

УДК 621.383

В.М. Коваль, О.В. Богдан, А.В. Іващук, Ю.І. Якименко

ТОНКОПЛІВКОВІ СОНЯЧНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ОСНОВІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

The aim of this paper is to determine advantages and disadvantages of replacing amorphous silicon by nanocrystalline one in thin film solar cells with different structures. Review of national and international literature has shown the effective technologic ways of replacing amorphous silicon by nanocrystalline one in each of three possible structures of photovoltaic cells: structure of a p-n-junction, cascade or multi-layered structure and HIT structure. In this paper the design and technologic features of thin film photovoltaic cells based on nanocrystalline silicon are presented taking into account the type of technologic layer replacing this material (wide-band window layer, i-layer, base, buffer or tunnel layer). We discover that the new design of solar cells – HIT structure – is optimal in terms of efficiency of solar energy conversion, cost and technologic simplicity of the device showing the prospects of this novel structure of photovoltaic cells for mass production.

Вступ

На сьогодні в промисловому виробництві фотоелектричних перетворювачів (ФЕП) домінують монокристалічні кремнієві сонячні елементи завдяки високій ефективності перетворення сонячної енергії (15–20 %), добре відпрацьованій технології та довготривалій стабільності роботи приладу (перше покоління ФЕП). Однак через високу вартість та значну масу панелей ФЕП було здійснено перехід до тонкоплівкових технологій (друге покоління ФЕП).

У світі промислове виробництво тонкоплівкових фотоелементів зростає щороку значними темпами: в 2005 р. на тонкоплівкові ФЕП припадало 6 % ринку всіх вироблених фотоелектричних модулів, в 2006 р. – 7 %, в 2007 р. – 8 %, в 2009 р. – 16,8 %, в 2010 р. – 20 %. На думку аналітиків, частка тонкоплівкових приладів у 2012 р. становитиме від 34 до 50 % ринку. На цьому етапі були розроблені сонячні елементи на основі α -Si, які займають більшу частину світового обсягу ринку тонкоплівкових ФЕП (близько 80 %), плівок CdTe (близько 18 %) та CIS (CuInSe), CIGS (CuInGaSe) (близько 2 %).

Ціною зниження вартості та маси ФЕП на основі аморфного кремнію виявилась низька ефективність (6–8 %) і високий рівень деградації характеристик приладу. Використання CdTe у сонячних елементах дало змогу отримати вищі значення ККД порівняно з аморфним кремнієм (9–11 %), однак забезпечило й значний недолік такої технології – токсичність виробництва. Найбільш ефективним напрямом тонкоплівкових технологій є використання сполук CuInSe та CuInGaSe, сонячні

елементи на основі яких характеризуються ККД на рівні 10–14 %, проте вартість такої технології доволі висока.

Тому одним із завдань фотовольтаїки третього покоління є розроблення дешевих тонкоплівкових ФЕП високої ефективності шляхом використання квантових точок в активному шарі приладу. Причому завдяки низькій вартості та нетоксичності саме аморфний кремній досліджується як основа нового матеріалу для фотоелектричних перетворювачів третього покоління – нанокристалічного кремнію [1].

Нанокристалічний кремній (nc-Si) являє собою аморфну матрицю з розподіленими в ній кристалітами розміром від 1 до 100 нм. Методи отримання та основні властивості цього матеріалу були розглянуті нами в [2]. На сьогодні використання нанокристалічних плівок в сонячних елементах перебуває на стадії R&D (Research&Development) і дослідження в основному проводяться в лабораторних умовах.

Постановка задачі

Мета роботи – проаналізувати переваги та недоліки заміщення аморфного кремнію нанокристалічним у тонкоплівкових сонячних елементах різної структури, встановити оптимальну структуру нанокристалічного ФЕП з точки зору ефективності перетворення сонячної енергії, вартості та технологічної простоти реалізації приладу.

Сонячні елементи з одним переходом

Плівки nc-Si в фотоелектричних перетворювачах використовуються для заміни

аморфного кремнію в багатошарових структурах і в структурах типу НІТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer). Можна виокремити дві головні переваги нанокристалічного матеріалу порівняно з його аморфним аналогом – висока стабільність до дії інтенсивної засвітки та можливість керувати властивостями матеріалу за схемою технологічний параметр–розмір та кількість кристалітів–властивість плівки. Остання особливість цього матеріалу дає змогу використовувати нанокристалічний кремній практично для будь-якого шару сонячного елемента – широкозонне вікно, *i*-шар, базова область, буферний чи тунельний шар (таблиця).

