07 Электролюминесцентные исследования эффективности кремниевых гетероструктурных солнечных элементов

© В.Н. Вербицкий¹, И.Е. Панайотти¹, С.Е. Никитин¹, А.В. Бобыль¹, Г.Г. Шелопин², Д.А. Андроников², А.С. Абрамов², А.В. Саченко¹, Е.И. Теруков^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург² НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Санкт-ПетербургE-mail: vnverbitskiy@mail.ru

Поступило в Редакцию 16 сентября 2016 г.

Впервые обнаружено сильное изменение интенсивности электролюминесценции (более чем на порядок) в высококачественных гетеропереходных солнечных элементах на основе монокристаллического кремния при изменении их эффективности от 18 до 20.5%. Причинами эффекта являются резкое изменение концентрации центров рекомбинации на поверхности пластин монокристаллического кремния в процессе их пирамидального текстурирования, а также увеличение последовательного сопротивления. Обнаруженный эффект может быть использован для количественной высокочувствительной характеризации текстурирования — принципиально важного этапа изготовления высокоэффективных кремниевых солнечных элементов.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.17.44940.16479

Исследования, направленные на совершенствование технологических процессов производства кремниевых гетеропереходных солнечных элементов — HIT (heterojunction with intrinsic thin-layer solar cells)-

3

элементов, активно ведутся в отечественных и зарубежных научных центрах. Одним из перспективных методов контроля качества полупроводниковых структур является регистрация уровня электролюминесценции фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) [1]. Целью настоящей работы является исследование связи между интенсивностью электролюминесценции и эффективностью HIT-элементов.

Для решения поставленной задачи была изготовлена опытная партия образцов НІТ-элементов, сформированных на монокристаллических кремниевых пластинах *n*-типа с кристаллографической ориентацией (100), размером $156 \times 156 \,\mathrm{mm}$ и толщиной $180 \,\mu\mathrm{m}$. При этом использовались кремниевые пластины, вырезанные из одной и той же части слитка монокристаллического кремния (c-Si), выращенного методом Чохральского (Cz). Все образцы изготавливались в одинаковых технологических условиях, за исключением этапа химической обработки пластин, в течение которого текстурирующий раствор не менялся на протяжении нескольких циклов. Химическая обработка пластин заключалась в последовательном прохождении кассеты с 24 пластинами через ванны с химическими растворами и включала следующие основные стадии: очистку поверхности от загрязнений; текстурирование в щелочном растворе КОН с добавлением поверхностно-активной добавки (изопропилового спирта) — формирование пирамидальной морфологии; финишную очистку. Стадии химической обработки более подробно рассмотрены в работах [2,3]. Последующие этапы формирования НІТ-структуры заключались в нанесении слоев аморфного кремния методом газофазного осаждения (PECVD), напылении прозрачных проводящих электродов (оксид индия-олова) и формировании контактной сетки. Более подробно основные технологические этапы изготовления НІТ ФЭП рассмотрены в работах [4,5]. Полупроводниковая структура изготовленных НІТ-элементов изображена на рис. 1, а. Монокристаллическая подложка *с*-Si имеет следующие параметры: концентрация доноров $N_d \approx 10^{15} \,\mathrm{cm}^{-3}$, толщина $d \approx 170 \,\mu\mathrm{m}$ (среднее значение после химической обработки), объемное время жизни носителей заряда $\tau \approx 1.5 \,\mathrm{ms.}$ Площадь ФЭП равна 239 cm².

Поскольку процесс текстурирования проходил в одном и том же химическом растворе объемом 101, в нем постепенно (от цикла к циклу) накапливались продукты взаимодействия с кремнием. Взаимодействие кремния и текстурирующего раствора описывается химической



Рис. 1. Схематическое изображение НІТ-элемента (*a*) и распределения эффективностей изготовленных образцов (цифрами отмечена очередность текстурирования) (*b*).

Параметры образцов

Образец	EL, a.u.	Напряжение холостого хода, V	Ток короткого замыкания, А	Мощность, W	Эффективность НІТ-элемента, %
A	126.94	0.729	8.70	4.84	20.24
B	11.28	0.690	8.60	4.27	17.85

Примечание: EL — электролюминесценция, определенная как средневзвешенный уровень яркости пикселей изображения (photoshop), который получается путем умножения каждого уровня яркости на число пикселей данного уровня, а затем делится на общее число уровней яркости.

