

07

## **Дефекты с глубокими уровнями в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии с антиотражающей пленкой пористого кремния**

© В.В. Трегулов<sup>1</sup>, В.Г. Литвинов<sup>2</sup>, А.В. Ермачихин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина

<sup>2</sup> Рязанский государственный радиотехнический университет

E-mail: trww@yandex.ru

Поступило в Редакцию 27 июня 2017 г.

Методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней проведено исследование дефектов в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии на основе  $p-n$ -перехода с антиотражающей пленкой пористого кремния на фронтальной поверхности. Предложено объяснение влияния толщины пленки пористого кремния, формируемой методом электрохимического травления, на характер трансформации дефектов с глубокими уровнями и показатели эффективности преобразования солнечной энергии.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45155.16929

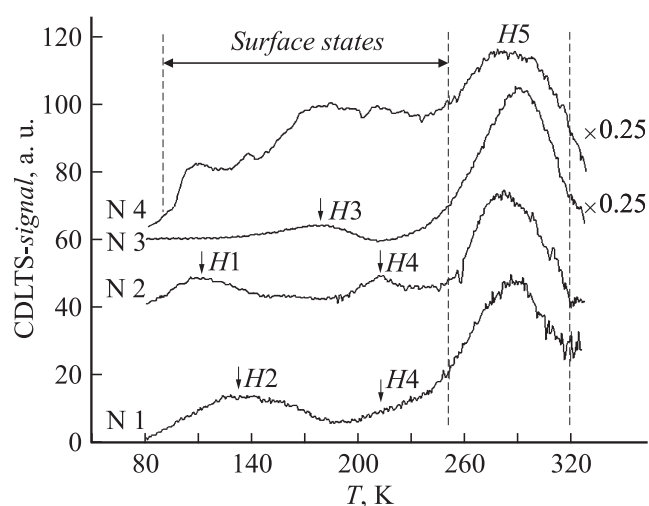
Эффективность фотоэлектрического преобразователя солнечной энергии (ФЭП) с  $p-n$ -переходом на основе кремния может быть существенно повышена благодаря применению антиотражающей пленки пористого кремния ( $por-Si$ ) [1]. Наиболее популярный способ изготовления таких ФЭП заключается в формировании пленки  $por-Si$  на фронтальной поверхности после создания  $p-n$ -перехода с малой

глубиной залегания (не более  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ) [1]. При этом длительность процесса электрохимического травления кремния не должна превышать 20–25 s при плотности тока 20–30  $\text{mA}/\text{cm}^2$  [1,2]. В противном случае происходит прокол  $p$ – $n$ -перехода, что может привести к возникновению дефектов с глубокими энергетическими уровнями (ГУ) в области пространственного заряда, которые оказывают существенное влияние на основные электрофизические характеристики ФЭП [3]. В связи с этим задача исследования дефектов с ГУ в полупроводниковых структурах ФЭП с антиотражающей пленкой  $por$ -Si является актуальной.

В настоящей работе для исследования дефектов использовался метод токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (CDLTS). Применялся CDLTS-спектрометр, специально адаптированный для изучения образцов большой площади, с высокими токами утечки [4], что характерно для ФЭП.

Исследуемые образцы были изготовлены на кремниевых монокристаллических подложках  $p$ -типа проводимости с удельным сопротивлением  $1\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$  и ориентацией поверхности (100). Поверхность подложек подвергалась травлению в водном растворе КОН для получения текстурированного рельефа. Затем методом термической диффузии фосфора при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 10 min формировался  $n^+$ – $p$ -переход с глубиной залегания не более  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ . После этого проводилось травление фосфоросиликатного стекла в водном растворе HF. Пленка  $por$ -Si выращивалась на поверхности  $n^+$ -слоя методом анодного электрохимического травления в гальваностатическом режиме при плотности тока  $20\text{ mA}/\text{cm}^2$  в электролите, состоящем из смеси HF и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  в соотношении 1:1. Длительность процесса травления  $t_{et}$  составляла 5, 10 и 30 s для образцов № 2, 3 и 4 соответственно. На фронтальной поверхности образца № 1 пленка  $por$ -Si не выращивалась. На заключительном этапе формировались серебряные контакты к фронтальной и тыльной поверхностям ФЭП методом трафаретной печати. Использовалась серебряная паста типа ФС-1127 (ОАО „Монокристалл“, Россия), применяемая при изготовлении фронтальных контактов кремниевых ФЭП.

При измерении CDLTS-спектров заполнение и опустошение ГУ проводились импульсным напряжением. Амплитуда напряжения импульса заполнения составляла 0 V, опустошение ГУ осуществлялось при напряжении обратного смещения 2 V. При таком режиме заполнения ГУ отсутствует инжекция неосновных носителей заряда в базу диодной структуры ( $p$ -типа), поэтому происходит преимущественно заполнение



CDLTS-спектры образцов № 1–4 при постоянной времени 1.18 ms.