Типовою структурою тонкопліткових ФЕП є *p-i-n* або *n-i-p* структура, в якій *p*-шар відіграє роль вікна, а *i*-шар – роль поглинача випромінювання (активний шар сонячного елемента). Зрозуміло, що для цих двох шарів існують різні вимоги до матеріалів. Головна вимога полягає у величині забороненої зони: матеріал *p*-шару повинен мати широку заборонену зону з тим, щоб пропускати більшу частину сонячного випромінювання в активну область перетворювача (*i*-шар), де воно і поглинається.

Особливість нанокристалічного кремнію полягає в тому, що шириною забороненої зони цього матеріалу можна керувати в доволі широких межах (1,2–3 еВ) за допомогою відповідних технологічних умов, що дає змогу використовувати його і як широкозонне вікно, і як поглинач випромінювання. Крім величини забороненої зони, має виконуватися низка інших вимог. Матеріал вікна повинен відповідати вимозі високої електропровідності та малої товщини шару. Матеріал бази має бути, з одного боку, достатньо високоомним, щоб збільшити час життя носіїв заряду, а з іншого боку, не має створювати великий послідовний опір [3].

У сонячних елементах на основі аморфного кремнію для отримання *p*-шару використовували сплави α -SiC_x:H, ширина забороненої зони якого коливалась у межах 1,8–3,3 еВ залежно від вмісту вуглецю (*x*). Однак введення вуглецю викликало появу ще більшого структурного безладу в аморфній сітці, що обмежувало зростання ефективності таких перетворювачів, а також прискорювало їх деградацію під дією інтенсивної засвітки [4]. Тому було вибрано інший шлях керування величи-

ною забороненої зони – використання квантово-розмірного ефекту. Зокрема, як *p*-шар використовували плівки мікрокристалічного кремнію (μ c-Si). Однак цей матеріал не є достатньо широкозонним (1,2–1,7 еВ), що обмежує величину напруги холостого ходу (U_{xx}). Крім того, розмір зерен у плівці становить величину співмірну з її товщиною, що викликає появу перколяційних каналів вздовж *p*-шару і також знижує величину U_{xx} [5]. Нанокристалічний кремній з малим розміром зерен (3–5 нм) демонструє ширину забороненої зони в 1,9 еВ, що усуває два наведених вище недоліки μ c-Si. Так, у праці [5] було показано, що при заміні в *p*-шарі мікрокристалічного кремнію на нанокристалічний напруга холостого ходу зростає з 0,526 до 1,042 В, а ефективність – з 4,26 до 8,87 %.

Застосування нанокристалічного кремнію як поглинаючого шару аморфного сонячного елемента дає змогу підвищити не лише його ККД, а й стабільність. Так, ефективність перетворення сонячної енергії в аморфних структурах не перевищує 6 %, в той час як застосування нанокристалічних плівок дає змогу підвищити цю величину до 7–9 % [6]. При цьому було встановлено, що основний вклад у зростання ефективності сонячних елементів на основі μ c-Si вносить зростання струму короткого замикання I_{k3} (на 20–25 %) і меншою мірою зростання напруги холостого ходу U_{xx} та коефіцієнта заповнення FF (менш ніж на 10 %) [6]. Зростання I_{k3} зумовлено більш ефективним поглинанням довгохвильової частини спектра нанокристалічним кремнієм порівняно з аморфним через меншу ширину забороненої зони [7]. Крім того, дослідження, проведені у праці [8], дають змогу виявити ще одну причину зростання ККД, а саме: нанокристалічні плівки характеризуються на порядок меншою густиною дефектних станів, ніж аморфні плівки ($4,3 \cdot 10^{16}$ і $6,8 \cdot 10^{17}$ см⁻³ відповідно), що веде до значного зростання струму короткого замикання (21,5 і 18,6 mA/cm² відповідно) та ефективності перетворювача (5,07 і 6,19 % відповідно) [8].

