

PIN型 a-Si 太阳能电池中的结电场分布、 耗尽区宽度和最佳 *i* 层厚度的设计与计算

李旭华 常胜武 黄文德

(物理系)

摘 要 本文用自恰法严格计算了 pin 器件中的 pi 和 in 分离势垒区中电荷密度分布 $\rho(x)$ 、电场分布 $e(x)$ 及耗尽区宽度 W , 然后缩小 *i* 层厚度使之部分重迭, 再用电场迭加厚理算出耗尽区中的电场分布. 在此基础上根据全收集条件 $\delta_{p, \text{min}} = \mu_p \tau_p E_{\text{min}}$ 算出最佳 *i* 层厚度 X_c , 发现当 *i* 层的费米能 E_f 向 E_i 靠近和 g_{min} 下降时, 引起 W 和 X_c 显著增大

关键词 非晶硅; 结电场; 耗尽区宽度; 最佳本征层厚度

前 言

在理论上, 太阳能电池的转换效率由半导体材料性质和器件结构两方面的因素决定. 对于 a-Si 太阳能电池, 由于空穴扩散长度很小, 决定了光电流主要来自耗尽区的贡献. 耗尽区愈宽则光电流愈大, 因此耗尽区宽度 W 成为决定 a-Si 太阳能电池效率的一个重要因素之一.

W 的大小与间隙态密度 $g(E)$ 或 g_{min} (间隙态密度分布极小值) 有关, g_{min} 愈低则 W 愈大, 如在 Au/a-si:H Schottky 势垒器件中, 当 g_{min} 从 10^{17} 降为 $10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 时, W 由 $0.18 \mu\text{m}$ 增为 $0.38 \mu\text{m}$ [1]. 而在 pin 器件中, 当 g_{min} 为 $10^{17} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 和 *i* 层费米能 $E_f - E_i = 0.2 \text{eV}$ 时, 由实验 $g(E)$ 分布曲线算出 pi 和 in 两个势垒区宽度 W_p 和 W_n 分别为 $0.15 \mu\text{m}$ 和 $0.10 \mu\text{m}$, 总宽度 $W = W_p + W_n = 0.25 \mu\text{m}$. 当 g_{min} 降为 $10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 时, W_p 与 W_n 分别为 $0.46 \mu\text{m}$ 和 $0.36 \mu\text{m}$, 总宽度 $W = 0.82 \mu\text{m}$ [2], 可见在同等条件下, pin 器件中的耗尽区总宽度 W 比 Schottky 势垒器件中的 W 大一倍以上. 这是 pin 器件比 Schottky 势垒器件优越的重要原因之一.

早期的 pin 器件作得较厚, 约 $1 \mu\text{m}$, 在 pi 与 in 之间还有未耗尽的中性区, 这个中性区的存在不仅没有贡献光电流, 反而由于提高复合损失和串联电阻而降低短路电流密度 J_{sc} 和填充因子 FF . 基于这种认识, 把 *i* 层厚度减为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右, 使 *i* 层处于全耗尽状态. 这样的 a-Si:H 太阳能电池, 在 AM₁ 下一般可得到 10mA/cm^2 的 J_{sc} [3].

需要指出, 当时的 a-Si:H 的间隙态密度 $g(E)$ 是比较高的, g_{min} 在 $10^{16} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 范围, 随着沉积工艺的改善, 目前的 a-Si:H 可达 $g_{\text{min}} = 10^{15} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 水平[4]. 对于 a-Si_{1-x}:Ge_x:H 或 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H, 以前的 g_{min} 均在 $10^{17} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ 以上, 目前在 $x = 0.5$ 和 $E_g = 1.5 \text{eV}$ 下, g_{min} 可达 $10^{16} \text{cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ [5][6]. 由于耗尽区宽度 W 与 $g(E)$ 或 g_{min} 有密切关系, g_{min} 的降低势必导致耗尽区加宽.

