволяет получать солнечные элементы с эффективностью свыше 18%.

Впервые технология гетеропереходных кремниевых солнечных элементов была запатентована компанией Sanyo в начале 1990-х годов. В первых фотоэлементах гетеропереход формировался на основе гладкой кристаллической кремниевой (с-Si) подложки n-типа проводимости, на поверхность которой осаждался тонкий слой аморфного гидрогенизированного кремния (а-Si:H) p-типа проводимости. Эффективность такой структуры достигла 12,3%, при этом максимальное

значение было получено для толщины аморфного слоя порядка 100 Å (10 нм). Также было обнаружено, что внедрение тонкой плёнки a-Si:H собственной проводимости между кремниевыми слоями n- и p-типа позволяет уменьшать плотность поверхностных дефектов на границе раздела между кристаллическим и аморфным кремнием, что отражается одновременно на повышении напряжения холостого хода, тока короткого замыкания и коэффициента заполнения солнечного элемента. В этом случае КПД повышалось до 14,8%, при этом оптимальная толщина аморфного кремниевого слоя собственной проводимости оказалась равна 60-70 Å. Ещё одним нововведением компании Sanyo было создание текстурированной поверхности солнечного элемента для более эффективного поглощения света, а также возможности поглощать свет, падающий на пластину под малыми углами. Условия проведения текстурирования не указывались, однако упоминалось, что перед осаждением a-Si:H кристаллическая пластина подвергалась плазменной обработке в водороде. Помимо этого, для создания электрического поля на тыльной стороне солнечного элемента, на обратную сторону кремниевой пластины осаждался слой a-Si:H n-типа проводимости. В результате, эффективность солнечного элемента достигла значения 18,1% для образца размером 1 см<sup>2</sup>.

В последние годы всё больше и больше работ посвящено исследованию фотоэлементов НТ, однако, экспериментальных работ не так много. В большинстве своём лидеры в области технологии НТ сообщают об использовании более чистых и дорогих материалов для достижения высоких КПД фотоэлементов в лабораторных условиях. Работы, посвящённые модификации дизайна фотоэлементов НТ в основном основаны на использовании компьютерного моделирования, но в большинстве своём не рассматривают фотоэлемент НТ в целом, только лишь какие-то отдельные его части. Стоит отметить, что существует проблема повышения качества фотоэлементов структуры НТ в промышленных условиях, и в основном этот вопрос рассматривается со стороны оптимизации технологических процессов и режимов работы оборудования, но не со стороны улучшения дизайна структуры фотоэлемента.

Решением проблемы улучшения качества фотоэлементов в промышленных условиях может служить комплексный подход к оптимизации технологических параметров структуры НТ с применением методов компьютерного моделирования, теоретических и численных расчётов, а также экспериментальных исследований с использованием промышленного или полупромышленного оборудования.

**Целью работы** является оптимизация технологических параметров формирования структуры гетеропереходных солнечных элементов для достижения ими коэффициента полезного действия 20% и более.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) Изучить стандартную технологию получения гетеропереходных кремниевых солнечных элементов и отработать метод её улучшения.

2) При помощи компьютерного моделирования с использованием программного пакета AFORS-HEТ определить параметры, влияющие на эффективность гетеропереходных кремниевых солнечных элементов.

3) Провести оптимизацию компьютерной модели фотоэлемента структуры НІТ теоретическими расчётами, основанными на физических закономерностях полупроводниковой электроники и фотовольтаики.

4) Провести эксперименты для оптимизации технологических параметров фотоэлемента структуры НІТ, в частности, толщины: эмиттерного слоя в ФЭП, встроенного фронтального слоя собственной проводимости в ФЭП, встроенного тыльного слоя собственной проводимости в ФЭП, BSF слоя ФЭП.

5) Изготовить оптимизированные экспериментальные НІТ прототипы с эффективностью более 20 % и исследовать их характеристики методами измерения оптических и ВАХ характеристик.

