

УДК 621.315.592; 621.381

С.М. Манаков^{1*}, К.К. Диханбаев¹, М. Ауелханқызы², З.А. Мансуров², Т.И. Таурбаев¹¹НИИЭТФ, КазНУ им. аль-Фараби, Республика Казахстан, г. Алматы²Институт Проблем Горения, Республика Казахстан, г. Алматы

*E-mail: sergei.manakov@kaznu.kz

Снижение оптических потерь в солнечных элементах на основе арсенида галлия

Эффективное антиотражающее покрытие является существенным для улучшения характеристик солнечного элемента увеличения оптического поглощения света. В работе представлены результаты исследования солнечных элементов на основе GaAs с тонкой пленкой нитрида кремния в качестве антиотражающего покрытия. В качестве контрольных структур использовали солнечные элементы с барьером Шоттки, изготовленные из базовых структур путем химического травления антиотражающего покрытия и верхнего эмиттерного слоя и химического осаждения тонкого слоя Au на поверхность GaAs *n*-типа. На фронтальные поверхности солнечных элементов как с *p-n*-переходом, так и с барьером Шоттки наносились наночастицы оксида никеля, синтезируемые в противоточном пламени пропана и кислорода на поверхности нихромовой проволоки. Наночастицы имели характерные размеры 50-300 нм в зависимости от условий синтеза и наносились распылением на поверхность фотопреобразователя. Установлено, что наночастицы оксида никеля существенно влияют на антиотражающий эффект и, поэтому улучшают эффективность солнечного элемента. Определена оптимальная концентрация наночастиц на поверхности, соответствующая максимальному току короткого замыкания. Показано, что покрытие из наночастиц оксида никеля повышает коэффициент полезного действия солнечных элементов на 4,7% за счет рассеяния света на них и увеличения числа фотонов, поглощенных в активной области солнечного элемента.

Ключевые слова: арсенид галлия, солнечный элемент, электронно-дырочный переход, барьер Шоттки, наночастицы.

S.M. Manakov, R.R. Dikhanbayev, M. Auyelkhanzyzy, Z.A. Mansurov, T.I. Taurbayev

Decrease in optical losses in solar devices on the basis of gallium arsenide

An efficient antireflection coating is critical for the improvement of solar cell performance via increased light trapping. In this paper findings of investigation of solar cells based on GaAs with thin film of silicon nitride as antireflection coating are presented. Control samples were Schottky junction solar cells fabricated from experimental GaAs solar cells by chemical etching of antireflection coating and p-type upper emitter layer and chemical deposition Au thin film on n – type GaAs surface. Frontal surfaces both p-n junction and Schottky junction solar cells were covered by nanoparticles of nickel oxide synthesized in counter flow propane-oxygen flame on the surface of nichrome wire. Nanoparticles had the characteristic size of 50-300 nm depending on synthesis conditions and were sprayed on a solar cell surface. It is found that the nickel oxide nanoparticles have significant influence on the antireflection effect and, therefore, improve the solar cell performance. Optimum nanoparticles surface concentrations appropriating to maximal short-circuit current was detected. It is shown that the coating from nickel oxide increases efficiency of solar cells by to 4,7 % due to light scattering on them and magnification of a number of photons absorbed in the active region of solar cell.

Keywords: gallium arsenide, a solar device, the electron-hole transition, Schottky barrier, nanoparticles.

С.М. Манаков, Қ.К. Диханбаев, М. Әуелханқызы, З.А. Мансуров, Т.И. Таурбаев

Галлий арсениді негізінде күн элементтерінің оптикалық шығынын төмендету

Эффективті керішағылысу қабаты, күн элементінің сипаттамасын жақсарту үшін және де жарықтың оптикалық жұтылуын көбейтуде маңызды болып табылады. Бұл жұмыста кері шағылысу қабаты ретінде нитрид кремний жұқа қабыршағы бар GaAs негізінде жасалған күн элементінің нәтижелері келтірілген. Бақылаушы құрылымы ретінде Шоттки барьері бар күн элементтерін шағылысу қабатын химиялық желіндеу әдісін және жоғарғы эмиттер қабатын қолдану арқылы *n*-типті GaAs бетіне жұқа алтын қабаты химиялық жолмен отырғызылды. Күн элементтерінің фронталдық бетіне *p-n* ауысуы және Шоттки барьері арқылы никель тотығын пропан мен оттегінің нихром сымының бетінде, жалынның кері ағынында синтезделген никель тотығы орнатылды. Нанокұрылымдардың өздеріне тән