文献[1]报道, 在 chottky 势垒器件中, 随着 a-Si:H 的费米能移向本征费米能 E_i , 会引起 W 不断增大. 由此可以想象, 在 pin 器件中, 当 *i* 层的 E_f 移动时, 将引起 W_p , W_n 和 W 发生变化.

本文的目的在于系统考察 in 层的 g_{min} 和 E_f 对 pin 器件中耗尽区宽度的影响, 并在这个基础上设计出最佳 *i* 层厚度.

1 设计考虑与计算方法

为求得最佳 i 层厚度. 首先要分别计算 pi 和 in 两个分立势垒区的空间电荷密度分布 $\rho_p(x)$ 和 $\rho_n(x)$, 结电场分布 $e_p(x)$ 和 $e_n(x)$ 以及耗尽宽度 W_p 和 W_n , 然后缩小 i 层厚度使两个分立势垒区部分重叠, 并由电场迭加原理, 算出 i 层中的电场分布 $e(x)$. 在 $e(x)$ 分布上必有一个极小值 e_{\min} , 相应的坐标为 x_{\min} , 处在 x_{\min} 的空穴有最小的漂移长度 $\delta_{p\min} = \mu_p \tau_p e_{\min}$, 如果 $\delta_{p\min} \geq m$, 就意味着具有最小漂移长度的空穴可漂移到结面而被收集, 其他漂移长度更大的空穴也一定均可得到收集. 因此 $W = \delta_{p\min}$ 的 i 层厚度就是满足全收集条件的最大 i 层厚度, 即最佳 i 层厚度 X_c . 在此情况下, pin-a-Si 太阳能电池的光电流 J_c 均可用计算单晶太阳能电池耗尽区贡献 J_d 的公式来计算. 下面介绍具体计算空间电荷密度和结电场的分布以及最佳 i 层厚度的方法.

在计算 pi 和 in 势垒区空间电荷密度分布 $\rho(x)$ 时, 采用公式

$$\rho(x) = qN_A - q \int_{E_i(x)}^{E_f} \frac{g(E)dE}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{KT}\right)} \quad (1)$$

$$g(E) = (g_{\min}/2)\exp(E/Ech) + (g_{\min}/2)\exp(-E/Ech) \quad (2)$$

Ech 变化在 70~100meV 之间, 取 $E_{ca} = 80\text{meV}$, 对于 a-Si : H, g_{\min} 取 $10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$, a-Si_{1-x} : Ge_x : F : H 取 g_{\min} 为 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$.

$$N_A = \int_{E_i}^{E_f} g(E)dE / \{1 + \exp[(E - E_f)/KT]\} \quad (3)$$

E_i 和 $E_i(x)$ 分别为 i 层的中性区和势垒区的本征费米能, 如图 1 所示; 取 i 层中性区价带顶 E_i 为零点, 按线性近似表示 $E_i(x)$ 为

$$E_i(x) = E_i + qV_{op}(1 - x/W) \quad (4)$$

其中 qV_{op} 为 p-i 势垒高度, 为 i 层与 P 层费米能之差, 即

$$qV_{op} = E_{fp} - E_{fi} \quad (5)$$

W_p 为 p-i 势垒区宽度, 根据单边突变结特点, 有

$$W_p = (2\epsilon_0\epsilon_r V_{op}/qN_B)^{1/2} \quad (6)$$

qN_B 为平均空间电荷密度, 定义为

$$qN_B = \int_0^{W_p} \rho_p(x)dx/W_p \quad (7)$$

在 $\rho_p(x)$ 和 W_p 的具体计算过程中, 采用自恰法. 即首先取一个势垒区宽度 W_p^0 为零级近似值, 代入 (4) 得 $E_i(x)$ 的零级近似值 $E_i^0(x)$, 用 $E_i^0(x)$ 代入 (1) 式作数值积分, 求得电荷密度分布的零级近似 $\rho_p^0(x)$, 然后由 (5) (6) (7) 式求得势垒宽度一级近似值 W_p^1 , 再用 W_p^1 代入 (4) 等等, 如此反复进行直至 $\rho_p^i(x) = \rho_p^{i-1}(x)$ 和 $W_p^i = W_p^{i-1}$ 为止. 把这时的 $\rho_p(x)$ 代入泊松方程

$$d\epsilon(x)/dx = \rho_p(x)/\epsilon_0\epsilon_r \quad (8)$$

利用边界条件 $\epsilon_p(W_p) = 0$, 求出电场分布 $e_p(x)$ 为

$$e_p(x) = \int_0^x [\rho_p(x)dx/\epsilon_0\epsilon_r] - qN_B W_p/\epsilon_0\epsilon_r \quad (9)$$

