

06.5;07

Сквозное концентрационное профилирование гетероструктурных солнечных элементов

© Г.Е. Яковлев¹, И.А. Няпшаев^{2,3}, И.С. Шахрай², Д.А. Андроников², В.И. Зубков¹, Е.И. Теруков¹⁻³¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия² ООО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике», Санкт-Петербург, Россия³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gejakovlev@etu.ru

Поступило в Редакцию 17 мая 2019 г.

В окончательной редакции 17 мая 2019 г.

Принято к публикации 31 мая 2019 г.

Методом электрохимического вольт-фарадного профилирования исследованы гетероструктурные солнечные элементы на основе монокристаллического кремния. Проанализированы особенности электрохимического вольт-фарадного профилирования современных многослойных гетероструктурных солнечных элементов. Получены профили распределения концентрации основных носителей заряда по всей толщине образцов, в том числе впервые в слоях проводящего оксида индия-олова.

Ключевые слова: электрохимическое вольт-фарадное профилирование, гетероструктурные солнечные элементы, монокристаллический кремний, аморфный кремний.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48223.17880

Среди возобновляемых источников энергии фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии признано самым перспективным, поскольку на ближайшие тысячелетия солнечная энергия является неисчерпаемым, самым мощным и экологически чистым источником энергии [1,2]. Следует отметить, что с 2000 г. мировой рынок солнечных фотоэлектрических систем растет в среднем на 30% в год [3]. Однако дальнейшее развитие солнечной энергетики требует постоянного совершенствования характеристик фотопреобразовательных устройств, важнейшим параметром которых является эффективность преобразования солнечной энергии — КПД фотопреобразователей [4]. Существуют различные пути повышения КПД солнечных элементов, среди которых наиболее перспективным является использование гетероструктурной технологии [5]. Использование материалов с различной шириной запрещенной зоны в многопереходных солнечных элементах позволяет уменьшить потери на термализацию носителей заряда. Также за счет применения гетеропереходов возможно существенное снижение потерь, связанных с поверхностной рекомбинацией.

Для приборов с гетероструктурами в качестве активных элементов особое значение имеют свойства границ раздела последних, которые зачастую играют определяющую роль в работе таких устройств. Дальнейшее совершенствование характеристик гетероструктурных солнечных элементов невозможно без детального анализа процессов, происходящих на границах раздела гетеропереходов. Помимо этого непрерывно возрастают требования к составу примеси и ее распределению. Процессы, используемые для производства этих структур, носят сложный характер, а результаты сильно зависят от чистоты исходных материалов и технологического

маршрута изготовления слоев. Поэтому неуклонно ужесточаются и требования к методам контроля распределения примеси и основных носителей заряда как на этапе лабораторной разработки структуры, так и на различных стадиях производства полупроводникового прибора.

Метод электрохимического вольт-фарадного (ECV) профилирования позволяет получить информацию как о распределении примеси, так и о концентрации свободных носителей заряда [6]. ECV-метод входит в стандарты Международной ассоциации поставщиков полупроводниковой промышленности SEMI и успешно применяется для исследования различных полупроводниковых гетероструктур. Если измерение ECV-методом в случае однородно легированных полупроводниковых структур хорошо отработано и представляет собой достаточно рутинную задачу, то при проведении измерений для современных многослойных гетероструктур солнечных элементов, в том числе с просветляющими покрытиями оксида индия-олова (ITO), необходимы тщательный подбор параметров травления и выбор рабочей точки измерения.

Цель настоящей работы — впервые провести измерения профилей распределения концентрации основных носителей заряда в резко неоднородно и разнотипно легированных гетероструктурных многослойных солнечных элементах (НЛТ-элементах) по всей глубине с обеих сторон, в том числе сквозь просветляющие покрытия.

