

Исследование глубоких энергетических уровней в солнечном элементе типа НТТ

© С.П. Вихров¹, Н.В. Вишняков¹, В.В. Гудзев¹, А.В. Ермачихин¹, Д.В. Жилина², В.Г. Литвинов^{1,¶}, А.Д. Маслов¹, В.Г. Мишустин¹, Е.И. Теруков^{2,3}, А.С. Титов^{2,3,¶}

¹ Рязанский государственный радиотехнический университет, 390005 Рязань, Россия

² НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике, 194064 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: vglit@yandex.ru, titovoz@gmail.com

(Получена 8 июня 2017 г. Принята к печати 19 июня 2017 г.)

Представлены результаты исследования солнечного элемента типа НТТ Ag/ITO/*a*-Si:H(*p*)/*a*-Si:H(*i*)/*c*-Si(*n*)/*a*-Si:H(*i*)/*a*-Si:H(*n*⁺)/ITO/Ag методами вольт-фарадных характеристик и токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней. Исследованы температурная зависимость вольт-фарадных характеристик НТТ-структуры и параметры глубоких энергетических уровней. Результаты комплексных исследований перечисленными методами были использованы для определения особенностей зонной диаграммы реальной НТТ-структуры.

DOI: 10.21883/FTP.2018.07.46053.8666

1. Введение

Солнечные элементы (СЭ) на основе структуры типа НТТ (heterojunction with intrinsic thin layer) с использованием гетероперехода аморфного гидрогенизированного и монокристаллического кремния, *a*-Si:H/*c*-Si, представляют большой интерес для теоретического и практического изучения. Их актуальность обусловлена низкой себестоимостью, невысокими температурами технологических процессов во время их получения, высоким значением эффективности фотоэлектрического преобразования и при этом высокой стабильностью характеристик [1,2]. Структуры на основе гетероперехода *a*-Si:H/*c*-Si часто используются в качестве модельных, так как эта гетеропара достаточно хорошо изучена. Однако существует проблема понимания и контроля процессов рекомбинации носителей заряда на границах раздела слоев. На границах раздела слоев и в самих слоях аморфного кремния присутствуют энергетические состояния, которые могут проявлять себя подобно дефектам, образующим глубокие энергетические уровни (ГУ) в запрещенной зоне в кристаллическом полупроводнике. ГУ являются центрами рекомбинации для свободных носителей заряда и поэтому сильно влияют на коэффициент полезного действия прибора. Вследствие этого возникают трудности при моделировании параметров солнечных элементов. Введение в структуру тонкого буферного слоя на основе собственного аморфного кремния *a*-Si:H(*i*) между слоями легированного *a*-Si:H и кристаллической подложкой позволяет уменьшить плотность состояний на интерфейсах и снизить потери фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию.

Исследование электрических свойств гетеропереходов *a*-Si:H/*c*-Si достаточно успешно осуществляется методами спектроскопии адмиттанса, компьютерного моделирования, как описано в работе [3]. Однако между результатами компьютерного моделирования и результатами эксперимента наблюдается ряд противоречий. Моделирование характеристик чаще всего связано с подгонкой величин таких параметров реальной структуры, как плотность энергетических состояний, величин разрывов разрешенных энергетических зон, заложенных в ограниченную идеализированную физическую модель исследуемого объекта. Поэтому комплексное изучение НТТ-структуры необходимо для исследования электрических свойств, параметров ГУ, величин разрывов зон, уточнения параметров зонной диаграммы реальной структуры, что особенно необходимо при оптимизации конструкции СЭ для достижения целевых параметров и характеристик.