**Объект исследований.** Гетеропереходные фотоэлементы со встроенным тонким аморфным слоем на базе подложки из монокристаллического кремния n-типа проводимости.

**Предмет исследования.** Технологические параметры структуры гетеропереходных солнечных элементов НІТ.

**Практическая значимость работы.**

- Показана возможность оптимизации технологических параметров структуры солнечных элементов посредством компьютерного моделирования, используя алгоритм представленный в работе.

- Определены оптимальные значения характеристик НІТ ФЭП, которые можно использовать в промышленном производстве фотоэлементов.

**Научная новизна работы.**

1) Впервые используя комплексный подход, включающий в себя экспериментальные исследования, теоретические расчёты и компьютерное моделирование найдены оптимальные геометрические параметры и уровни легирования функциональных слоёв, влияющие на выходные характеристики исследуемого фотоэлемента НІТ.

2) Для фотоэлемента структуры НІТ, изготовленного в промышленных условиях на основе коммерческой монокристаллической пластины n-типа проводимости определена оптимальная толщина эмиттерного аморфного слоя p-типа проводимости.

3) Для фотоэлемента структуры НІТ, изготовленного в промышленных условиях на основе коммерческой монокристаллической пластины n-типа проводимости впервые определены оптимальные значения толщины для фронтального и тыльных встроенных аморфных слоёв собственной проводимости.

4) На гетеропереходных фотоэлементах НІТ, произведённых в промышленных условиях с использованием оптимальных технологических параметров структуры достигнута эффективность более 20%.

**Положения, выносимые на защиту:**

1) Оптимизированная на основе разработанного метода структура p-a-

Si:H / i-a-Si:H / n-c-Si / i-a-Si:H/ n+ a-Si:H имеет следующие оптимальные технологические параметры: толщины p-a-Si:H – слоя, фронтального i-a-Si:H – слоя, n-c-Si – слоя и тыльного i-a-Si:H – слоя составляют 7 нм, 5–7 нм, 200 мкм и 7–11 нм, соответственно.

2) Эффективность фотоэлементов НІТ на основе монокристаллической пластины n–типа проводимости зависит от толщины эмиттерного p–слоя так, что её экспериментальное оптимальное значение составляет 10 нм, а дальнейшее увеличение толщины сопровождается падением тока короткого замыкания и уменьшением КПД. Уменьшение толщины p–слоя приводит к повышению тока короткого замыкания фотоэлемента, которое происходит вплоть до толщины p–слоя 8 нм.

3) Эффективность фотоэлементов НІТ на основе монокристаллической пластины n–типа зависит от толщин фронтального и тыльного слоёв аморфного кремния i–типа так, что их экспериментальные оптимальные значения составляют 7 и 9 нм, соответственно, а их дальнейшее увеличение ведёт к уменьшению напряжения холостого хода и значения КПД.

4) Значение эффективности опытных образцов фотоэлементов НІТ, оптимизированных на основе данных компьютерного моделирования, теоретических расчётов и экспериментальных результатов, составляют более 20 процентов.

**Общая характеристика работы.** Значительным достижением в фотовольтаике последнее время способствовало сильное фундаментальное понимание свойств материалов и возможность тонкой настройки их структуры с использованием методов моделирования. Среди наиболее широко используемых и легкодоступных пакетов - AFORS-HET и PC1D. Более ранние исследования с использованием этих инструментов были сфокусированы на влиянии на характеристики устройства функций работы электрода и их плотности легирования, введение p + обратного слоя в гетерограницу, а также роли положения уровня Ферми в легированных, a-Si: H и смещениях на границе a-Si: H / c-Si.

Для определения основных факторов, влияющих на их эффективность было проведено моделирование солнечных элементов, при помощи программных пакетов «PC1D» и «AFORS-HET». В частности, были смоделированы как стандартные солнечные фотоэлементы на основе кристаллического кремния, так и аморфные кремниевые солнечные элементы, и элементы на основе гетероперехода «аморфный кремний - кристаллический кремний». В диссертации продемонстрирован подход, в котором поиск тонко измерительных диапазонов в толщине слоя и легировании в многослойных солнечных элементах осуществляется с помощью более простых систем.