өлшемі бойынша 50-300 нм-ді құрды және синтездеу шартына байланысты, фототүрленгіштің бетіне тозаңдату әдісі арқылы отырғызылды. Никель тотығының нанобөлшегі керішағылысу эффектісіне елеулі ықпалын тигізетіндігі анықталды, содықтан да бұл күн элементінің тиімділігін арттырады. Тұйықталған токтың максималды мәніне сәйкес нанобөлшектердің оптималды концентрациясы анықталды. Никель тотықты нанобөлшектер күн элементінің пайдалы әсер коэффициентін 4,7%-ға өскенін көрсеттік, бұл нәтиже ондағы жарықтың шашырауы мен фотондардың санының өсуімен және күн элементінің белсенді аймағындағы жұтылуымен дәлелденді.

Түйін сөздер: арсенид галлий, күн элементі, электрондық кемтік ауысуы, Шоттки барьері, нанобөлшектер.

Введение

Одним из наиболее перспективных материалов для преобразования солнечной энергии является арсенид галлия (GaAs). Данный полупроводник характеризуется большим коэффициентом оптического поглощения, обусловленного прямыми оптическими переходами в GaAs. Кроме того, высокая эффективность солнечных элементов (СЭ) на их основе может быть достигнута при значительно меньшей в сравнении с кремнием толщине СЭ. Принципиально достаточно иметь толщину GaAs СЭ 3-4 мкм для получения КПД порядка не менее 20 %, тогда как толщина кремниевых элементов не может быть меньше 40-80 мкм без заметного снижения их КПД [1]. Это обстоятельство позволяет рассчитывать на создание легких пленочных СЭ, для производства которых потребуется сравнительно мало исходного материала, в особенности если в качестве подложки удастся использовать не GaAs, а другой материал, например, синтетический сапфир (Al_2O_3) или интерметаллид (NiSb).

Предел Шокли-Квайссера, ограничивающий эффективность однопереходного СЭ величиной 33,7%, достигает максимального значения для полупроводниковых преобразователей солнечной энергии с шириной запрещенной зоны 1,4 эВ, соответствующей GaAs [2]. Повышение равновесной температуры GaAs СЭ до +150...180°C не приводит к существенному снижению их КПД и оптимальной удельной мощности. В то же время для кремниевых ФЭП повышение температуры выше +60...70°C является почти критическим – КПД падает вдвое. Кроме того, высокая радиационная стойкость GaAs делает этот материал чрезвычайно привлекательным для использования в космических аппаратах.

Однако, несмотря на вышеперечисленные преимущества GaAs, проблема увеличения КПД стоит довольно остро. Для обеспечения

снижения оптических потерь используют различные конструктивные и технологические решения: применение однослойного или многослойного антиотражающего покрытия [3, 4], текстурирование фронтальной поверхности [5], формирование на поверхности нанонитей, наночастиц и квантовых точек [6-8].

Целью нашей работы является исследование возможности повышения эффективности GaAs СЭ путем нанесения на их поверхность наночастиц оксида никеля, синтезированных в пламени.