Исследовались двусторонние гетероструктуры с тонкими аморфными и микрокристаллическими слоями, используемые в качестве активных элементов современных фотоэлектрических преобразователей на базе монокристаллического кремния. Схематическое изображение структур представлено на рис. 1. Слои $m\text{-Si}$ n -типа проводимости и $\alpha\text{-Si}$ p -типа проводимости, так

Sample N 1	
n^+ -mc-Si	10 nm
i - α -Si	7 nm
n -Si substrate	180 μ m
i - α -Si	7 nm
p^+ -mc-Si	15 nm

Sample N 2	
ITO	60 nm
n^+ -mc-Si	10 nm
i - α -Si	7 nm
n -Si substrate	180 μ m
i - α -Si	10 nm
p^+ -mc-Si	7 nm
ITO	100 nm

Рис. 1. Последовательность слоев исследуемых гетероструктур солнечных элементов.

же как и собственные слои аморфного кремния, наносились методом плазмохимического осаждения при температуре 200°C за счет разложения SH_4 в плазме высокочастотного разряда. Для придания n - и p -типа проводимости слои mc-Si и a -Si легировались атомами

фосфора и бора соответственно. Слои собственного кремния также обеспечивают пассивацию поверхности текстурированной подложки c -Si. Для уменьшения рекомбинационных потерь толщина этих слоев в процессе роста задается как можно меньшей, критической величиной при этом выступает толщина, достаточная для формирования гетероперехода. Образцы отличались друг от друга наличием/отсутствием (рис. 1) на поверхности слоев mc-Si и α -Si прозрачного проводящего оксида индия-олова, играющего роль просветляющего покрытия и проводящего контактного слоя, поскольку латеральная проводимость пленок α -Si довольно низка [7]. Более подробное описание структур дано в нашей предыдущей работе [8]. Образец № 2 фактически является реальной работающей структурой в конфигурации так называемого фронтального эмиттера, когда свет заходит в элемент со стороны p -слоя.

Измерение профилей распределения концентрации основных носителей заряда по глубине исследуемых гетероструктур проводилось на установке электрохимического вольт-фарадного профилирования ECVPro (Nanometrics) [9]. В качестве электролита для создания выпрямляющего контакта нами использовался водный раствор бифторида аммония (NH_4HF_2) в концентрации 0.1–0.2 М с добавлением изопропилового спирта (20% от объема раствора) [10]. Подробное описание методики проведения измерений ECV-методом, а также особенностей, возникающих при измерении структур (в частности, кремниевых) с резко неоднородным профилем легирования, представлено ранее в [6].