对于 $i-n$ 势垒区, 可同理求得电荷密度分布 $\rho_c(x)$ 和电场分布 $\epsilon_c(x)$ 以及耗尽区宽度 W_n .

在求出 $\epsilon_p(x)$ 和 $\epsilon_c(x)$ 后, 通过缩小 i 层厚度而使两个原先分离的势垒区部分重叠, 运用电场迭加原理算出在一定 i 层厚度 W 下的电场分布 $\epsilon^*(x)$, ϵ_{\min}^* 以及 $\delta_{\min}^* = \mu_p \tau_p \epsilon_{\min}^*$, 由于 ϵ_{\min}^* 随 W 缩小而迅速增大, 总可以找到一个 W^* 使之满足 $W^* = \delta_{\min}^* = \mu_p \tau_p \epsilon_{\min}^*$. 这时的 W^* 就是最佳 i 层厚度 X_c .

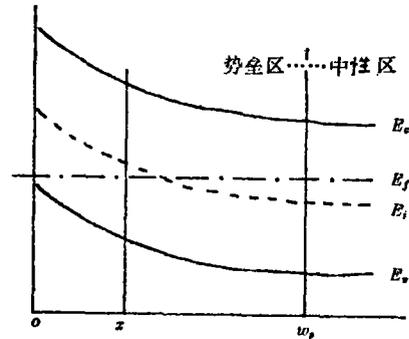


图1 $p-i$ 势垒区能带图

Fig. 1 Energy diagram of $p-i$ depleted region

在计算 δ_{\min}^* 时所用的 $\mu_p \tau_p$ 与 i 层的 $g(E)$ 和 E_f 位置有关, 对于非掺杂的 i 层, 实际上是弱 n 型, 其费米能 E_f 在本征费米能 E_i 之上, 对于 $a-Si:H$ 和 $a-Si_{1-x}Ge_x:F:H$, $E_f - E_i$ 分别为 0.27eV 和 0.21eV. 相应的 $\mu_p \tau_p$ 分别为 $1.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V}$ 和 $1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{V}$ [8][9][3]. 文献[10]报道, 在 i 层中适当掺 B 使 E_f 向 E_i 移动, 可提高 $\mu_p \tau_p$, 当移到 E_i 的稍下方时, $\mu_p \tau_p$ 可增大三个数量级, 达 $10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}$ 以上. 因此对于 $E_f = E_i$ 的 i 层, $a-Si:H$ 和 $E_g = 1.5\text{eV}$ 的 $a-Si_{1-x}Ge_x:F:H$ 的 $\mu_p \tau_p$, 估计可以提高 1~2 个数量级, 即达到 $4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$ 和 $1.8 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$.

2 结果与讨论

图 2 表示 $E_g = 1.9\text{eV}$ 和 $g_{\min} = 10^{15} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 的 $a-Si:H$ 的 pi 和 in 分立势垒区中的电荷密度和电场的分布, 可以看出, 随 E_f 位置不同, $\rho(x)$ 和 $\epsilon(x)$ 分布发生很大变化. $E_f - E_i = 0$ 的 pi 和 in 的 $\rho(x)$ 和 $\epsilon(x)$ 完全对称, 其耗尽区宽度 $W_p = W_n = 0.767 \mu\text{m}$, 总宽度 $W = 1.53 \mu\text{m}$, 而 $E_f - E_i = 0.27\text{eV}$ 的 $\rho(x)$ 和 $\epsilon(x)$ 分布很不对称, $W_p = 0.86 \mu\text{m}$ 比 $W_n = 0.2 \mu\text{m}$ 大 4 倍, 也比对称分布的 $W_p = 0.767 \mu\text{m}$ 大, 但其总和 = $1.06 \mu\text{m}$, 比前者 $1.53 \mu\text{m}$ 小得很, 即前者比后者大 50%.