Як вже згадувалося вище, використання плівок нанокристалічного кремнію як *i*-шару значно підвищує стабільність параметрів сонячних елементів до дії інтенсивної засвітки. Відомо, що деградація ефективності ФЕП на основі плівок аморфного кремнію становить 15–

30 %, в той час як для нанокристалічних ФЕП погіршення характеристик не перевищує 10 % і в середньому становить 2–7 % (див. таблицю).

Причини такої стабільності ККД нанокристалічних сонячних елементів пов'язують зі зміною поведінки напруги холостого ходу та струму короткого замикання під дією інтенсивної засвітки порівняно з аморфними перетворювачами. В нанокристалічних ФЕП спостерігається дві тенденції у деградації U_{xx} : незначне зменшення (до 2,5 %) та зростання (до 20 %) цієї величини під дією освітлення [9, 10]. Було встановлено, що для перетворювачів з напру-

гою холостого ходу більшою, ніж 1 В (що має місце для аморфних ФЕП), спостерігається значна деградація аж до 30 %, для ФЕП з U_{xx} меншим, ніж 0,5 В (випадок мікрокристалічного кремнію) – незначне погіршення до 10 %, і нарешті, для перетворювачів з проміжним значенням цього параметра (нанокристалічні ФЕП) напруга холостого ходу зростає до 20 %. Зростання U_{xx} пов'язують зі зміною мікроструктури плівки під дією інтенсивної засвітки внаслідок нестабільності нанокристалічного стану порівняно з аморфною та мікрокристалічною фазами. Так, у праці [10] було показано,

Таблиця. Основні параметри сонячних елементів на основі плівок nc-Si

Структура	U_{xx} , В	I_{kz} , мА/см ²	FF	η , %	Деградація η , %	Джерело
Структура з одним переходом						
Скло / ITO / p nc-Si / i nc-Si / n nc-Si	0,83	18	0,61	8,9	–	6
Сталь / Al / ZnO / n α -Si / i nc-Si / p α -Si / ITO	0,986	15,1	0,691	10,3	6,9	9
Сталь / Ag / ZnO / n nc-Si / i nc-Si / p nc-Si / ITO	0,502	25,15	0,663	8,37	–	13
Скло / SnO ₂ / p α -SiC / i nc-Si / n α -Si / Al	0,912	15,89	0,69	10,01	2,9	10
Сталь / n μ c-Si / i α -Si / p nc-Si / ITO	0,9	14,29	0,7	9	–	4
Скло / TCO / p α -Si / i nc-Si / n α -Si / Al	0,48	21,5	0,6	6,19	–	8
Скло / TCO / p α -Si / i nc-Si / n α -Si / Al	0,6	18	0,63	6,8	2,9	21
Сталь / Ag / ZnO / n nc-Si / i nc-Si / p nc-Si / ITO / Au	0,55	23,4	0,66	8,5	0,6	22
Скло / SnO ₂ / p α -SiC / i proto-Si / n μ c-Si / Al	0,845	13,6	0,67	7,7	–	11
Скло / SnO ₂ / p α -SiC / α -SiC / i proto-Si / n μ c-Si / Al	0,920	15,6	0,721	10,4	–	
Скло / ITO / n ⁺ nc-Si / nc-Si / p ⁺ nc-Si / Al	0,46	17,2	0,435	3,37	–	14
PI / Cr / n ⁺ nc-Si / nc-Si / p ⁺ nc-Si / ZnO:Al	0,397	17,2	0,327	2,2	–	
PI / Al / n proto-Si / i proto-Si / p proto-Si / ZnO:Al	0,845	13,6	0,67	7,7	–	
PI / Cr / n proto-Si / i proto-Si / α -Si / p proto-Si / ZnO:Al	0,92	15,6	0,721	10,4	–	
Каскадна (багатопарова) структура						
Сталь / Ag / ZnO / n-i-p nc-Si / n-i-p α -SiGe / n-i-p α -Si / ITO	2,184	8,76	0,762	14,59	–	13
Сталь / Ag / ZnO / n-i-p μ c-Si / n-i-p α -SiGe / n-i-p proto-Si / ITO / Au	2,113	7,4	0,67	10,5	–	23
Сталь / Ag / ZnO / n-i-p nc-Si / n-i-p proto-SiGe / n-i-p proto-Si / ITO / Au	1,98	8,35	0,66	10,9	3,5	24
Скло / SnO ₂ :F / p-i-n α -Si / p-i-n nc-Si / ZnO / Ag	1,32	12,93	0,64	10,93	–	25
Сталь / Ag / ZnO / n-i-p nc-Si / n-i-p α -Si / Al	1,27	10,04	0,64	8,12	–	
Скло / SnO ₂ :F / p α -SiC – i proto-Si – n μ c-Si / p α -Si / p α -SiC – i α -Si – n μ c-Si / Al	1,81	7,13	0,715	9,24	–	18
НІТ-структура						
Ag / ITO / n nc-Si / α -Si / p c-Si / Al	0,558	31,88	0,79	14,09	–	19
ITO / n ⁺ nc-Si / i nc-Si / p c-Si / Ag	0,534	49,24	0,422	–	–	26
Ag / ITO / n nc-Si / p c-Si / Al	0,37	6,5	–	–	–	28
Ag / TCO / n α -Si / i nc-Si / p c-Si / Al	0,617	32,4	0,765	15,31	–	27