ловушек основных носителей заряда — дырок. Такой режим измерения был выбран из соображений оптимального соотношения сигнал/шум. Анализ сигнала релаксации тока осуществлялся с помощью весовой функции „lock-in“. Величины энергии активации ГУ  $E_t$  определялись по сдвигу максимумов CDLTS-спектров, измеренных при разных значениях постоянной времени [5]. Концентрация ГУ  $N_t$  определялась по высоте пиков CDLTS-спектров [5].

Спектры CDLTS исследуемых образцов, измеренные при постоянной времени 1.18 ms, приведены на рисунке. Значения величин  $E_t$  с указанием погрешности, а также  $N_t$  представлены в таблице.

В спектрах всех образцов присутствует пик  $H5$ , достаточно большая ширина которого может быть обусловлена наложением сигналов от нескольких ГУ с близкими значениями  $E_t$ , что объясняет довольно большой разброс величины  $E_t$  (см. таблицу).

Формирование пленки *por-Si* при  $t_{et} = 5$  и 10 s (образцы № 2, 3) приводит к снижению концентрации ГУ  $H5$  по сравнению с таковой для образца № 1 без пленки *por-Si* (см. рисунок и таблицу). Для образца № 2 наблюдаются рост концентрации ГУ  $H4$  по

Параметры ГУ и характеристики ФЭП

| Номер образца | $t_{et}, s$ | ГУ                      | Параметры ГУ    |                      | Характеристики ФЭП |                   |                      |            |            |
|---------------|-------------|-------------------------|-----------------|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|------------|------------|
|               |             |                         | $E_t, eV$       | $N_t, cm^{-3}$       | $U_{OC}, mV$       | $J_{SC}, mA/cm^2$ | $J_s, A/cm^2$        | $FF, a.u.$ | $\eta, \%$ |
| 1             | –           | H2                      | $0.18 \pm 0.05$ | $2.78 \cdot 10^{15}$ | 505                | 13.64             | $1.33 \cdot 10^{-6}$ | 0.77       | 7.08       |
|               |             | H4                      | $0.34 \pm 0.03$ | $6.80 \cdot 10^{14}$ |                    |                   |                      |            |            |
|               |             | H5                      | $0.49 \pm 0.06$ | $8.16 \cdot 10^{15}$ |                    |                   |                      |            |            |
| 2             | 5           | H1                      | $0.08 \pm 0.03$ | $1.45 \cdot 10^{15}$ | 512                | 22.20             | $1.41 \cdot 10^{-6}$ | 0.77       | 10.92      |
|               |             | H4                      | $0.34 \pm 0.03$ | $1.57 \cdot 10^{15}$ |                    |                   |                      |            |            |
|               |             | H5                      | $0.49 \pm 0.06$ | $8.00 \cdot 10^{15}$ |                    |                   |                      |            |            |
| 3             | 10          | H3                      | $0.27 \pm 0.04$ | $2.31 \cdot 10^{14}$ | 523                | 31.54             | $5.23 \cdot 10^{-8}$ | 0.79       | 14.27      |
|               |             | H5                      | $0.49 \pm 0.06$ | $2.67 \cdot 10^{15}$ |                    |                   |                      |            |            |
| 4             | 30          | Поверхностные состояния |                 |                      | 493                | 16.19             | $2.17 \cdot 10^{-7}$ | 0.77       | 7.70       |
|               |             | H5                      | $0.49 \pm 0.06$ | $1.37 \cdot 10^{15}$ |                    |                   |                      |            |            |

сравнению с аналогичной величиной для образца №1 и появление ГУ  $H1$ . Широкий пик  $H2$  в образце №1 может быть сформирован несколькими ГУ с близкими значениями  $E_t$ . Более узкий пик  $H1$ , возникающий при формировании пленки  $por$ -Si в течение  $t_{et} = 5$  s в образце №2, может быть результатом трансформации дефектов, образующих широкий пик  $H2$  в образце №1. Дальнейшее увеличение  $t_{et}$  до 10 s (образец №3) приводит к снижению  $N_t$  ГУ  $H1$  и  $H4$  до величины, меньшей уровня чувствительности CDLTS-спектрометра, и появлению ГУ  $H3$ . Согласно литературным данным [1,2], при условиях, в которых формировались пленки  $por$ -Si образцов №2 и 3, толщина слоя  $por$ -Si меньше глубины залегания  $p$ - $n$ -перехода. В то же время представленная выше картина трансформации дефектов свидетельствует о влиянии пленки  $por$ -Si на ГУ в области прост-ранственного заряда  $p$ - $n$ -перехода. Эту ситуацию можно объяснить возникновением локальных проколов плоскости  $p$ - $n$ -перехода в результате электрохимического травления. Известно, что интенсивность электрохимического травления возрастает в местах скопления дефектов, а также в областях поверхности с более высокой напряженностью электрического поля [6,7], возникающих за счет текстурированного рельефа.