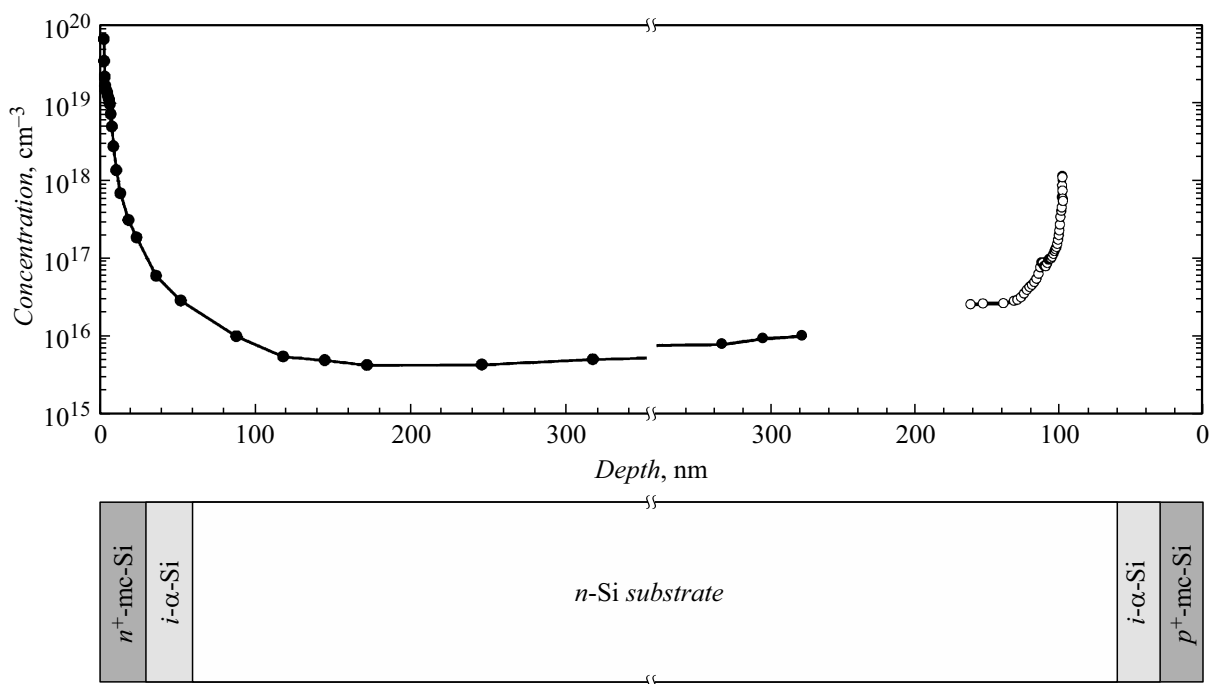


Рис. 2. Наблюдаемый в ECV-эксперименте профиль распределения концентрации ОНЗ по всей глубине тестовой НТ-гетероструктуры солнечного элемента (образец № 1). Темные кружки — электроны, светлые — дырки.

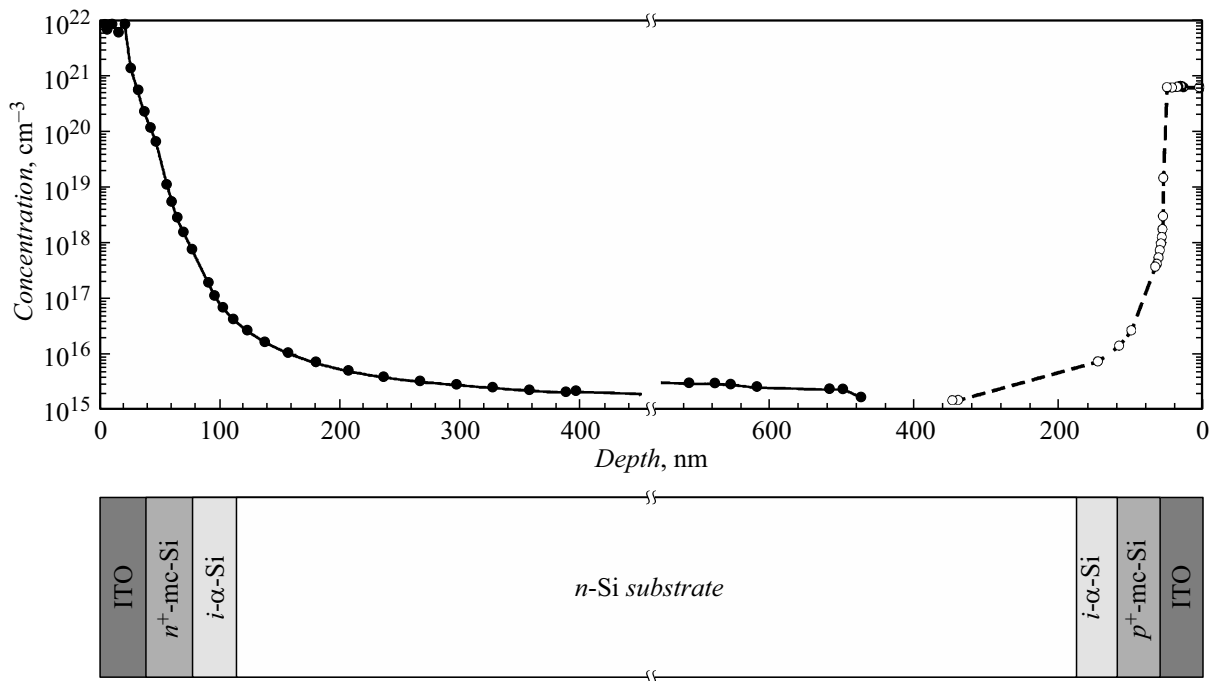


Рис. 3. Наблюдаемый в ECV-эксперименте профиль распределения концентрации ОНЗ по всей глубине приборной НТ-гетероструктуры солнечного элемента (образец № 2). Темные кружки — электроны, светлые — дырки.