що після тривалого опромінення нанокристалічного сонячного елемента розмір кристалітів у плівці зменшився з 3–4 до 2,7–3,7 нм, що привело до зростання напруги холостого ходу з 0,912 до 0,96 В. У нанокристалітах поблизу межі поділу з аморфною матрицею частина напружених зв'язків Si–Si розривається. Водневі атоми насичують обірвані зв'язки, що викликає збільшення розмірів перехідної області та зменшення розмірів нанокристалітів. При цьому внаслідок квантово-розмірного ефекту відбувається розширення забороненої зони плівки, що підвищує висоту бар'єра і в підсумку веде до зростання $U_{\text{хх}}$.

Значний внесок в ефективність перетворення сонячної енергії вносить інший параметр ФЕП – струм короткого замикання. Під дією інтенсивної засвітки $I_{\text{кз}}$ в аморфних перетворювачах зменшується на 10–20 %, в той час як нанокристалічні ФЕП демонструють деградацію $I_{\text{кз}}$ на рівні всього кількох відсотків [9]. Причиною такої поведінки струму короткого замикання під дією інтенсивного опромінення є пригнічення утворення обірваних зв'язків. Генеровані під дією світла електрон-діркові пари в аморфній матриці можуть рекомбінувати двома шляхами: власне в аморфній матриці, створюючи обірвані зв'язки (невипромінювальна рекомбінація), та в нанокристалітах (випромінювальна рекомбінація). Оскільки радіус захоплення нанокристалітів значно вищий, ніж дефектів обірваних зв'язків, то більша частина фотонів захоплюється в нанокристалічній фазі, зменшуючи цим кількість обірваних зв'язків у аморфній матриці, що є головною причиною деградації аморфних ФЕП [11].

Ще однією особливістю фотоелектричних перетворювачів на основі нанокристалічного кремнію є швидке досягнення стабільного стану параметрів приладу під дією інтенсивної засвітки. В той час як фотострум аморфного ФЕП поступово зменшується протягом 100 год, у нанокристалічних перетворювачах стабільність струму досягається у перші години дії освітлення (1–10 год) [12].

Проте застосування нанокристалічного кремнію в сонячних елементах має певні обмеження. Через непрямі оптичні переходи необхідно наносити товсті i -шари nc-Si для досягнення високих значень струму короткого замикання перетворювача. Було досліджено

вплив товщини поглинаючого шару на основні параметри ФЕП. Зокрема, у праці [13] було показано, що максимальну величину струму короткого замикання (24 mA/cm^2) отримують для товщини i -шару на рівні 1 мкм. При подальшому зростанні товщини активного шару спостерігається зменшення струму приладу, що викликає зниження його ККД. Причиною цього є значне зростання ступеня кристалічності та розміру кристалітів зі зростанням товщини плівки (до 88 % та 35 нм відповідно). Головною проблемою нанокристалічного кремнію з великими значеннями кристалічності та розміру кристалітів є погана пасивація межі зерен, які містять велику кількість дефектів. Тому при товщині плівки i -шару 2 мкм струм падає до $21,8 \text{ mA/cm}^2$ [13]. Інші параметри ФЕП також погіршуються зі зростанням товщини активного шару. Зокрема, зменшується FF (з 0,638 до 0,491), що зумовлено зменшенням вбудованого поля та зростанням ступеня рекомбінації. Напруга холостого ходу також зменшується зі зростанням i -шару від 0,503 до 0,392 В, що пов'язують зі збільшенням ступеня кристалічності.