Экспериментальная часть

Солнечные элементы со структурой GaAlAs/GaAs были сформированы на низкоомной подложке n⁺-GaAs:Te (111), поглощающий слой n-GaAs ($n \approx 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$), толщиной примерно 10 мкм, эмиттерный слой p-GaAs:Mg и оптическое окно p-GaAlAs:Mg толщиной по 0,5 мкм последовательно выращивались на пластинах n⁺-GaAs методом жидкофазной эпитаксии. Омический контакт к подложке n⁺-GaAs изготавливался сплавлением сплава In+3%Te при температуре 450°C. В качестве металлических контактов использовалась трехслойная структура Sn/Ni/Al, антиотражающим покрытием являлся слой нитрида кремния Si₃N₄ толщиной 70 нм. Активная площадь СЭ составляла 4,56 см². На рисунке 1а приведено сечение исследуемого GaAs СЭ с p-n-переходом.

В качестве контрольных структур использовали барьеры Шоттки (БШ) Au-n-GaAs/n⁺-GaAs, изготовленные из базовых структур путем травления верхнего слоя GaAs в растворе H₂O₂:H₂SO₄:H₂O (1:1:2) на глубину 2-3 микрона. Полупрозрачный слой золота на БШ Au-n-GaAs создавался методом химического осаждения из водного раствора HAuCl₄ (4г/л) +HF(100 мг/л). Толщина осажденных слоев золота составляла 15-20 нм. Конструкция Au-n-GaAs СЭ представлена на рисунке 1б.

Так как свойства поверхности арсенида галлия существенно влияют на характеристики барьера Au-n-GaAs [9], то перед химическим осаждением слоев золота поверхность арсенида

галлия обрабатывалась в бромметаноловом травителе 4%Br₂+95%CH₃OH. Активная площадь фотопреобразователей с БШ варьировалась от 10 мм² до 50 мм².

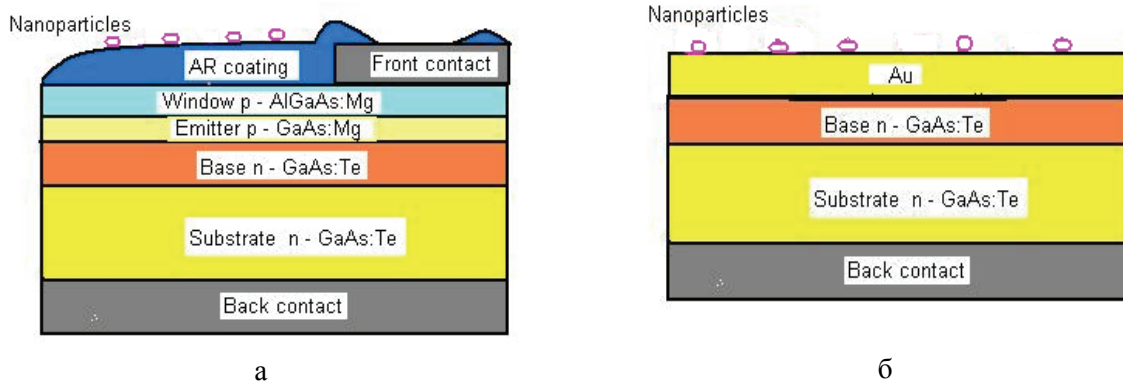


Рисунок 1 – Конструкция исследуемых GaAs СЭ: а) с p-n переходом, б) с барьером Шоттки

Наночастицы оксида никеля синтезировались в противоточном пламени пропана и кислорода [10] на поверхности нихромовой проволоки, имели характерные размеры 50-300 нм в зависимости от условий синтеза и наносились распылением в несколько слоев на поверхность фотопреобразователя. Для получения равномерного покрытия из наночастиц на поверхности солнечного элемента, предварительно создавалась суспензия наночастиц в этаноле в ультразвуковой бане. После осаждения каждого слоя образец помещался на 15 минут в термостат при температуре 150 °С.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения коэффициента отражения (R) как функции длин волн для пластины полированного GaAs, поверхности СЭ с антиотражающим покрытием Si₃N₄ и барьера Шоттки показаны на рисунке 2.

Как видно из графика без нанесения антиотражающего покрытия коэффициент отражения элементов из GaAs превышает 30% во всем спектральном диапазоне. Однослойное антиотражающее покрытие уменьшает коэффициент отражения до 6 %. Нанесенный на поверхность GaAs слой золота увеличивает коэффициент отражения до 50%.