图 3 表示 $E_g = 1.5\text{eV}$ 和 $g_{\min} = 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 的 $a-Si_{1-x}Ge_x:F:H$ 的 pi 和 in 分立势垒区中的 $\rho(x)$ 和 $\epsilon(x)$ 分布, 对于 $E_f = E_i$ 情况, $W = W_p + W_n = 0.97 \mu\text{m}$, 比 $E_f - E_i = 0.21\text{eV}$ 的 $W = 0.56 \mu\text{m}$ 大 70%.

这些结果说明在 g_{\min} 不变条件下, 通过适当掺 B 使 i 层 E_f 与 E_i 重合时, 可使两个分立势垒区总宽度 W 增加 50~70%, 为提高 $a-Si$ 太阳电池的光电流提供更大的潜力.

对比图 2 和图 3 还可以看出, g_{\min} 对耗尽区宽度也有显著影响, 如在 $E_f = E_i$ 的相同条件下, $g_{\min} = 10^{15} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 的 $W = 1.53 \mu\text{m}$, 比 $g_{\min} = 10^{16} \text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$ 的 $W = 0.97 \mu\text{m}$ 大 50% 以上. 以上结果说明, 降低 i 层中的 E_f 和 g_{\min} 均可显著提高耗尽区宽度, 为光电流的提高创造良好条件.

图 4 是根据图 2 中的电场分布数据和电场迭加原理计算得到的 $a-Si:H$ 的 pin 中 i 层电场分布 $\epsilon(x)$, 对于 $E_f - E_i = 0.27\text{eV}$ 和 0 的两种情况, 在 i 层厚度 W 分别为 $0.7 \mu\text{m}$ 和 $1.44 \mu\text{m}$ 下, 其 ϵ_{\min} 分别为 $5.1 \times 10^3 \text{V/cm}$ 和 $4 \times 10^2 \text{V/cm}$, 为满足全收集条件 $\delta_{\min}^* = \mu_p \tau_p \epsilon_{\min}^* \geq W$ 而需要的 $\mu_p \tau_p$, 分别为 $1.37 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V}$ 和 $3.6 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$, 前面已经提到, 在这两种情况下可达到的 $\mu_p \tau_p$, 分别为 $1.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{V}$ 和 $4 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}$, 可见满足全收集条件所需的 $\mu_p \tau_p$, 在可达到的 $\mu_p \tau_p$ 值以下, 因此在两种情况下的 $0.7 \mu\text{m}$ 和 $1.44 \mu\text{m}$ i 层厚度均可满足全收集条件.

图 5 代表由图 3 数据算得到的 $a-Si_{1-x}Ge_x:F:H$ 的 pin 中的 i 层电场分布, 对于 $E_f - E_i = 0.21\text{eV}$ 和 0 的两种情况, 在 W 分别为 $0.32 \mu\text{m}$ 和 $0.9 \mu\text{m}$ 下, 由 $\epsilon(x)$ 分布得到的 ϵ_{\min} 分别为 $1.78 \times 10^4 \text{V/cm}$ 和 $5 \times 10^2 \text{V/cm}$, 用前面提到的这两种情况下的可达到 $\mu_p \tau_p$ 值 $1.8 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{V}$ 和 $1.8 \times$

$10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}$ 计算漂移长度 δ_{pmin} 得 δ_{pmin} 分别为 $0.32\mu\text{m}$ 和 $0.90\mu\text{m}$, 正好分别等于两种情况下的耗尽区宽度 W , 所以这时的 W 就是最佳 i 层厚度 X_c .