На рис. 2 показан наблюдаемый профиль распределения концентрации основных носителей заряда (ОНЗ) для образца № 1. В левой части рисунка приведен профиль распределения концентрации со стороны n^+ -слоя, в правой — со стороны p^+ -слоя. Со стороны n^+ -слоя, как и ожидалось согласно дебаевскому размытию [11], наблюдается монотонное снижение концентрации электронов до значения $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, соответствующего уровню легирования подложки. Со стороны p^+ -слоя четко зафиксированы p - и n -области, а между ними — принципиально не доступная для наблюдения так называемая „слепая зона“ профилирования [11]. Причиной этого является инструментальное ограничение современного емкостного измерительного оборудования. Как видно из рисунка, при данном уровне легирования смежных с металлургической границей p - n -перехода областей величина „слепой зоны“ составляет $\sim 100 \text{ nm}$. Следует также отметить, что положение первой точки на экспериментальной зависимости концентрации от глубины в ECV-методе зависит от множества факторов, но в основном определяется шириной встроенной области объемного заряда при данном уровне легирования поверхностного слоя, а также величиной прикладываемого для измерения емкости двухчастотным методом напряжения. Наблюдаемые значения концентрации в подложке, измеренные с двух сторон образца, находятся в хорошей корреляции, что позволяет уверенно заявлять о возможности верификации распределения концентрации ОНЗ по всей глубине образца: от поверхности n -слоя $\mu\text{m-Si}$ до поверхности p -слоя $\alpha\text{-Si}$.

Помимо измерений для тестовых структур были также проведены измерения для реальных приборных гетероструктур. На рис. 3 представлен наблюдаемый профиль распределения концентрации ОНЗ для образца № 2. Особенностью данного образца является наличие на поверхности слоев оксида индия-олова с металлоподобной проводимостью, в частности затрудняющих процесс измерения классическим вольт-фарадным методом. Метод же ECV-профилирования за счет использования электролита в качестве выпрямляющего контакта, а также в качестве материала травителя впервые позволил измерить профиль распределения концентрации в данном материале (ITO), фактически являющемся полуметаллом. Таким образом, в слое ITO получена концентрация $\sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ со стороны n -слоя и $\sim 6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ со стороны p -слоя. Сравнение измеренных значений концентрации с литературными оценками показывает схожий порядок концентрации ОНЗ [12–15]. Необходимо заметить, что помимо указанного выше столь большие значения концентрации, как полученные при профилировании структур, не достижимы для других методов измерения концентрации по глубине [7]. Постоянное значение концентрации вблизи поверхности позволяет определить положение гетерограницы между слоем ITO и слоями аморфного полупроводника различного типа проводимости и соответственно толщины слоев ITO. Они составили для n -области 35 nm и для p -области 80 nm , что хорошо согласуется с ожидаемыми параметрами структуры. Важно заметить, что ввиду наличия слоев ITO на поверхности, уменьшающих величину

встроенной области объемного заряда, в отличие от экспериментальных данных для образца № 1 удалось наблюдать первую экспериментальную точку на концентрационном профиле практически у самой поверхности гетероструктуры как со стороны слоев n -типа проводимости, так и со стороны слоев p -типа проводимости. Как и в случае образца № 1, наблюдается монотонное снижение концентрации ОНЗ в глубь образца (к подложке), характеризующее дабаевским размытием. Значения концентрации в подложке, измеренные с двух сторон образца, в свою очередь практически идентичны.

Следует также отметить, что при исследовании образца № 2 был применен предложенный нами ранее [9] так называемый метод интеграции вольт-фарядных характеристик. Это дало возможность провести более прецизионные измерения области p - n -перехода по сравнению со штатным измерением емкости двухчастотным методом, реализованным в ECV-профилометре, однако, к сожалению, не позволило уменьшить величину упомянутой выше „слепой зоны“.