2. Тестовые образцы и методика эксперимента

В качестве объектов исследования для определения параметров глубоких центров и уточнения зонной диаграммы была выбрана НТТ-структура Ag/ITO/*a*-Si:H(*p*)/*a*-Si:H(*i*)/*c*-Si(*n*)/*a*-Si:H(*i*)/*a*-Si:H(*n*⁺)/ITO/Ag, схематически изображенная на рис. 1. Толщина фотоактивного слоя кристаллического кремния составляла 180 мкм, слои *a*-Si:H(*p*) и *a*-Si:H(*n*) имели толщину 10 нм каждый, буферные слои *a*-Si:H(*i*) толщиной 3 нм формировались между подложкой *c*-Si(*n*) и слоями *a*-Si:H(*p*), *a*-Si:H(*n*). Сверху и снизу структуры поверх слоев легированного аморфного гидрогенизированного кремния

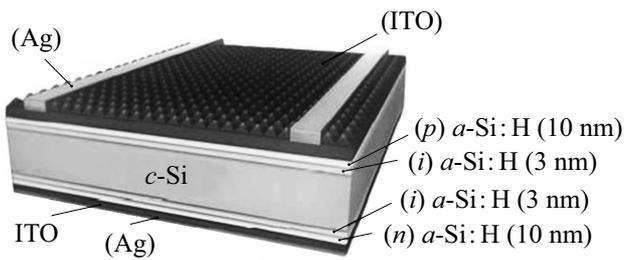


Рис. 1. Структура солнечного элемента НИТ.

нанесены тонкие слои ИТО (indium–tin oxide) толщиной 120 нм и сформированы омические серебряные контакты для проведения электрических измерений.

НИТ-структура выращена в НИЦ „Тонкопленочные технологии в энергетике“ Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (Санкт-Петербург, Россия). Электрофизические измерения проведены в Региональном центре зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета (Рязань, Россия).

Выращенные структуры были изучены методами токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (I-DLTS) [4,5] и методом вольт-фарадных характеристик ($C-V$ -характеристик). Измерительный комплекс был адаптирован для изучения диодных структур солнечных элементов с относительно большой площадью барьерных контактов и большой величиной электрической барьерной емкости [6].

$C-V$ -характеристики были измерены в температурном диапазоне 150–320 К для ряда фиксированных частот в диапазоне 100 Гц–10 кГц с использованием LCR-метра Agilent E4980A. Измерительная ячейка выполнена на базе гелиевого криостата замкнутого типа Janis CCS400/204N.

3. Результаты эксперимента и обсуждение

Для построения зонной диаграммы (рис. 2) $p-i-n$ -фрагмента НИТ-структуры была использована модель Андерсона. Положение уровня Ферми E_F относительно дна зоны проводимости E_c в слое монокристаллического кремния $c-Si(n)$ было рассчитано на основе определенной из $C-V$ -характеристик величины концентрации свободных электронов.

$C-V$ -характеристики были получены при напряжениях постоянного смещения V от -2 до 1 В с шагом 20 мВ, при амплитуде напряжения тестового измерительного сигнала 30 мВ. На рис. 3 показаны измеренные $C-V$ -характеристики в координатах $1/C^2 = f(V)$ при положительном смещении. Следует отметить, что линейная часть зависимостей простирается вплоть до обратного напряжения -2 В (на рис. 3 не показано).

Таблица 1. Величина концентрации свободных носителей заряда, определенная из $C-V$ -измерений

Частота измерительного сигнала	Концентрация, 10^{15} см^{-3}			
	150 К	200 К	250 К	300, К
100 Гц	2.5	2.3	2.5	8.2
10 кГц	2.2	2.1	2.2	2.5

При прямом напряжении смещения > 0.4 В начинается инжекция свободных носителей заряда, что приводит к резкому росту электрической емкости за счет добавления диффузионной составляющей емкости. Концентрация свободных носителей на границе области пространственного заряда в слое $c-Si(n)$ была оценена по наклону линейной части $C-V$ -характеристик (рис. 3) с использованием известного приближения обедненного слоя для резкого перехода [7].

При низких температурах концентрация свободных носителей заряда, полученная из вольт-фарадных измерений, практически не зависит от частоты тестового сигнала (табл. 1). Свободными носителями заряда являются в данном случае свободные электроны в $c-Si(n)$. При температуре 300 К и низких частотах наклон $C-V$ -характеристики уменьшается и определяемая по углу этого наклона концентрация свободных носителей заряда в 3.3 раза больше, чем на высоких частотах. В диапазоне частот от 10 кГц до 1 МГц измеренные $C-V$ -характеристики практически не отличались друг от друга. Электрическая емкость НИТ-структуры определяется зарядом локализованных энергетических состояний вблизи уровня Ферми в обедненной области слоев $a-Si:H(i)$, $a-Si:H(p)$ и на границе раздела $a-Si:H(i)/c-Si(n)$. По мере роста температуры увеличивается скорость эмиссии носителей заряда с состояний в