реакцией с образованием силиката калия

$$\mathrm{Si} + 2\mathrm{KOH} + \mathrm{H}_2\mathrm{O} = \mathrm{K}_2\mathrm{SiO}_3 + 2\mathrm{H}_2\uparrow$$
.

Процесс протекает при температуре $70-80^{\circ}$ С, когда происходит интенсивный гидролиз силиката калия с образованием геля оксида кремния. При больших концентрациях силиката калия оксидная пленка (SiO₂), образующаяся в результате гидролиза, затрудняет транспорт реагентов к поверхности кремния, что приводит к заметному разбросу скоростей травления на различных микроучастках поверхности кремния. Таким образом, на гранях формирующихся пирамид возрастает вероятность возникновения многочисленных дефектов и ступенек, которые играют роль рекомбинационных центров [6] и негативно сказываются на итоговой эффективности ФЭП. На рис. 1, *b* приведены график распределения эффективностей НІТ-элементов и очередность их текстурирования в зависимости от количества растворенного кремния. Символы *A* и *B* на этом рисунке соответствуют образцам на рис. 2 и в таблице.

Измерения характеристик образцов ФЭП проводились на комплексе cetisPV-Celltest3 (HALM, Германия) с приставкой cetisPV-cell-EL-Lab (картирование электролюминесценции), оборудованной ССD камерой 1.4 мегапикселя и световыми фильтрами, отсекающими длины волн меньше 880 nm. В результате эксперимента была изучена электролюминесценция более ста солнечных элементов с различными КПД. Все измерения проводились в одинаковых условиях: ток 9 A, напряжение 2 V, экспозиция 40 ms. На рис. 2 и в таблице приведены примеры



Рис. 2. Снимки образцов с относительно сильной (A) и слабой (B) интенсивностью электролюминесценции.

снимков и параметры образцов с относительно сильной и слабой интенсивностью электролюминесценции (гистограммы яркости и значения интенсивностей получены при обработке карт электролюминесценции в программе photoshop). Экспериментально обнаружено, что снижение эффективности HIT-элементов на два процента приводит к падению яркости свечения электролюминесценции более чем на порядок рис. 3, *а* (точки).



Рис. 3. Экспериментальная и расчетная зависимости интенсивности электролюминесценции от эффективности НІТ-элементов (a) и расчетная зависимость эффективности НІТ-элементов от суммарной скорости поверхностной рекомбинации (b).

Особенности полупроводниковой структуры НІТ-элементов таковы, что концентрации избыточных носителей заряда Δp на границах подложки примерно одинаковы, а их диффузионные длины L_{diff} всегда настолько велики, что $L_{diff} \gg d$. Следовательно, $\Delta p \approx$ const во всех сечениях токового канала, и диффузионные токи в подложке практически отсутствуют. Оценки, проведенные в работе [7], свидетельствуют о том, что, хотя в условиях максимальной мощности уровни инжекции в НІТ-элементах невысоки: $\Delta p \leq N_d$, падения напряжения на подложке не превышают сотых долей вольта. Поэтому дрейфовым механизмом переноса заряда также можно пренебречь. Тогда полная плотность тока J фактически определяется суммарными рекомбинационными потерями R_{total} в объеме подложки и на ее поверхностях

$$J \cong J_{rec} \text{ const},\tag{1}$$

где

$$J_{rec} = J_{rec}^{lum} + J_{rec}^{nonlum} = q \left[\frac{d}{\tau} + S \right] \Delta p \sim R_{total}$$
(2)

— сумма токов излучательной и безызлучательной рекомбинаций [8], S — суммарная скорость поверхностной рекомбинации. Ток излучательной рекомбинации обусловлен J_{rec}^{lum} межзонными переходами в объеме подложки. Интенсивность электролюминесценции I прямо пропорциональна скорости излучательной рекомбинации R_{lum} и вызванному ею рекомбинационному току

$$I \sim R_{lum} \sim J_{rec}^{lum}.$$
 (3)

Поскольку время жизни носителей заряда велико (более 1 ms), концентрация глубоких рекомбинационных центров достаточно мала. Поэтому можно предположить, что безызлучательная рекомбинация в данном случае происходит в основном через уровни на поверхностях подложки и определяется суммарной скоростью поверхностной рекомбинации *S*.

