

Исследование свойств солнечных элементов на основе $a\text{-Si:H-p-i-n}$ -структур с помощью спектроскопии полной проводимости

© А.С. Гудовских[†], А.С. Абрамов^{*‡}, А.В. Бобыль*, В.Н. Вербицкий*, К.С. Зеленцов⁺, Е.М. Ершенко*, Д.А. Кудряшов⁺, С.А. Кудряшов⁺, А.О. Монастыренко⁺, А.Р. Терра⁺, Е.И. Теруков^{*‡}

⁺ Санкт-Петербургский академический университет — научно-образовательный центр нанотехнологий Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

^{*} Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[‡] ООО „НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе“,
194064 Санкт-Петербург, Россия.

(Получена 24 декабря 2012 г. Принята к печати 10 января 2013 г.)

Проведены исследования свойств солнечных элементов на основе $a\text{-Si:H-p-i-n}$ -структур с помощью метода спектроскопии полной проводимости. В спектрах полной проводимости выделены отклики плотности состояний в слоях $(i)a\text{-Si:H}$ и находящихся в p -области структуры слоях $a\text{-SiC:H}$. Оценка величины плотности состояний в середине щели подвижности $(i)a\text{-Si:H}$ дала значение $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Показано, что в процессе фотоиндуцированной деградации происходит рост этой величины до значений $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Для широкозонных слоев $a\text{-SiC:H}$ наблюдавшийся отклик плотности состояний в хвостах валентной зоны позволил дать оценку нижней границы этой величины на уровне Ферми ($10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$) и определить его положение: на 0.4 эВ выше края валентной зоны. Предложенная методика может быть использована для оптимизации конструкции солнечных элементов с целью повышения их КПД.

1. Введение

Солнечные элементы (СЭ) на основе тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ и родственных ему материалов представляют большой интерес для солнечной энергетики. Возможность осаждения полупроводниковых слоев на различные подложки большой площади (стекло, фольга из нержавеющей стали или гибкие полимеры) при низких температурах позволяют существенно снизить стоимость изготовления таких СЭ. При этом их КПД может достигать $\sim 10\%$ в условиях промышленного выпуска. Эти факторы обуславливают растущий интерес к тонкопленочным СЭ на основе $a\text{-Si:H}$ со стороны промышленности, что выражается в их возрастающей доле среди всех типов выпускаемых СЭ.

Однако пленки $a\text{-Si:H}$ характеризуются сравнительно высокой концентрацией дефектов, обусловленных оборванными связями кремния и отклонением углов связей, что приводит к высокой концентрации локализованных состояний в щели подвижности [1]. В связи с этим в СЭ приходится применять $p\text{-i-n}$ -структуры, обеспечивающие разделение носителей заряда в i -области за счет встроенного электрического поля. С другой стороны, эта особенность слоев $a\text{-Si:H}$ обуславливает необходимость контроля основного параметра, определяющего их дефектность, — энергетического распределения плотности состояний в щели подвижности $g(E)$.

Параметры СЭ на основе $a\text{-Si:H}$ во многом определяются именно плотностью состояний (ПС) в осаждаемых

слоях (главным образом в i -слое) и качеством границ раздела между ними, зависящим от технологических условий изготовления [2]. Данный факт обуславливает необходимость контроля свойств всех слоев (и границ между ними), осаждаемых в процессе изготовления СЭ. При этом необходимо заметить, что свойства слоев, осажденных отдельно и в составе $p\text{-i-n}$ -структуры, могут очень сильно различаться. Следовательно, наибольший интерес представляет разработка методики, позволяющей проводить оценку качества слоев непосредственно в сформированной структуре СЭ.

Для оценки ПС в $a\text{-Si:H}$ и родственных ему материалах, таких как $a\text{-SiC:H}$ (аморфный гидрогенизированный карбид кремния) и $\mu\text{-c-Si:H}$ (микрокристаллический гидрогенизированный кремний), было разработано большое количество различных методик. Это, в первую очередь, методы на основе фотоэлектрических измерений, такие как метод постоянного тока [3,4] и метод модулированной фотопроводимости [5]. В этих методах проводится измерение фотопроводимости отдельных слоев, и, следовательно, они не могут быть применены для характеристики $p\text{-i-n}$ -структур СЭ.

В связи с этим большой интерес представляют электрофизические методы, опирающиеся на измерения емкости и проводимости в структурах, содержащих область объемного заряда. Основой этих методов являются процессы захвата и эмиссии носителей заряда на дефектных уровнях за счет модуляции переменным сигналом [6]. Так, в частности, метод спектроскопии полной проводимости, заключающийся в измерениях емкости и проводимости в зависимости от частоты и температуры,

[†] E-mail: gudovskikh@spbau.ru

был успешно применен для оценки ПС на уровне Ферми $a\text{-Si:H}$ в структурах с барьером Шоттки [7,8]. Было показано, что методика позволяет проводить исследования свойств отдельных полупроводниковых слоев, на которых есть возможность сформировать барьер Шоттки.