Влияние нанесенных на поверхность образцов СЭ наночастиц оксида никеля на значение тока короткого замыкания J_{sc} и напряжения холостого хода (U_{oc}) оценивалось

после нанесения и отжига каждого слоя наночастиц. На рисунке 3 представлена динамика изменения фототока и напряжения GaAs СЭ с p-n переходом (а) и с барьером Шоттки (б) от числа нанесенных слоев наночастиц оксида никеля, то есть от их поверхностной концентрации.

Как видно из рисунка 3, наблюдается возрастание фототока, который достигает максимального значения для двух слоев наночастиц, затем ток уменьшается как для СЭ с p-n-переходом, так и с барьером Шоттки. Максимальное увеличение фототока для элемента с p-n переходом достигает 4,7%, а для барьера Шоттки – 2,2%. С учетом того, что максимальная доля фотонов, вошедших в СЭ с p-n-переходом достигает 94%, а в СЭ с БШ только 50% (рисунок 2), можно сделать вывод, что эффект возрастания фототока связан только с наночастицами и его количественная характеристика одинакова для двух типов исследуемых солнечных элементов.

Результаты измерения U_{oc} от числа слоев с оксидом никеля показывают, что эти зависимости различаются для СЭ с p-n-переходом, и СЭ с БШ: для всех образцов с p-n-переходом наблюдалось небольшое уменьшение напряжения на 1-2%, в то время как для БШ напряжение изменялось так же, как и ток, для первых двух слоев увеличивалось на 1,5%, а затем уменьшалось. Для СЭ с p-n-переходом при N=2 уменьшение U_{oc} составило 1,4%.

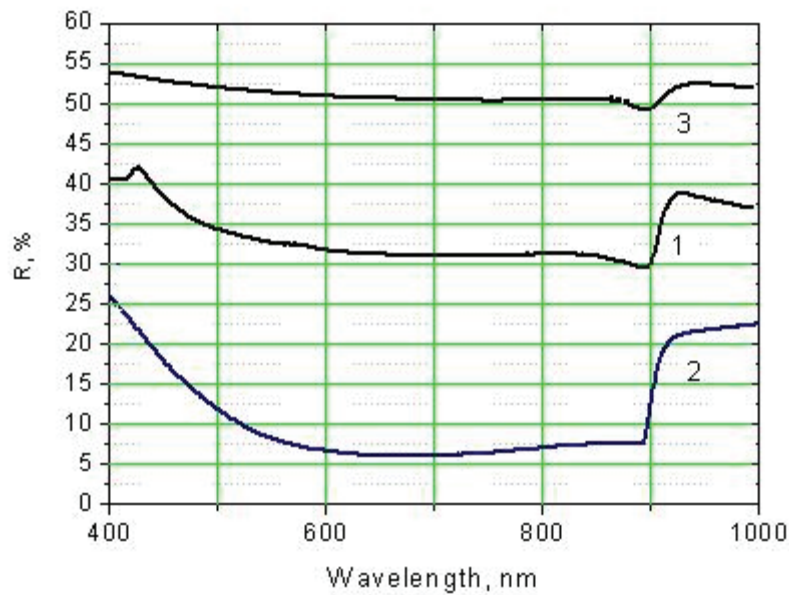


Рисунок 2 – Коэффициент отражения, как функция длин волн для полированного GaAs (1), поверхности СЭ с антиотражающим покрытием из Si_3N_4 (2) и барьера Шоттки (3)