Основываясь на результатах моделирования с использованием упрощённых структур солнечных элементов, можно оценить и оценить уровень влияния каждого из параметров изготовления на эффективность более сложного солнечного элемента НІТ.

Используя модель высокоэффективного гетеропереходного кремниевого солнечного элемента, найден оптимальный алгоритм оптимизации солнечных элементов с использованием инструмента моделирования AFORS-NET. Первоначально идентифицировали относительные воздействия изменения каждого из параметров устройства, в частности, толщин и уровней легирования для каждого слоя. Это было сделано путём рассмотрения более простых структур устройств, содержащих определённые элементы структуры НІТ. Затем оценили эти параметры за счёт их влияния на эффективность преобразования мощности устройства. В конечном итоге оптимизировали стандартный солнечный элемент НІТ, используя три различные последовательности шагов оптимизации: порядок возрастания, порядок убывания и случайный порядок. Продемонстрировано, что различные последовательности оптимизации приводят к различным конечным параметрам устройства и их эксплуатационным характеристикам, причём порядок убывания шагов оптимизации демонстрирует более высокую эффективность, чем восходящие и случайные порядки.

Представленный подход к оптимизации ячейки НІТ на основе нисходящей последовательности, сравнивали с оптимизацией с использованием обратного, возрастающего порядка шагов оптимизации и случайного порядка шагов оптимизации. Было обнаружено, что, хотя используемый диапазон значений для параметров, применяемых в подходах оптимизации, были одинаковыми, порядок убывания шагов оптимизации приводил к более высокой результативности эффективности 21,02% по сравнению с 20,78% для возрастания и 20,49% для случайного порядка оптимизации. Представленный подход может найти применение в оптимизации других типов солнечных элементов со многими параметрами оптимизации, например, таких как многпереходные и каскадные солнечные элементы, как в симуляции, так и в лабораторных исследованиях.

Был смоделирован фотоэлемент структуры НІТ в программе AFORS-NET, а затем оптимизирован по авторской методике. Так же в метод оптимизации были включены дополнительные расчёты гетероперехода между слоями ФЭП по модели Андерсона. Помимо этого, были учтены экспериментальные результаты по пассивации дефектов на поверхности кремниевых монокристаллических пластин нанесением слоя тонкого аморфного гидронезированного кремния собственного типа проводимости. В совокупности данных компьютерной оптимизации и дополнительных расчётов, а также учёта экспериментальных данных по пассивации кремния была показана компьютерная оптимизированная модель фотоэлемента. Установлено, что оптимальные параметры функциональных слоёв фотоэлемента структуры НІТ:

— толщина аморфного слоя р-типа проводимости составляет 7 нм, а уровень легирования примесями имеет значение порядка  $10^{20}$  см<sup>-3</sup>;

— толщина подложки кристаллического кремния n-типа проводимости составляет 200 мкм, степень легирования примесями зависит от параметров

самой кристаллической пластины, в исследуемых образцах значение порядка  $10^{17} \text{ см}^{-3}$ ;

— толщина аморфного слоя n-типа проводимости может принимать любое значение, обеспечивающее необходимый энергетический барьер для неосновных носителей заряда, оптимальный уровень легирования примесями должен быть порядка  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

— Показано, что с увеличением толщины встроенного слоя аморфного кремния собственной проводимости уменьшается количество поверхностных дефектов, но при этом увеличивается сопротивление структуры. Оптимальная толщина для фронтального слоя собственной проводимости составляет 5–7 нм. Для тыльного слоя собственной проводимости оптимальная толщина находится в диапазоне 7–11 нм.