Измерения интенсивности электролюминесценции проводились при одинаковой для всех образцов плотности тока, равной $J = 37.65 \text{ A/cm}^2$, которая поддерживалась постоянной. Процессы безызлучательной рекомбинации через поверхностные дефекты конкурируют с излучательной объемной рекомбинацией при постоянной сумме их скоростей. Чем выше скорость безызлучательной поверхностной рекомбинации, тем ниже квантовый выход излучательной объемной рекомбинации, и

наоборот. Поскольку подложки всех ФЭП были вырезаны из одного кристалла кремния, величина τ для них одинакова. Очевидно, что образцы различаются качеством поверхностей, т. е. имеют разные *S*. Так, при указанных выше параметрах τ и *d* и при S = 1 cm/s имеем $\tau \gg S$. А при S = 100 cm/s излучательная рекомбинация будет подавлена и J_{rec}^{lum} упадет примерно на порядок. В зависимости от качества поверхности образца меняется соответствующим образом и концентрация избыточных неравновесных носителей заряда Δp .

Влияние скорости поверхностной рекомбинации на эффективность НІТ-элементов подробно изучено в работе [7]. На основе предложенной в [8,9] теоретической модели была рассчитана зависимость эффективности ФЭП от суммарной скорости поверхностной рекомбинации в условиях AM1.5 с учетом последовательного сопротивления на единицу площади $R_S = 0.8\Omega \cdot \text{cm}^2$ (рис. 3, *b*).

Учитывая связь между рекомбинационными процессами в объеме подложки и на ее поверхностях (1), (2), можно найти соответствия между S и $I \sim J_{rec}^{lum}$ и построить зависимость I от эффективности (рис. 3, *a*).

Наблюдается качественное и количественное согласие между экспериментальными данными и расчетными результатами при $R_S =$ = 0.8 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Небольшие расхождения могут быть вызваны тем, что теоретическая модель не учитывает разброса параметров, связанного с несовершенством технологических процессов, таких как осаждение слоев аморфного кремния, нанесение прозрачного проводящего электрода (оксида индия-олова) и формирование контактной сетки, а также связаны с имеющимися царапинами, микротрещинами и другими дефектами на пластинах. В частности, качество соединений *p-a-Si/i-a-*Si/*n-c-*Si и *n-a-Si/i-a-Si/n-c-*Si может существенно влиять на свойства сформированных гетеропереходов. Снижение их инжектирующей способности ведет к уменьшению концентрации избыточных носителей заряда Δp , а следовательно, и проводимости в подложке, что является причиной роста последовательного сопротивления. Зависимость снижения эффективности при увеличении R_S изучена в [8].

Полученные результаты показывают, что оценка уровня яркости свечения НІТ-элементов при электролюминесценции может служить показателем качества их полупроводниковых структур, в частности поверхности текстурированной подложки и гетеропереходов.

Теруков Е.И. выражает благодарность РФФИ (грант № 16-29-06423) за финансовую поддержку работы.

Список литературы

- Форш П.А., Жигунов Д.М., Бобыль А.В. и др. // Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Х Междунар. конф. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2016. С. 209–210.
- [2] Chu A.K., Wang J.S., Tsai Z.Y., Lee C.K. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2009.
 V. 93. P. 1276–1280.
- [3] Zubel I., Granek F., Rola K., Banaszczyk K. // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 9067–9072.
- [4] Goodrich A., Hacke P. et al. // Solar Energy Mater. Solar Cells. 2013. V. 114. P. 110–135.
- [5] Sachenko A.V., Kryuchenko Yu.V. et al. // J. Appl. Phys. 2016. V. 119. P. 225702.
- [6] Игумнов В.Н. // Физические основы микроэлектроники. М.-Берлин: Директ-Медиа, 2015. С. 245–248.
- [7] Саченко А.В., Крюченко Ю.В. и др. // ФТП. 2016. Т. 50. В. 2. С. 259-263.
- [8] Саченко А.В., Шкребтий А.И. и др. // ФТП. 2015. Т. 49. В. 2. С. 271-277.
- [9] Саченко А.В., Крюченко Ю.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 49. В 10. С. 42-49.