В данной работе было предложено проводить исследование с помощью спектроскопии полной проводимости $p\text{-i-n}$ -структур. Такой подход имеет неоспоримое преимущество, поскольку проводятся исследования слоев и границ раздела, находящихся непосредственно в структуре. Однако анализ результатов, полученных на многослойной структуре, требует дополнительных теоретических исследований, которые были проведены в данной работе с помощью компьютерного моделирования.

2. Эксперимент и моделирование

Исследования проводились на $a\text{-Si:H-p-i-n}$ -структурах, конструкция которых представляет собой верхний переход tandemных солнечных элементов $a\text{-Si:H}/\mu\text{-Si:H}$. На рис. 1 представлено схематическое изображение исследуемой $p\text{-i-n}$ -структуры.

Перед формированием $a\text{-Si:H-p-i-n}$ -структуры на стеклянную подложку с помощью метода газофазного осаждения из металлоорганических соединений наносился слой ZnO, легированный бором за счет добавления в газовую смесь триметилбора. Аналогичным способом наносился слой ZnO после осаждения слоев $p\text{-i-n}$ -структуры.

Структуры на основе $a\text{-Si:H}$ изготавливались с помощью метода плазмо-химического осаждения. Нелегированные слои, $(i)a\text{-Si:H}$, осаждались из смеси моносилана и водорода; слои n -типа проводимости, $(n)a\text{-Si:H}$, легированные фосфором, наносились за счет добавления фосфина (PH_3) в реактор. При осаждении слоев $a\text{-SiC:H}$ к газовой смеси добавлялся метан (CH_4). Слои p -типа проводимости, $(p)a\text{-SiC:H}$, легированные бором, изготавливались с добавлением в газовую смесь триметилбора.

Измерение спектров полной проводимости осуществлялось с помощью прецизионного измерителя иммитанса E7-20 в диапазоне частот (f) от 100 Гц до 1 МГц. Для проведения измерений в диапазоне температур $T = 100\text{--}300\text{ K}$ образец помещался в вакуумный азотный криостат Janis VPF-100. На верхней поверхности образца был установлен дополнительный датчик температуры, обеспечивающий определение температуры непосредственно $p\text{-i-n}$ -структуры с точностью не менее $\pm 0.5\text{ K}$.

Для проведения электрических измерений на тыльный слой ZnO наносился слой Ti, обеспечивающий омический контакт к ZnO. Контакт с верхним контактным слоем ZnO осуществлялся через токоведущую шину.

Для исследования эффекта фотоиндуцированной деградации в слоях $a\text{-Si:H}$ образец СЭ подвергался

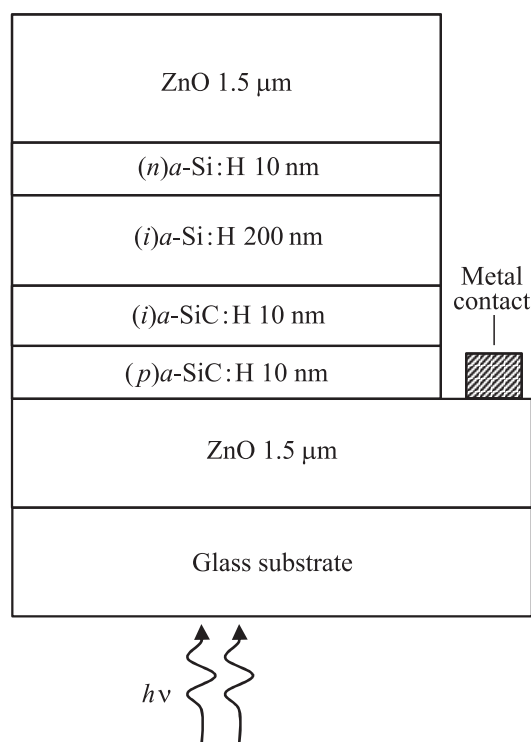


Рис. 1. Схематическое изображение конструкции исследуемого $p\text{-i-n}$ -СЭ на основе $a\text{-Si:H}$.

облучению белым светом в течение 705 ч. Интенсивность освещения подбиралась из условий равенства тока короткого замыкания величине, достигаемой при освещении в стандартных условиях (100 мВт/см^2 , спектр AM1.5G).

Теоретический анализ результатов измерения методом спектроскопии полной проводимости проводился при использовании компьютерного моделирования с помощью программного обеспечения AFORS-HET [9]. Использовалась одномерная модель с омическими контактами с двух сторон. Основные параметры слоев используемой теоретической модели $p\text{-i-n}$ -СЭ приведены в табл. 1.