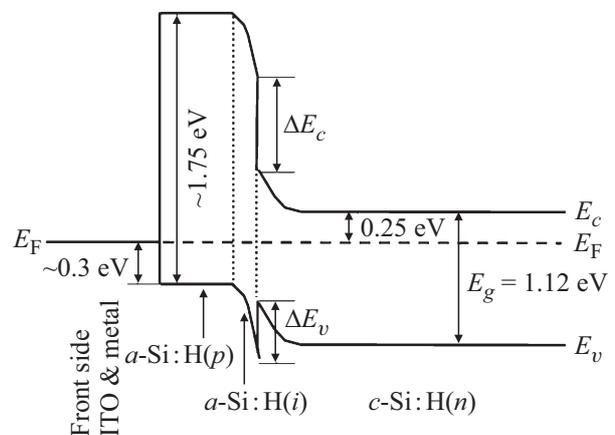


Рис. 2. Фрагмент зонной диаграммы НИТ-структуры. E_g — ширина запрещенной зоны, ΔE_c , ΔE_v — разрывы зон проводимости и валентной на гетерогранице.

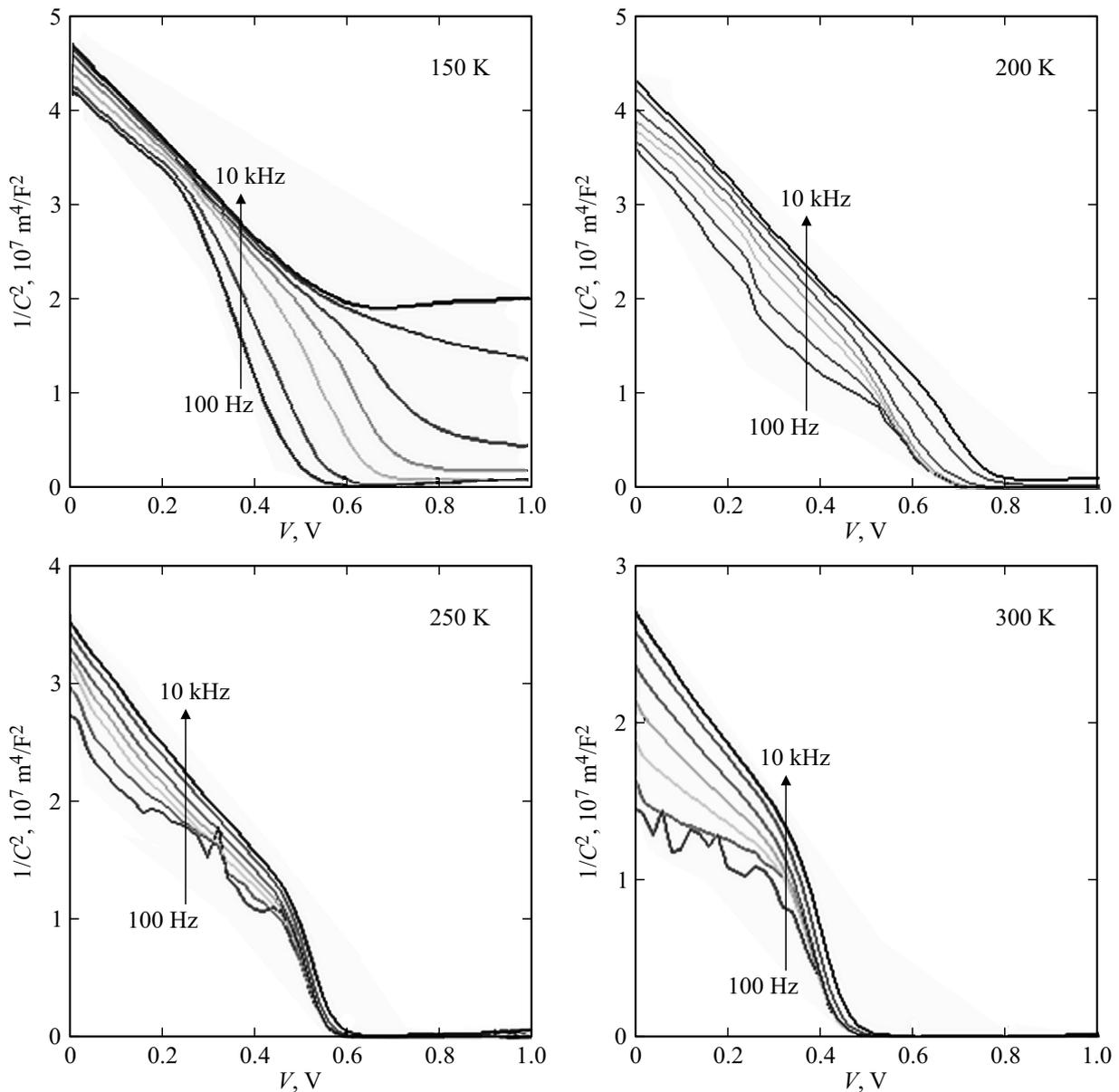


Рис. 3. C - V -характеристики НІТ-структуры при разных температурах, измеренные на частотах 100, 200, 500 Гц, 1, 2, 5, 10 кГц.

a -Si:H. В случае, когда скорость эмиссии сопоставима с частотой изменения внешнего электрического поля, заряд локализованных состояний вносит вклад в барьерную емкость структуры.

На рис. 4 представлены зависимости емкости от температуры, $C(T)$, измеренные при разных частотах. Наличие ступени на характеристиках $C(T)$, измеренных в диапазоне частот от 100 Гц до 1 кГц в области температур 250–300 К, связано с вкладом локализованных состояний вблизи уровня Ферми в эмиттере a -Si:H(p) [8]. По температурному положению ступени можно определить энергетический промежуток между положением потолка валентной зоны E_v и уровнем Ферми E_F в слое a -Si:H(p). Наблюдаемые ступени характеризуются незначительным и протяженным на-

клоном, поэтому результат расчета указанной энергетической характеристики будет ненадежным. По этой причине НІТ-структура также была исследована методом I-DLTS.