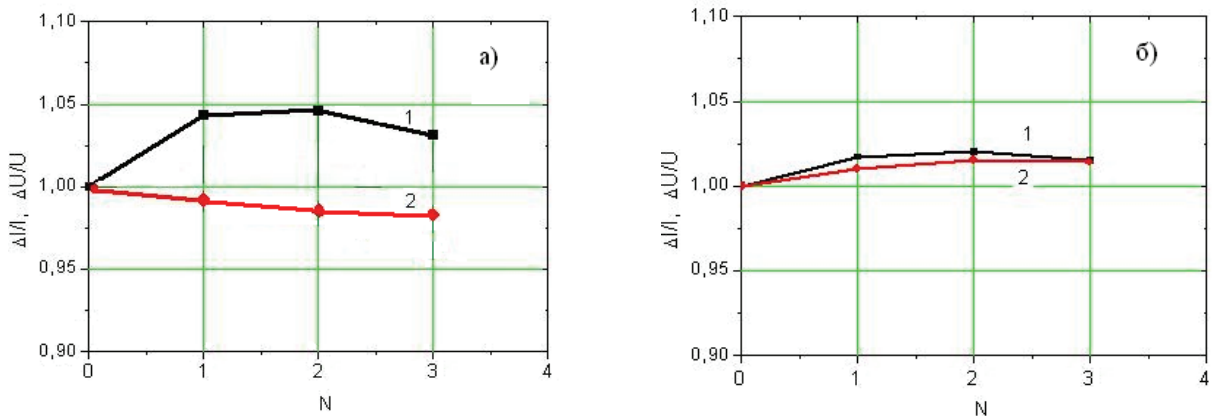


Рисунок 3 – Относительное изменение тока короткого замыкания (кривые 1) и напряжения холостого хода (кривые 2): а) СЭ с p - n переходом, б) СЭ с БШ от числа N нанесенных слоев наночастиц оксида никеля

Начальное увеличение напряжения U_{oc} и тока J_{sc} с увеличением числа слоев N в барьере Шоттки связано увеличением количества фотонов, поглощенных в области обеднения, примыкающей к полупрозрачному слою золота. При дальнейшем увеличении концентрации частиц на поверхности СЭ отражение фотонов от поверхности увеличивается, приводя к уменьшению тока и напряжения в обоих типах структур.

Спектральные характеристики СЭ снимались в диапазоне 400-900 нм по модуляционной методике. На рисунке 4 представлены спектры внешней квантовой эффективности EQE

структур с p - n -переходом до нанесения наночастиц (кривая 1) и после нанесения двух слоев наночастиц оксида никеля (кривая 2). Исходный спектр (1) характеризуется резким спадом в длинноволновой области, характерным для солнечных элементов на основе GaAs, являющегося прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g=1,42$ эВ.

Спад коротковолновой чувствительности связан с поглощением коротковолновых фотонов в сильнолегированной эмиттерной p области p - n -перехода и рекомбинацией в ней фотогенерированных носителей.

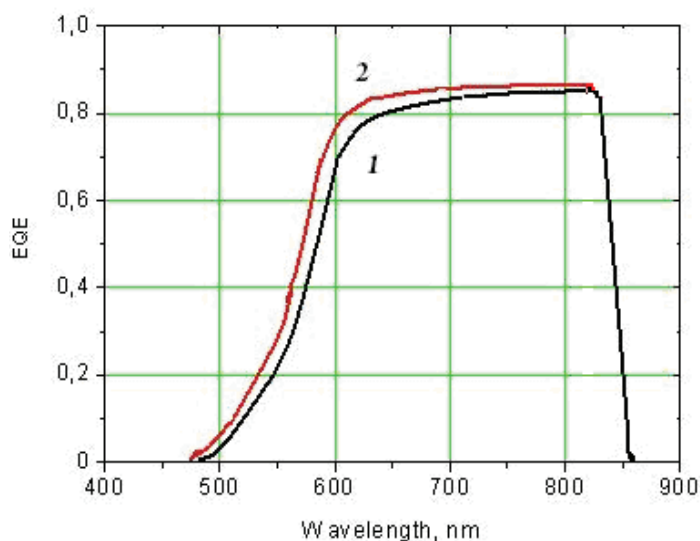


Рисунок 4 – Спектры внешней квантовой эффективности GaAs СЭ с *p-n*-переходом до нанесения наночастиц (кривая 1) и после нанесения двух слоев наночастиц оксида никеля (кривая 2)

Размеры частиц оксида никеля меньше длины волны падающего излучения, в этом случае происходит дифракционное рассеяние света и, как следствие, более полный захват фотонов. Увеличение внешней квантовой эффективности наблюдалось во всей области спектральной чувствительности СЭ (кривая 2). Максимальное увеличение EQE наблюдалось в коротковолновой области спектра, и монотонно изменялось от 6,8% при $\lambda=540$ нм до 2,2% при $\lambda=800$ нм.