Однак стабільність ФЕП з нанокристалічним i -шаром зростає зі збільшенням ступеня кристалічності та розміру кристалітів [12]. При цьому було встановлено, що оптимальною величиною кристалічності плівки з точки зору її стабільності є 60–65 %. Зростання розміру кристалітів (в межах 10 нм) призводить до підвищення ефективності сонячних елементів. Так, у праці [13] було продемонстровано збільшення ефективності ФЕП з 2,9 до 6,1 % при зростанні розміру кристалітів від 3 до 7 нм, що зумовлено зменшенням ширини забороненої зони матеріалу та зростанням відгуку ФЕП в довгохвильовій частині спектра.

Отже, для отримання високоефективних ФЕП з нанокристалічним кремнієм в i -шарі, необхідно забезпечити достатню пасивацію кристалітів у плівці. Для цього було запропоновано кілька технологій. Зокрема, доволі ефективним, з точки зору пасивації нанокристалічної плівки, є нанесення буферного шару $\alpha\text{-Si}$ на межі поділу i/p -шарів. Так, використання буферного шару товщиною всього 10 нм дало змогу збільшити напругу холостого ходу з 0,686 до 0,92 В, що зумовлено зменшенням струму витікання [14]. Однак при введенні буферного шару має місце зменшення FF через створення додаткового послідовного опору. Іншим

способом пасивації, який дає можливість збільшити коефіцієнт заповнення, є відпал зразків у водневій плазмі перед нанесенням *p*-шару. В цьому методі водневі атоми дифундують у ґратку і насичують обірвані зв'язки в *i*-шарі, після чого наноситься *p*-шар [15]. Проте найбільш ефективний спосіб зменшення густини дефектних станів на межах зерен було запропоновано в [13]. Плівки нанокристалічного кремнію вирощуються при певному постійному воднево-му розчиненні силану. Для того, щоб керувати розміром та кількістю кристалітів у матеріалі, автори змінювали ступінь водневого розчинення силану (водневе профілювання). У результаті було отримано доволі товсті плівки *i*-шару з меншою кількістю дефектних станів на межах зерен. Сонячні елементи на основі такого матеріалу продемонстрували зростання всіх основних параметрів: струм короткого замикання зростає з 22,58 до 25,15 мА/см², напруга холостого ходу – з 0,495 до 0,502 В, коефіцієнт заповнення – з 0,603 до 0,663, ефективність перетворення сонячної енергії – з 6,74 до 8,37 % [13].

Одним із шляхів подальшого підвищення ефективності ФЕП без зростання його вартості є використання певних технологічно-конструктивних способів збільшення поглинання світла, наприклад, текстурованих підкладок (з великим середньоквадратичним значенням (с.к.з.) шершавості). Для цього використовують плівки Ag/ZnO, нанесені на скляні підкладки [16, 17]. Шершавість забезпечується великими зернами на поверхні срібної плівки, що визначається температурою осадження. Світло, пройшовши крізь сонячний елемент і досягнувши тильного контакту, відбивається від його поверхні і проникає повторно вглиб активної області перетворювача. Однак зростання шершавості призводить і до зворотного ефекту – погіршення характеристик ФЕП через утворення в кремнієвих шарах структурних дефектів. Тому були проведені дослідження ефективності сонячних елементів, отриманих на підкладках з різною величиною с.к.з. шершавості з метою встановлення її оптимальної величини, коли ефект внутрішнього захоплення світла переважає над утворенням пустот у плівці. При цьому було встановлено, що середньоквадратичне значення шершавості підкладки не має перевищувати 50 нм [16]. Використовуючи текстуровані підкладки, вдалось підвищити ефективність сонячних елементів до 8,37 % [17].

Каскадні сонячні елементи

З метою подальшого збільшення ефективності та стабільності перетворювачів зусилля дослідників зосереджені на отриманні каскадних тонкоплівкових ФЕП (так званих шаруватих структур). Головна ідея каскадності полягає в більш повному використанні енергії сонячного випромінювання, адже кожний каскад поглинає певну частину спектра, після чого відгуки від різних каскадів сумуються, що збільшує ефективність ФЕП.