I-DLTS-спектры были измерены при амплитуде заполняющего импульса напряжения $U_f = 0$ В и амплитуде импульса опустошения $U_r = -1$ В. Длительность заполняющего импульса составляла 1 мс. На рис. 5 показаны полученные I-DLTS-спектры НІТ-структуры. В каждом спектре наблюдается по три пика. Величины энергии активации были получены по углу наклона прямых Аррениуса согласно классическим представлениям о температурной зависимости скорости эмиссии носителей заряда с ГУ [4,5]. I-DLTS-спектры измерены при значениях времени релаксации τ в диапазоне от 46 мкс

Таблица 2. Параметры ГУ, полученные из I-DLTS-спектров

ГУ	E1	E2	E3
Энергия активации ΔE_t , эВ	0.07 ± 0.02	0.36 ± 0.02	0.72 ± 0.03
Слоевая концентрация $N_t d$, см^{-2}	$1.7 \cdot 10^{10}$	$1.4 \cdot 10^{10}$	$3.9 \cdot 10^{10}$

до 141 мкс. В табл. 2 приведены параметры обнаруженных ГУ. Все три ГУ имеют относительно высокие величины формально рассчитываемой концентрации в предположении о равномерном распределении глубоких центров, сопоставимые с концентрацией свободных электронов в $c\text{-Si}(n)$. Мы полагаем, что обнаруженные пики в спектрах связаны с процессами эмиссии носителей заряда в слоях $a\text{-Si:H}(i)$ и $a\text{-Si:H}(p)$. ГУ E1 с наименьшей энергией активации 0.07 эВ обнаружен в области низких температур. Амплитуда пика E1 не зависела от постоянной времени релаксации. Однако природа уровня E1 требует дальнейшего изучения и до конца не ясна.