从上面的讨论中可以看到, i 层中的 E_f 对最佳 i 层厚度 X_c 的影响是很灵敏的. 如在 a-Si:H 的 pin 中, 当 $E_f - E_i$ 从 0.27eV 减为 0 时, X_c 由 $0.7\mu\text{m}$ 增大到 $1.44\mu\text{m}$, 即增大一倍. 而在 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H 中, 当 $E_f - E_i$ 由 0.21eV 减为 0 时, X_c 由 $0.32\mu\text{m}$ 增大为 $0.9\mu\text{m}$, 即增长接近于二倍. 此外对比还可看出, g_{min} 对 X_c 的影响也是明显的, 如在 $E_f = E_i$ 的同一条件下, $g_{min} = 10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H 的 $X_c = 1.44\mu\text{m}$, 而 $g_{min} = 10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H 的 $X_c = 0.9\mu\text{m}$, 前者比后者大 60% .

3 结论

3.1 用自恰法严格计算了 pin 器件分立势垒区中的空间电荷密度分布 $\rho(x)$ 、电场分布 $\varepsilon(x)$ 和耗尽区宽度 W , 发现当 i 层的费米能 E_f 向 E_i 靠近时, $\rho(x)$, $\varepsilon(x)$ 分布的不对称性得到显著削弱, 与此同时, 耗尽区总宽度 W 显著增大. 如 $E_f - E_i$ 由 $0.21 \sim 0.27\text{eV}$ 减为零时, W 增大了 $50 \sim 70\%$. 在 $E_f - E_i = 0$ 的相同条件下, 当 g_{min} 由 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 降低一个数量级时, W 增大 50% .

3.2 使 pi 和 in 两个势垒区发生不同程度的重叠, 并利用电场迭加原理, 计算出 pin 器件中 i 层或耗尽区中的电场分布 $\varepsilon(x)$ 及相应的极小值 ε_{min} , 再根据 $\delta_{pmin} = \mu_p \tau_p \varepsilon_{min} \geq W$ 全收集条件, 求出满足全收集条件的最大 i 层厚度, 即最佳 i 层厚度 X_c , 发现在 a-Si:H pin 器件中, 当 $E_f - E_i$ 由 0.27eV 降为零时, X_c 由 $0.7\mu\text{m}$ 增大到 $1.44\mu\text{m}$, 即增长一倍; 在 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H pin 中, 当 $E_f - E_i$ 由 0.21eV 降为零时, X_c 由 $0.32\mu\text{m}$ 增大到 $0.90\mu\text{m}$, 增长二倍左右. 在 $E_f - E_i = 0$ 的相同条件下, g_{min} 由 $10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 降为 $10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 时, X_c 由 $0.90\mu\text{m}$ 增大到 $1.44\mu\text{m}$, 即增长 60% .