Доволі перспективним у каскадних ФЕП стало використання нанокристалічного кремнію для побудови окремих каскадів (**p-i-n**-структури) чи їх складових частин (*i*-шар) з метою підвищення ефективності та стабільності приладу (див. таблицю). Причому, як і для одноперехідних сонячних елементів, місце розташування *nc*-Si каскаду визначається його структурою: дрібнозернистий матеріал (широкозонний) використовується для верхнього каскаду, крупнозернистий (вузькозонний) – для нижнього каскаду.

Для повного використання переваг каскадної структури необхідно забезпечити узгодження по струму між сусідніми елементами. Щоб забезпечити якісні тунельні переходи між елементами каскаду, *p*- та *n*-шари виготовляються тонкими та низькоомними. Крім того, струми кожного каскаду мають збігатися повністю або наближено, що досягається зміною товщини верхнього або нижнього елементів каскаду. Оскільки каскади з'єднані послідовно, то струм *n*-каскадної структури буде обмежуватись струмом елемента з найгіршими параметрами. У [13] було встановлено, що струми обох каскадів у двокаскадній структурі збігатимуться при часі осадження нижнього каскаду (*nc*-Si) 40 хв, що забезпечує максимальну ефективність для структури α -Si:H/*nc*-Si:H в 13,5 %.

Однак у двокаскадній структурі *nc*-Si/ α -Si для узгодження струмів потрібний достатньо товстий каскад α -Si:H (близько 300 нм), що викликає значну деградацію ефективності ФЕП. Тому були запропоновані трикаскадні структури α -Si:H/ α -SiGe:H/*nc*-Si:H, в яких верхній α -Si:H та середній α -SiGe:H каскади не є достатньо товстими, що не викликає значної деградації параметрів приладу. Використання проміжного каскаду дало змогу підвищити сумарну ефективність ФЕП до 14,6 % [13].

Для подальшого збільшення ефективності каскадних ФЕП застосовують тунельні перехо-

ди між каскадами. Для цього наносять тонкий шар аморфного кремнію між *p*-шаром нижнього та *n*-шаром верхнього сонячного елемента [18]. При цьому тунельний перехід має бути омичним, без випрямлення, оскільки саме тут відбувається рекомбінація фотогенерованих електронів з верхнього каскаду та фотогенерованих дірок з нижнього. Якщо рекомбінаційний процес не відбувається належним чином, то накопичений заряд зменшує електричне поле всередині сонячного елемента, погіршуючи його ефективність. Так, введення тунельного шару *p-α-Si:H* у двокаскадному ФЕП між *n-μs-Si:H* та *p-α-SiC:H* дало змогу підвищити ефективність перетворення сонячної енергії з 7,84 до 9,24 % [18]. Тунельний шар здійснює подвійний вплив на збільшення швидкості рекомбінації. По-перше, плівка *α-Si:H* характеризується більшою величиною провідності, ніж плівка *p-α-SiC:H*, внаслідок чого зростає кількість дірок для рекомбінації з електронами. А по-друге, через відмінність у ширині забороненої зони цих плівок край валентної зони стає східчастим, що сприяє руху дірок в напрямку тунельного шару та їх рекомбінації. Технологічним обмеженням використання тунельного шару є чіткий контроль його товщини. У праці [18] було встановлено оптимальну товщину *α-Si:H* шару, яка становить 7 нм. При подальшому зростанні цієї величини зменшується кількість світла, що досягає нижнього каскаду, знижуючи тим самим струм короткого замикання і, відповідно, ефективність ФЕП.

Гетероструктурні сонячні елементи

Для побудови тонкопліткових ФЕП широко використовуються гетероперехідні структури і їх модернізований варіант – так звана НІТ-структура (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) [19]. Принцип дії такої структури полягає у нанесенні широкозонного матеріалу (*α-Si:H*, *μ-Si:H*, *nc-Si:H*) на кремнієву підкладку протилежного типу провідності, що забезпечує утворення на їх межі гетеропереходу. Ця структура відзначається простотою технології, однак забезпечує порівняно невеликі значення ефективності перетворення (η). З метою збільшення η було запропоновано ввести буферний *i*-шар між підкладкою та плівкою, що забезпечує достатню пасивацію підкладки.