С использованием электронного микроскопа Quanta 3D200i были исследованы форма и распределение наночастиц на поверхности

солнечного элемента. На рисунке 5 представлена растровая микрофотография наночастиц оксида никеля на поверхности солнечного элемента.

Морфология поверхности наночастиц является довольно развитой и, по-видимому, имеет фрактальную структуру: на поверхности частиц размером ≈ 100 нм наблюдаются полуостровковые образования с характерным размером порядка 20 нм. Увеличение фоточувствительности за счет наночастиц, кроме эффекта рассеяния, может быть также связано с эффектом переизлучения на наноразмерных составляющих частиц оксида никеля.

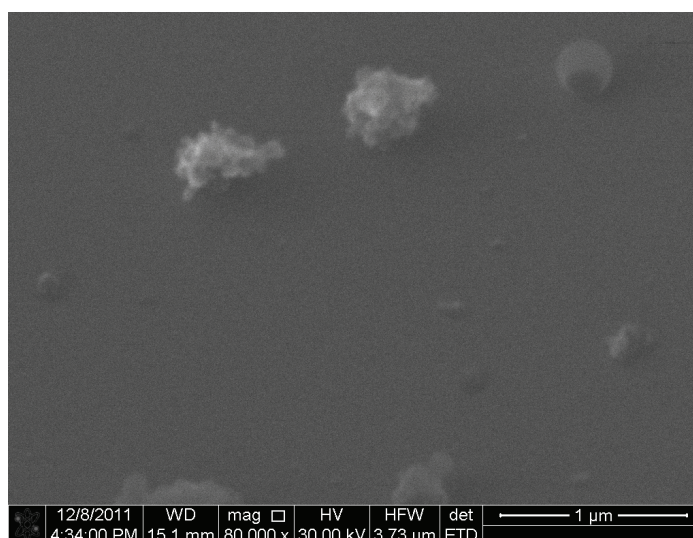
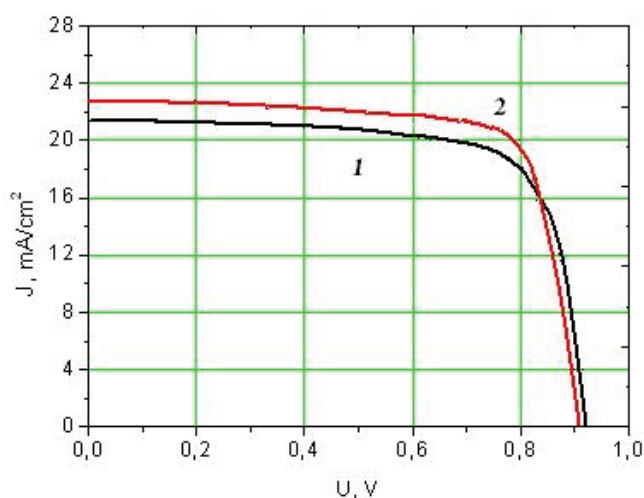


Рисунок 5 – Микрофотография наночастиц оксида никеля на поверхности солнечного элемента

Вольтамперные характеристики GaAs СЭ с *p-n*-переходом при интенсивности светового излучения 100 мВт/см^2 и их основные параметры представлены на рисунке 6. После нанесения наночастиц наблюдалось небольшое увеличение коэффициента заполнения (FF) от 0,75 до 0,76, связанное с увеличением концентрации носителей заряда в поглощающем слое СЭ и уменьшением последовательного сопротивления.