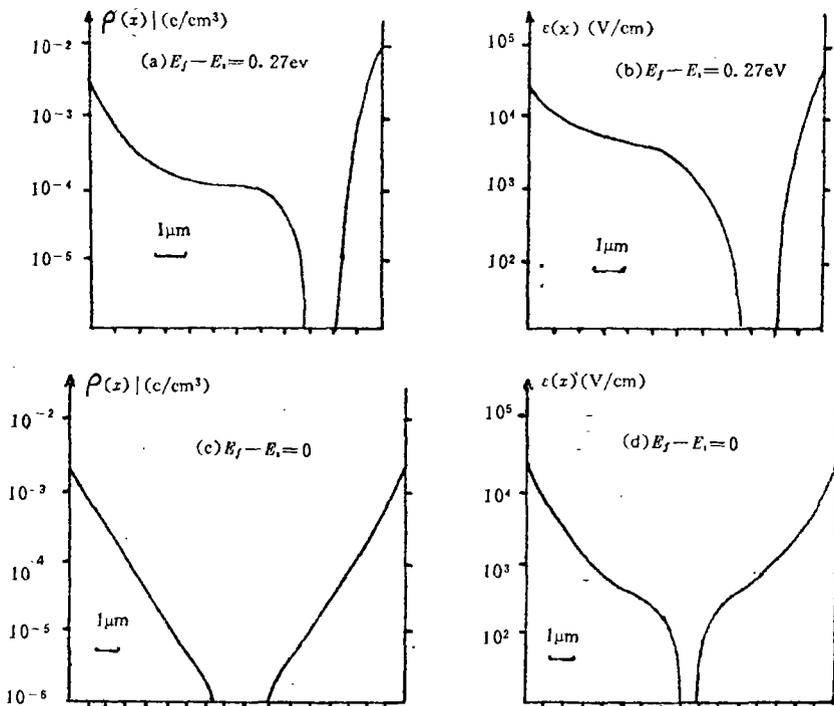


图2 $E_g = 1.9\text{eV}$ 和 $g_{min} = 10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 a-Si:H 的 pi 和 in 分立的 $\rho(x)$, $\varepsilon(x)$ 的分布
 Fig. 2 Distribution of $\rho(x)$, $\varepsilon(x)$ in pi and in of a-Si:H solar cells ($E_g = 1.9\text{eV}$, $g_{min} = 10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)

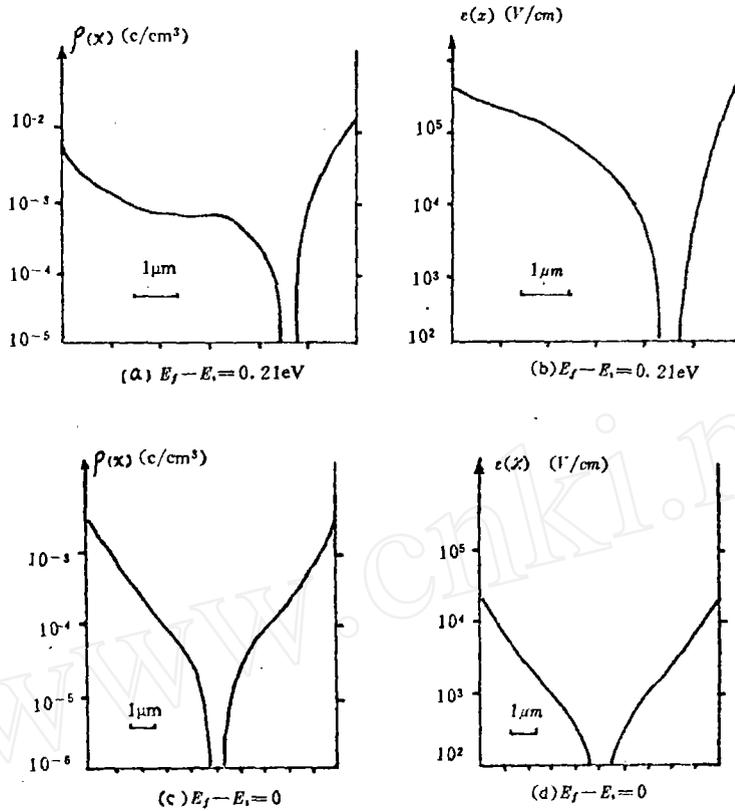


图3 $E_g=1.5\text{eV}$ 和 $g_{\text{min}}=10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:F:H}$ 的 pi 和 in 分立的 $\rho(x), \epsilon(x)$ 的分布
 Fig.3 Distribution of $\rho(x), \epsilon(x)$ in pi and in of $\text{a-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:F:H}$ solar cells ($E_g=1.5\text{eV}, g_{\text{min}}=10^{18}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)

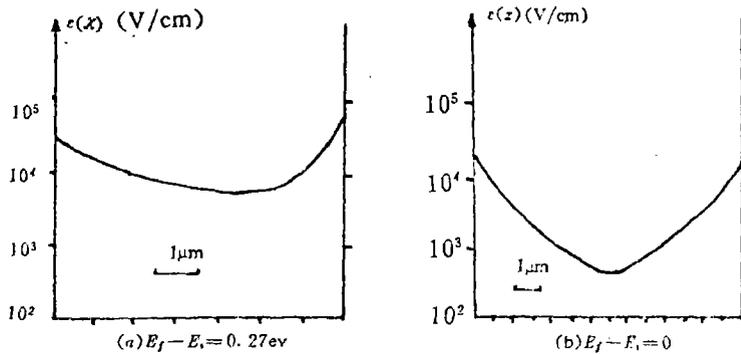


图4 $E_g=1.9\text{eV}$ 和 $g_{\text{min}}=10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 a-Si:H 的 pi 太阳电
 Fig.4 Distribution of i-layer electric field $\epsilon(x)$ in a-Si:H PIN solar cells ($E_g=1.9\text{eV}, g_{\text{min}}=10^{15}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)