Нанокристалічний кремній залежно від своєї структури (ширини забороненої зони) за-

стосовується або як широкозонний емітер [19, 28], або як буферний *i*-шар [20].

Плівки *nc-Si* в емітері гетероструктурних ФЕП демонструють значно кращі властивості, ніж плівки *α-Si:H*. Зокрема, використання цього матеріалу дає змогу отримати доволі високі значення струму короткого замикання ($31,15 \text{ mA/cm}^2$) і, відповідно, ефективності (9,03 %), а введення буферного шару з аморфного кремнію між нанокристалічним емітером та підкладкою дає можливість отримати ефективність на рівні 14,09 % [19].

Заміна в буферному шарі аморфного кремнію нанокристалічним дає змогу забезпечити кращу пасивацію поверхні, оскільки останній забезпечує значно меншу густину дефектів на межі поділу плівка–підкладка (менше 10^{12} cm^{-2}) [20]. Для зменшення оптичних і резистивних втрат товщина буферного шару має бути якомога меншою, однак забезпечувати при цьому достатню пасивацію поверхні підкладки. Так, у [19] було встановлено, що оптимальна товщина плівки буферного шару перебуває в межах 4–6 нм.

При порівнянні нанокристалічних сонячних елементів трьох представлених структур за основними параметрами було встановлено, що максимальними фото-ЕРС характеризуються багат шарові структури, в той час як НІТ-структури демонструють мінімальну величину цього параметра. Проте гетероструктурним фотоперетворювачам з буферним шаром властиве рекордно велике значення струму короткого замикання, що в підсумку забезпечує ФЕП НІТ-структури ККД на рівні каскадних ФЕП (див. таблицю).

Отже, незважаючи на простоту технології отримання, ФЕП на основі НІТ-структури порівняно з одноперехідними шаруватими структурами демонструють значно вищу ефективність перетворення сонячної енергії (15,1 та 10,4 % відповідно), а порівняно з каскадними ФЕП НІТ-структури характеризуються такою ж величиною η , однак за значно нижчої вартості технології [20]. Про перспективність використання НІТ-структур у промисловому виробництві свідчать такі дані: ККД панелі ФЕП на основі монокристалічного кремнію фірми LG (Корея) становить 14–15 %, а ефективність панелі сонячних елементів на основі аморфного кремнію НІТ-структури фірми Sanyo (Японія) – 18–21 % [29, 30].

Висновки

У статті проаналізовано особливості плівок нанокристалічного й аморфного кремнію з точки зору застосування їх у фотоелектричних перетворювачах. Було встановлено, що нанокристалічному матеріалу властивий низький рівень деградації під дією інтенсивної засвітки, що забезпечує тонкоплівковим фотоперетворювачам на його основі високу стабільність роботи. Крім того, було показано, що нанокристалічний матеріал значно змінює свої властивості залежно від розміру та кількості кристалітів, що дає змогу використовувати нанокристалічний кремній практично для будь-якого шару сонячного елемента – широкозонне вікно, *i*-шар, базова область, буферний чи тунельний шар. На основі

аналізу нанокристалічних фотоелектричних перетворювачів трьох основних конструкцій: структура з одним *p-n*-переходом, каскадна або багат шарова структура та НІТ-структура, – було встановлено, що сонячні елементи на основі НІТ-структури характеризуються таким самим високим ККД, що й каскадні елементи, однак за значно більшої технологічної простоти конструкції, що дає змогу констатувати перспективність цієї нової структури фотоелектричних перетворювачів для масового виробництва.

Напрямок подальших досліджень є синтез і вивчення основних характеристик кремнієвих нанокристалічних НІТ-структур з метою отримання високоефективних та стабільних тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів третього покоління.