Измерения показали, что использования наночастиц приводит к увеличению коэффициента полезного действия СЭ от $\eta=14,8\%$ до

$\eta=15,5\%$, то есть на 4,7%, несмотря на небольшое уменьшение напряжения холостого хода. Необходимо отметить, что исследованные солнечные элементы до нанесения частиц характеризовались разбросом тока короткого замыкания в пределах 10-15%, и напряжения холостого хода в пределах 2-3 процентов. Для различных элементов увеличение эффективности после нанесения наночастиц варьировалось в пределах 3-8%. Исследуемый образец характеризовался средними значениями параметров.



1. $J_{sc} = 21,5 \text{ мА/см}^2$, $U_{oc} = 0,92 \text{ В}$, $FF=0,75$, $\eta=14,8\%$
2. $J_{sc} = 22,5 \text{ мА/см}^2$, $U_{oc} = 0,907 \text{ В}$, $FF=0,76$, $\eta=15,5\%$

Рисунок 6 – Вольтамперная характеристика GaAs СЭ с *p-n*-переходом до нанесения наночастиц (кривая 1) и после нанесения двух слоев наночастиц оксида никеля (кривая 2) и параметры СЭ

Заключение

В работе исследовано влияние наночастиц оксида никеля на эффективность преобразования солнечных элементов на основе GaAs. При нанесении двух слоев частиц наблюдалось максимальное увеличения тока короткого

замыкания. Проведенные исследования показали, что покрытие из наночастиц оксида никеля существенно повышает коэффициент полезного действия солнечных элементов на 4,7% за счет рассеяния света на них и увеличения доли поглощенных фотонов в активной области СЭ.

References

- 1 Zi S. Fizika poluprovodnikovyykh priborov. – М.: Mir, – 1984. – Т. 2. – 456 s.
- 2 Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells // Journal of Applied Physics. – 1961. – Vol. 32. – P. 510–519.
- 3 Southwell W.H. Gradient-index antireflect ion coatings // Optics Letters. – 1983. – Vol.8. – P. 584–586.
- 4 Shibata N. Plasma-chemical vapor-deposited silicon oxide/silicon oxynitride double-layer antireflective coating for solar cells // Japanese Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol.30. – P. 997–1001.
- 5 Chang Y.A., Li Z.Y., Kuo H.C., Lu T.C., Yang S.F., Lai L.W., Lai L.H., Wang S.C. Efficiency improvement of

single-junction InGaP solar cells fabricated by a novel micro-hole array surface texture process// *Semiconductor Science and Technology*. – 2009. – Vol.24. – P. 342-349.

6 Stelzner T., Pietsch M., Andra G., Falk F., Ose E., Christiansen S. Silicon nanowire-based solar cells // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol.19- P. 295 -303.

7 Tsai M.A., Tseng P.C., Chen H.C., Kuo H.C, Yu P.C. Enhanced conversion efficiency of a crystalline silicon solar cell with frustum nanorod arrays // *Optics Express*. – 2011.- Vol.19. – P. A28–A34.

8 Pi X.D., Li Q., Li D.S., Yang D.R. Spin-coating silicon-quantum-dot ink to improve solar cell efficiency // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2011. – Vol.95. – P. 2941–2945.

9 Berkovits V.L., L'vova T.V., Ulin V.P.. Nitridnaya passivatsiya poverkhnosti GaAs (100): vliyaniye na elektricheskiye kharakteristiki poverkhnostno-bar'yernykh struktur Au/GaAs // *Fizika i tekhnika poluprovodnikov*. – 2011. – T.45, vyp.12. – S.1637-1641.

10 Lesbayev B.T., Auyelkhanzy M., Mansurov Z.A., Lesbayev A.B., Turesheva G.O., Prihod'ko N.G., Mansurov B.Z. Sintez nanochastits oksida nikelya v diffuzionnom plameni na vstrechnykh struyakh // *Vestnik KazNU. Seriya fizicheskaya*. – 2012. – №4(43). – S.8-14.