Параллельным этапом проводились исследования структуры на реальных образцах. Для проведения экспериментов были изготовлены фотоэлементы структуры НІТ с различными параметрами, которые сравнивались в дальнейшем по различным параметрам: толщинам слоёв аморфного кремния собственной проводимости, как с тыльной, так и с фронтальной стороны; толщинам слоёв р-типа проводимости с фронтальной стороны ФЭП; толщинам тыльных BSF – слоёв аморфного кремния n-типа проводимости.

Одним из важнейших элементов дизайна в твёрдотельных фотоэлементах является р-n или р-i-n переход, в котором и происходит генерация электрического заряда под действием солнечных лучей. В данной работе в качестве n-слоя использовалась коммерческая пластина кристаллического кремния, а i- и р- слои напылялись методом плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Метод заключается в разложении реакционных газов на радикалы при помощи газоразрядной плазмы. Далее происходит осаждение радикалов на поверхность подложки. В процессе осаждения подложка находится на нагретом держателе, где поддерживается температура  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . На электроды в камере, которая заполнена реакционными и сопутствующими газами, подаётся высокочастотное напряжение. После зажигания ёмкостного разряда происходит разложение газовой смеси на электроны, ионы и радикалы. Далее ионы и радикалы осаждаются на подложку, где и происходит рост аморфной плёнки.

После изготовления образцов проводились измерения электрических свойств. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) и квантовой эффективности производятся на установке «IV-16L».

Были исследованы гетеропереходные солнечные элементы структуры НІТ с различными параметрами. Произведён анализ таких характеристик изготовленных фотоэлементов, как напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, форм-фактор и эффективность.

Было выявлено, что эффектом уменьшения толщины р-слоя является увеличения тока короткого замыкания. Увеличение тока продолжается вплоть до толщины р-слоя 8 нм, а затем уменьшается. Помимо увеличения

тока короткого замыкания, уменьшение толщины p-слоя приводит к уменьшению напряжения холостого хода и форм-фактора. Уменьшение значения напряжения холостого хода связано с рекомбинацией носителей заряда в структуре. Влияние этих всех факторов приводит к тому, что максимум эффективности ФЭП наблюдается при толщине p-слоя 10 нм.

В ходе эксперимента показано, что оптимальная толщина n-слоя может отличаться для различных пластин.

Показано, что оптимальным значением толщины фронтального i-a-Si:H слоя является 7 нм, в то время как для тыльного слоя i-a-Si:H оптимальным значением является 9 нм. Что связано с влиянием аморфной плёнки на напряжение холостого хода, что может быть связано с изменением вероятности рекомбинации носителей заряда в структуре.

На территории ФТИ им. Иоффе РАН во время зарубежной стажировки была освоена технология производства ФЭП структуры HIT и изготовлены фотоэлементы описанной выше структуры. Лучшие оптимизированные фотоэлементы имели эффективность более 20%.

**Методологической базой исследования** являются методы получения многослойных гетероструктурных кремниевых фотоэлементов со встроенным тонким буферным аморфным слоем и методы измерения электрических и оптических характеристик произведённых элементов. Также, одним из методов исследования являются компьютерное моделирование и численные методы расчётов компьютерной модели, аналитические методы расчёта гетероперехода.

**Апробация проведённых исследований.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: «Science and Applications of Thin Films, Conference & Exhibition (SATF 2016)», Измир, Турция; «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, Россия, 2016 год; «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, аддитивные технологии и робототехника», Алматы, Казахстан, 2017 год; «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, Россия, 2017 год; «19 Всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и наноструктур, опто- и наноэлектронике, Санкт-Петербург», Россия, 2017 год; Международная научная конференция студентов и молодых учёных «ФАРАБИ ЭЛЕМІ», Алматы, Казахстан, 2017 год; Международная научно-практическая конференция «Глобальная наука и инновации 2018», Астана, Казахстан.

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения и списка литературы, содержащего 118 наименований. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, включая 54 рисунка и 18 таблиц.