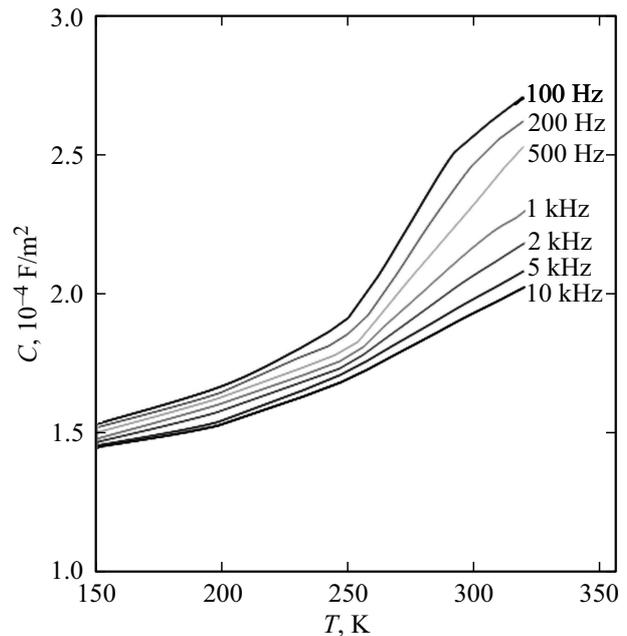
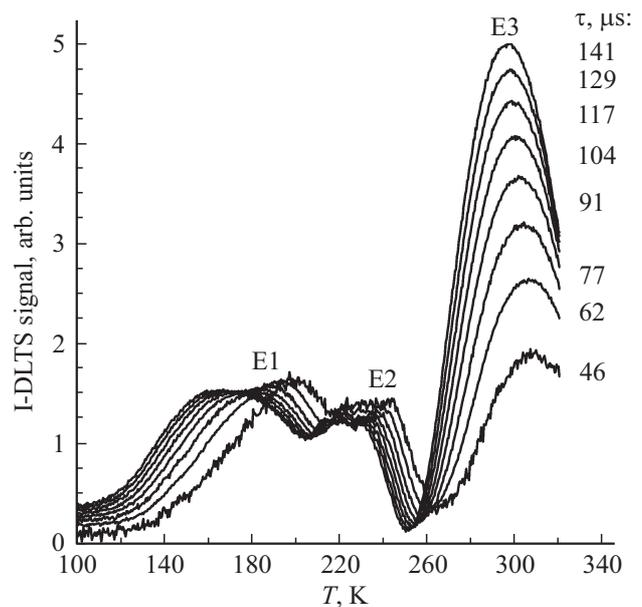
Пик E2 может быть связан с процессом эмиссии дырок с локализованных состояний в запрещенной зоне вблизи уровня Ферми в обедненной области слоя $a\text{-Si:H}(p)$. В работе [3] из $C-V$ -измерений было обнаружено, что при температурах вблизи 200 К и выше происходит термическая активация проводимости в $a\text{-Si:H}$. Соответственно пик E2 был обнаружен в диапазоне температур 200–250 К. Процесс эмиссии дырок с локализованных состояний вблизи уровня Ферми соответствует активации транспорта в слое $a\text{-Si:H}(p)$.

ГУ E3 с энергией активации $\Delta E_t = 0.72$ эВ соответствует пик в спектре с наибольшей амплитудой. Амплитуда пика E3 не изменялась при изменении амплитуды импульса напряжения опустошения от -0.5 до -3 В. Это говорит о том, что глубокие центры, или состояния, соответствующие пику E3, распределены неравномерно и локализованы вблизи границы раздела $a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)$. Поскольку было обнаружено неравномерное распределение концентрации ГУ, то по этой причине рассчитывалась слоевая концентрация $N_t d$ (N_t — концентрация глубоких центров, участвующих в перезарядке носителями заряда, d — ширина области пространственного заряда, в которой происходит эмиссия носителей заряда с ГУ).

Амплитуда пика E3 сильно зависит от величины времени релаксации. Из рис. 5 видно, как амплитуда пика E3 уменьшилась в 2.5 раза при изменении времени релаксации от 141 до 46 мкс. Это может быть связано с перезарядкой энергетических состояний на границе раздела гетероперехода $a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)$ и локализованных состояний вблизи уровня Ферми в тонком слое собственного $a\text{-Si:H}$ (рис. 2). Положение уровня Ферми практически не меняется при приложении обратного

напряжения, так как его положение зафиксировано энергетическими состояниями. При приложении обратного напряжения к НИТ-структуре квазиуровень Ферми в $c\text{-Si}(n)$ смещается ниже его положения в $a\text{-Si:H}$, что приводит к эмиссии электронов в зону проводимости.