Таким образом, впервые методом электрохимического вольт-фарядного профилирования удалось получить профили распределения концентрации основных носителей заряда по всей толщине НКТ-образцов солнечных элементов. Измерения выполнены как на тестовых структурах без покровных слоев ИТО, так и на рабочих структурах с двусторонним покрытием ИТО. Зарегистрирована концентрация носителей заряда до 10^{22} см^{-3} с n -стороны ($6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ с p -стороны), монотонно спадающая на глубине 300 nm от поверхности до значения $2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, соответствующего уровню легирования подложечного материала. Измерения характеризуются высокой воспроизводимостью результатов. Таким образом, данная методика является весьма эффективным способом контроля тестовых структур и готовых приборов солнечной фотоэлектроники. Потенциально применение предложенной методики может позволить более качественно изучить интерфейсы и барьерную структуру между кристаллической подложкой и аморфными/микроструктурными собственными и легированными слоями кремния в солнечных элементах НКТ. Данные исследования являются весьма актуальными, так как единого фундаментального понимания формирования p - n -перехода, энергетических барьеров и разрывов зон в НКТ-элементах в научном мире не достигнуто.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Delucchi M.A., Jacobson M.Z.* // Energy Policy. 2013. V. 39. N 3. P. 1170–1190. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.11.045
- [2] *Husain A., Wan Hasan W.Z., Shafie S., Hamidon M.N., Pandey S.S.* // Renew. Sust. Energy Rev. 2018. V. 94. P. 779–791. DOI: 10.1016/j.rser.2018.06.031
- [3] *Shah A.* Thin-film silicon solar cells. EPFL Press, 2010. 440 p.
- [4] *Badawy W.A.* // J. Adv. Res. 2015. V. 6. N 2. P. 123–132. DOI: 10.1016/j.jare.2013.10.001
- [5] *De Wolf S., Descoedres A., Holman Z.C., Ballif C.* // Green. 2012. V. 2. N 1. P. 7–24. DOI: 10.1515/green-2011-0018
- [6] *Фролов Д.С., Яковлев Г.Е., Зубков В.И.* // ФТП. 2019. Т. 53. В. 2. С. 281–286. DOI: 10.21883/ФТП.2019.02.47114.8966
- [7] *Аболмасов С.Н., Абрамов А.С., Иванов Г.А., Теруков Е.И., Емцев К.В., Няпшаев И.А., Базелей А.А., Губин С.П., Корнилов Д.Ю., Ткачев С.В., Ким В.П., Рындин Д.А., Левченко В.И.* // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 1. С. 74–79. DOI:10.21883/ПЖТФ.2017.01.44092.16380
- [8] *Terukov E., Kosarev A., Abramov A., Malchukova E.* From 11% thin film to 23% heterojunction technology (HJT) PV cell: research, development and implementation related $1600 \times 1000 \text{ mm}^2$ PV modules in industrial production // Solar panels and photovoltaic materials / Ed. B. Zaidi. IntechOpen, 2018. P. 62–76. DOI: 10.5772/intechopen.75013
- [9] *Яковлев Г.Е., Дорохин М.В., Зубков В.И., Дудин А.Л., Здоревейщев А.В., Мальшева Е.И., Данилов Ю.А., Звонков Б.Н., Кудрин А.В.* // ФТП. 2018. Т. 52. В. 8. С. 873–880. DOI: 10.21883/ФТП.2018.08.46212.8708
- [10] *Яковлев Г.Е., Фролов Д.С., Зубкова А.В., Зубков В.И., Соломонов А.В., Стерлядкин О.К., Сорокин С.А.* // ФТП. 2016. Т. 50. В. 3. С. 324–330. DOI: 10.1134/S1063782616030234
- [11] *Yakovlev G., Zubkov V., Solomnikova A., Derevianko O.* // Turk. J. Phys. 2018. V. 42. N 4. P. 433–442. DOI: 10.3906/fiz-1803-23
- [12] *Facchetti A., Marks T.J.* Transparent electronics: from synthesis to applications. John Wiley and Sons, 2010. 470 p.
- [13] *Амосова Л.П.* // ФТП. 2015. Т. 49. В. 3. С. 426–430. DOI: 10.1134/S1063782615030045
- [14] *Balasubramanian N., Subrahmanyam A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1989. V. 22. N 1. P. 206–209. DOI: 10.1088/0022-3727/22/1/030
- [15] *Tahar R.B.H., Ban T., Ohya Y., Takahashi Y.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. N 5. P. 2631–2645. DOI: 10.1063/1.367025