1. G. Conibeer et al., "Silicon nanostructures for third generation photovoltaic solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 511, no. 512, pp. 654–662, 2006.
2. Коваль В.М., Шмирева О.М. Нанокристалічний кремній з керованими напівпровідниковими властивостями // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2005. – № 4. – С. 14–28.
3. K. Adhikary, S. Ray, "Characteristics of p-type nanocrystalline silicon thin films developed for window layer of solar cells", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 2289–2294, 2007.
4. Z. Hu, X. Liao, "Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cell", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1900–1903, 2006.
5. W. Du, X. Liao, "Hydrogenated nanocrystalline silicon p-layer in amorphous silicon n-i-p solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 90, pp. 1098–1104, 2006.
6. N. Martins et al., "Performances of an in-line PECVD system used to produce amorphous and nanocrystalline silicon solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 511, no. 512, pp. 238–242, 2006.
7. S. Guha, J. Yang, "Progress in amorphous and nanocrystalline silicon solar cells", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1917–1921, 2006.
8. A. Chowdhury et al., "Fabrication of low defect density nanocrystalline silicon absorber layer and its application in thin-film solar cell", *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6858–6862, 2008.
9. W. Du et al., "Light-induced changes in hydrogenated amorphous silicon solar cells deposited at the edge of crystallinity", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2155–2159, 2008.
10. H. Hao, X. Liao, "Light-induced changes in diphasic nanocrystalline silicon films and solar cells", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1904–1908, 2006.
11. K.S. Lim et al., "Highly and rapidly stabilized protocrystalline silicon multilayer solar cells", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, March 28–April 1, San Francisco, CA (USA), vol. 862, p. 1, 2005.
12. S. Mukhopadhyay et al., "Light induced degradation in nanocrystalline Si films and related solar cells: Role of crystalline fraction", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 674–679, 2009.
13. J. Yang et al., "Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-junction solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 487, pp. 162–169, 2005.
14. S.A. Filonovich et al., "Hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and RF-RECVD on plastic substrates at 150 °C", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2376–2380, 2008.
15. V.L. Dalal, "Alternative designs for nanocrystalline silicon solar cells", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 2403–2406, 2008.
16. B.T. Li et al., "Hot wire CVD deposition of nanocrystalline silicon solar cells on rough substrates", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 3476–3480, 2009.
17. B.T. Li, R.H. Franken, "Structural defects caused by a rough substrate and their influence on the performance of hydrogenated nano-crystalline silicon n-i-p solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 338–349, 2009.
18. J. Kwak et al., "Fabrication of a n-p-p tunnel junction for a protocrystalline silicon multilayer/amorphous silicon tandem solar cell", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1847–1850, 2006.

19. Y. Xu, Z. Hu, "Heterojunction solar cells with n-type nanocrystalline silicon emitters on p-type c-Si wafers", *J. of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 1972–1975, 2006.
20. P.-J. Ribeyron et al., "Polymorphous/crystalline heterojunction solar cells with low cost industrial process on p-type monocrystalline silicon", in *20th European Photovoltaic Solar Energy Conf.*, June 6–10, Barcelona, Spain, 2005, p. 1044.
21. A. Chowdhury et al., "Fabrication of thin film nanocrystalline silicon solar cell with low light-induced degradation", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 597–603, 2009.
22. R.E.I. Schropp et al., "Nanostructured thin films for multiband-gap silicon triple junction solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6818–6823, 2008.
23. R.L. Stolk et al., "Improvement of the efficiency of triple junction n-i-p solar cells with hot-wire CVD proto- and microcrystalline silicon absorber layers", *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 736–739, 2008.
24. R.E.I. Schropp et al., "Nanostructured thin films for multibandgap silicon triple junction solar cells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 93, pp. 1129–1133, 2009.
25. K. Rath et al., "Recent advances in very high frequency plasma enhanced CVD process for the fabrication of thin film silicon solar cells", *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 4758–4761, 2009.
26. C. Min et al., "Nanocrystalline silicon films with high conductivity and the application for PIN solar cells", *Vacuum*, vol. 81, pp. 126–128, 2006.
27. Y. Veschetti et al., "Optimisation of amorphous and polymorphous thin silicon layers for the formation of the front-side of heterojunction solar cells on p-type crystalline silicon substrates", *Thin Solid Films*, vol. 511, no. 512, pp. 543–547, 2006.
28. K. Bruhne et al., "Nanocrystalline silicon from hot-wire deposition – a photovoltaic material?", *Thin Solid Films*, vol. 395, pp. 163–168, 2001.
29. Available: www.sanyo.com
30. Available: www.lge.com

Рекомендована Радою
факультету електроніки
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
21 травня 2012 року