Таким образом, энергетический зазор между уровнем Ферми и потолком валентной зоны в $a\text{-Si:H}(p)$ составляет 0.36 эВ. Разница между уровнями Ферми на границе раздела $a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)$ и зоной проводимости вблизи

**Рис. 4.** Температурные зависимости емкости НИТ-структуры при смещении 0 В и разных частотах.**Рис. 5.** I-DLTS-спектры НИТ-структуры, полученные с использованием весовой функции „lock-in“ для разных величин постоянной времени релаксации τ .

границы раздела со слоем $c\text{-Si}(n)$ равна 0.72 эВ при комнатной температуре.

4. Заключение

Представлены результаты комплексного исследования барьерной HIT-структуры $\text{Ag/ITO}/a\text{-Si:H}(p)/a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)/a\text{-Si:H}(i)/a\text{-Si:H}(n^+)/\text{ITO/Ag}$ методом $C-V$ -характеристик при разных температурах и частотах, а также методом I-DLTS. По результатам исследования уточнены параметры зонной диаграммы реальной HIT-структуры. Уточнены положения уровней Ферми в слое $a\text{-Si:H}(p)$ и на границе раздела $a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университета.

Список литературы

- [1] K. Wakisaka, M. Taguchi, T. Sawada, M. Tanaka, T. Matsuyama, T. Matsuoka, S. Tsuda, S. Nakano, Y. Kishi, Y. Kuwano. *Proc. 22nd Photovoltaic Specialists Conf.* (Las Vegas, 1991) p. 887.
- [2] H. Sakata, Y. Tsunomura, H. Inoue, S. Taira, T. Baba, H. Kanno, T. Kinoshita, M. Taguchi, E. Maruyama. *R&D progress of next-generation very thin HIT solar cells. 25th Eur. Photovoltaic Solar Energy Conf. Exh.* (Valencia, 2010) p. 1102.
- [3] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, A. Froitzheim, W. Fuhs, E.I. Terukov. *Thin Sol. Films*, **451–452**, 345 (2004).
- [4] D.V. Lang. *J. Appl. Phys.*, **45**, 3023 (1974).
- [5] J.A. Borsuk, R.M. Swanson. *IEEE Trans. Electron Dev.*, **ED-27**, 2217 (1980).
- [6] V.G. Litvinov, N.V. Vishnyakov, V.V. Gudzev, V.G. Mishustin, S.M. Karabanov, S.P. Vikhrov, A.S. Karabanov. *Power Electronics and Renewable Energy Conversion USB, Proc. IEEE Intern. Conf. Industrial Technology* (2015).
- [7] S.M. Sze, Kwok K. Ng. *Physics of semiconductor devices* (John Wiley&Sons, N.Y., 2006).
- [8] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, E.I. Terukov. *Semiconductors*, **39**, 904 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Investigation of deep levels in solar cell structure based on HIT

S.P. Vikhrov¹, N.V. Vishnyakov¹, V.V. Gudzev¹, A.V. Ermachikhin¹, D.V. Shilina², V.G. Litvinov¹, A.D. Maslov¹, V.G. Mishustin¹, E.I. Terukov^{2,3}, A.S. Titov^{2,3}

¹ Ryazan State Radio Engineering University, 390005 Ryazan, Russia

² Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia.

³ R&D Center of Thin Film Technologies in Energetics under Ioffe Institute LLC, 194064 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of investigation of deep energy levels in barrier structures based on the HIT structure $\text{Ag/ITO}/a\text{-Si:H}(p)/a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)/a\text{-Si:H}(i)/a\text{-Si:H}(n^+)/\text{ITO/Ag}$, designed to create the solar cells, are presented. The temperature dependences of the voltage-capacitance characteristics of HIT structures and the parameters of deep energy levels are studied. According to the research the model of energy band diagram of a HIT structure $\text{Ag/ITO}/s\text{-Si:H}(p)/a\text{-Si:H}(i)/c\text{-Si}(n)/a\text{-Si:H}(i)/a\text{-Si:H}(n^+)/\text{ITO/Ag}$ is developed.