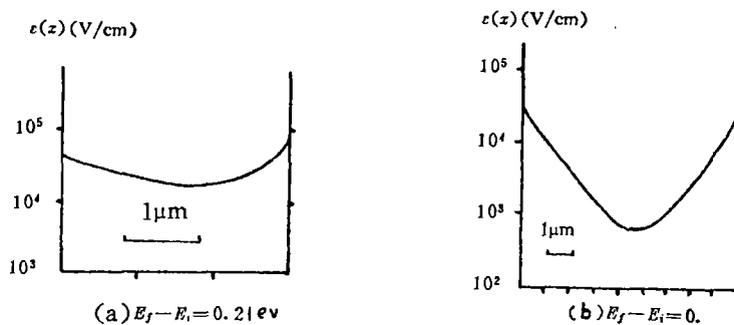


图 5 $E_f=1.5\text{eV}$ 和 $g_{\text{min}}=10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ 的 a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H 的 pi 太阳能电池是 i 层的电场分布

Fig. 5 Distribution of i-layer electric field $\epsilon(z)$ in a-Si_{1-x}:Ge_x:F:H Pin solar cells ($E_f=1.5\text{eV}$, $g_{\text{min}}=10^{16}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)

参 考 文 献

[1]Shur M,Czubatyj W, Madan A Journal of Non-crystalline solids 1980, 35836, 731~736
 [2]Li Godong, Huang Wende, Lin Jirong Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Intramongolicae, 1988, 19(2): 1~300
 [3]Spear W E. The development of amorphous silicon solar cells. 3rd E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1980 : 302
 [4]Pereyra I, Adrade A M, Sanemaatsu M S. 6th E. C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1985 : 717
 [5]Dalal V L. Realistic design of monolithic, multiple junction amorphous solar cells. 17th IEEE PVSC 1984 : 86
 [6]Nakamura G, Sato K, Yokimoto Y. High performance tandem type amorphous solar cells. 16th PVSC 1982 : 1331
 [7]Spear W E. Advances in Physics, 1977, 26(6) : 811~845
 [8]Slobodin D, Kolodzey j, Aljishi S, Okada Y, Chu V, Shen D S, Schwarz R, Wagner S. 18th IEEE PVSC 1985 : 1505
 [9]Ichimura T, Hama T, Ihara T, Ohsawa M, Sakai H, Uchida Y. Relationship between electrical and structural properties of a-Si : Ge : H films. 18th PVSC 1985 : 1495
 [10]Bauer G H, Bilger G, Eicke A, Monring H D, Nebel C E, Pausche S M, Schubert M. B. p-layer doping by plasma assisted boron diffusion for a-Si : H solar cells. 18th PVSC 1985 : 920

The Design and Calculation about the Depleted Region Width and Internal Electric Field Distribution and Optimum i-layer of a-Si PIN Solar Cells

Li Xuhua Chang Shengwu Huang Wende

(Department of Physics)

Using the self-consistent method and numerical integration, the electric charge density $\rho(x)$, and electric field $\epsilon(x)$ and depleted width W of pi and in of a-Si pin solar cells has been calculated respectively. Then based on the superposition principle of electric field intensity, electric field intensity distribution $\epsilon(x)$ of the depleted region is calculated. On the basis of these results, the optimum i-layer width is determined under the condition of full collection. It is shown that as Fermi energy E_f closes to E_i and g_{min} decreases, W and X_d are increased, drastically.

Key words Amorphous silicon; Internal electric field; Depleted region width; Optimum i-layer width