При  $t_{et} = 30$  s (образец №4), согласно [1,2], нижняя граница формируемой пленки  $por$ -Si пересекает плоскость  $p$ - $n$ -перехода. Это сопровождается дальнейшим снижением концентрации ГУ  $H5$  по сравнению с таковой для образцов №1–3 и появлением широкого пика в CDLTS-спектрах, положение которого не зависит от температуры. Этот широкий пик расположен в области температур, в границах которой фиксировались дискретные пики от ГУ  $H1$ – $H4$  с энергиями активации в диапазоне величин 0.08–0.43 eV в образцах №1–3 (см. рисунок и таблицу), и может быть связан с возникновением поверхностных состояний в плоскости  $p$ - $n$ -перехода. Величина эффективной плотности поверхностных состояний составляет  $\sim 1.5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ .

В таблице для исследуемых образцов также представлены основные электрофизические характеристики ФЭП: напряжение холостого хода  $U_{OC}$ , плотность тока короткого замыкания  $J_{SC}$ , плотность тока насыщения темновой вольт-амперной характеристики  $J_s$ , фактор заполнения  $FF$  и эффективность преобразования солнечного излучения  $\eta$ . Величины  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  и  $\eta$  определены для условий освещения AM1.5.

Последовательное сопротивление всех исследованных образцов составляет  $2.9 \pm 0.3 \Omega$ .

Одной из причин роста величин  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  и  $\eta$  для образцов № 1–3 (см. таблицу) может быть снижение отражательной способности фронтальной поверхности ФЭП за счет пленки *por-Si* [1]. Одновременно для указанных образцов заметно уменьшается величина  $J_S$ , что, согласно [3], может объясняться снижением влияния процессов рекомбинации носителей в области пространственного заряда *p-n*-перехода. Также при этом должен происходить рост значений  $U_{OC}$ ,  $FF$  и  $\eta$  [3], что наблюдается для образцов № 1–3. Данная ситуация может быть связана со снижением концентрации ГУ *H5*. Наиболее высокими показателями эффективности ФЭП при наиболее низком значении  $J_S$  (см. таблицу) обладает образец № 3, для которого концентрация ГУ *H5* имеет минимальное значение среди образцов № 1–3 и присутствует ГУ *H3* с относительно небольшой концентрацией. Дефекты с ГУ, характеризующиеся значениями  $E_t$ , близкими к середине запрещенной зоны, такие как *H3*, *H4*, *H5*, как правило, играют роль рекомбинационных ловушек [3].

Снижение величин  $U_{OC}$ ,  $J_{SC}$ ,  $FF$  и  $\eta$  для образца № 4 при одновременном повышении  $J_S$  может быть объяснено усилением влияния рекомбинационных процессов в области пространственного заряда *p-n*-перехода, вызванным появлением поверхностных состояний (см. рисунок и таблицу). В то же время концентрация ГУ *H5* в образце № 4 ниже, чем в остальных образцах. Снижение концентрации ГУ *H5* с ростом величины  $t_{et}$  может быть связано с эффектом пассивации дефектов при формировании пленки *por-Si* [1,8].

Таким образом, формирование пленки *por-Si* на текстурированной фронтальной поверхности ФЭП даже при небольших  $t_{et}$  приводит к локальным проколам *p-n*-перехода, которые сопровождаются трансформацией дефектов с ГУ. С увеличением  $t_{et}$  наблюдается снижение концентрации ГУ, находящихся в непосредственной близости от середины запрещенной зоны (*H5*). В то же время при достаточно больших значениях  $t_{et}$ , когда толщина пленки *por-Si* становится соизмеримой с глубиной залегания *p-n*-перехода или превышает ее, образуются поверхностные состояния, распределенные в широкой полосе значений  $E_t$ , и эффективность ФЭП значительно снижается вследствие усиления рекомбинационных процессов в области пространственного заряда.

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.9506.2017/8.9 в Рязанском государственном университете им. С.А. Есенина, а также в рамках работ по гранту Президента РФ № 14.Z56.16.4518-МК в Рязанском государственном радиотехническом университете.

## Список литературы

- [1] Handbook of porous silicon / Ed. L. Canham. Springer International Publ., 2014. 1017 p.
- [2] *Remache L., Fourmond E., Mahdjoub A.* et al. // Mater. Sci. Eng. B. 2011. V. 176. N 1. P. 45–48.
- [3] *Зи С.М.* Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир., 1984. 456 с.
- [4] *Litvinov V.G., Vishnyakov N.V., Gudzev V.V.* et al. // Proc. of IEEE Int. Conf. industrial technology (ICIT). Seville, Spain, 2015. P. 1071–1074.
- [5] *Litvinov V.G., Vishnyakov N.V., Gudzev V.V.* et al. // MRS Adv. 2016. V. 1. N 14. P. 911–916.
- [6] *Батенков В.А.* Электрохимия полупроводников. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
- [7] *Улин В.П., Улин Н.В., Солдатенков Ф.Ю.* // ФТП. 2017. Т. 51. В. 4. С. 481–496.
- [8] *Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 4. С. 24–32.