Для описания плотности состояний в щели подвижности слоев аморфных полупроводников использовался классический подход [10]: два экспоненциальных распределения, описывающие состояния в хвостах зоны

Таблица 1. Основные параметры слоев $p\text{-i-n}$ -СЭ на основе $a\text{-Si:H}$

Слой	Толщина, нм	Ширина щели подвижности, эВ	Положение уровня Ферми, эВ	Электронное сродство, эВ
$(p)a\text{-SiC:H}$	10	1.9	0.4	3.8
$(i)a\text{-SiC:H}$	10	1.9	0.95	3.8
$(p)a\text{-Si:H}$	200	1.72	0.85	3.9
$(n)a\text{-Si:H}$	20	1.72	0.3	3.9

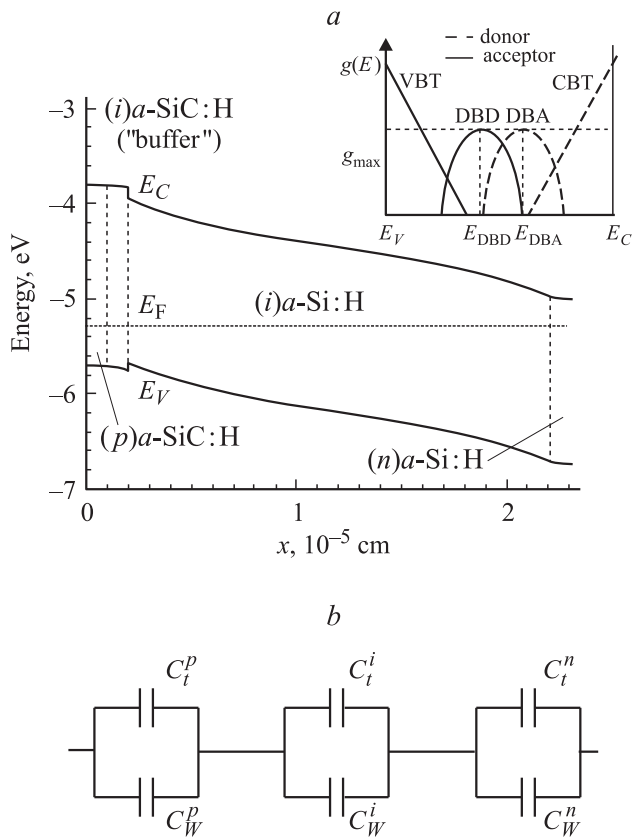


Рис. 2. Зонная диаграмма, рассчитанная в состоянии равновесия, (a) и эквивалентная схема $p-i-n$ -структуры на основе $a-Si:H$ (b). На вставке (a) — схематическое изображение используемого в моделировании распределения ПС в щели подвижности слоев. E_C — зона проводимости, E_V — валентная зона, E_F — уровень Ферми, x — координата, перпендикулярная слоям структуры.

проводимости (CBT) и валентной зоны (VBT); два типа дефектов в середине зоны с распределением Гаусса, один донорного (DBD), другой акцепторного (DBA) типов, описывающие состояния в середине щели, обусловленные оборванными связями. Схематическое изображение распределения плотности состояний в щели подвижности представлено на вставке к рис. 2. В табл. 2 приведены параметры вводимых уровней дефектов, используемые при расчете для базовой модели.

На рис. 2 представлена рассчитанная зонная диаграмма $a-Si:H-p-i-n$ -структуры в состоянии равновесия. Видно, что на протяжении всей толщины i -слоя $a-Si:H$ присутствует встроенное электрическое поле, достаточное для эффективного разделения носителей заряда.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 3 приведены измеренные при нулевом смещении зависимости емкости $p-i-n$ -структуры от температуры для трех различных частот, $C(T, f)$, и тем-

пературные зависимости проводимости, деленной на угловую частоту ω , для тех же частот, $G(T, f)/\omega$. На кривых $C(T, f)$ можно выделить две особенности: ступень при температурах $T = 150-200$ К и возрастание емкости при $T > 250$ К. Ступень при $T = 150-200$ К, сопровождается пиком проводимости.

Измеренные зависимости $C(T, f)$ для структуры после фотоиндуцированной деградации имеют аналогичное поведение, как и для структуры в исходном состоянии. Однако из детального сравнения температурных зависимостей в исходном состоянии и после облучения, представленных для частоты 100 Гц на рис. 3, видно, что после облучения возросла амплитуда ступени при низких температурах (150–200 К) и усилилось возрастание емкости при высоких температурах (250–350 К).

Согласно процедуре, описанной в [11], по температурам максимумов проводимости или точек перегиба $C(T, f)$ (использовались зависимости, полученные на 17 частотах) была определена энергия активации, оказавшаяся равной 0.4 эВ для структуры в исходном состоянии. Известно, что в случае сильной температурной зависимости латеральной проводимости контактных слоев [11] полученное таким способом значение энергии активации может существенно отличаться от реального значения. Однако, согласно [12], проводимость пленок ZnO, легированных бором, в исследуемом температурном диапазоне изменяется очень слабо (менее 5%). Сле-

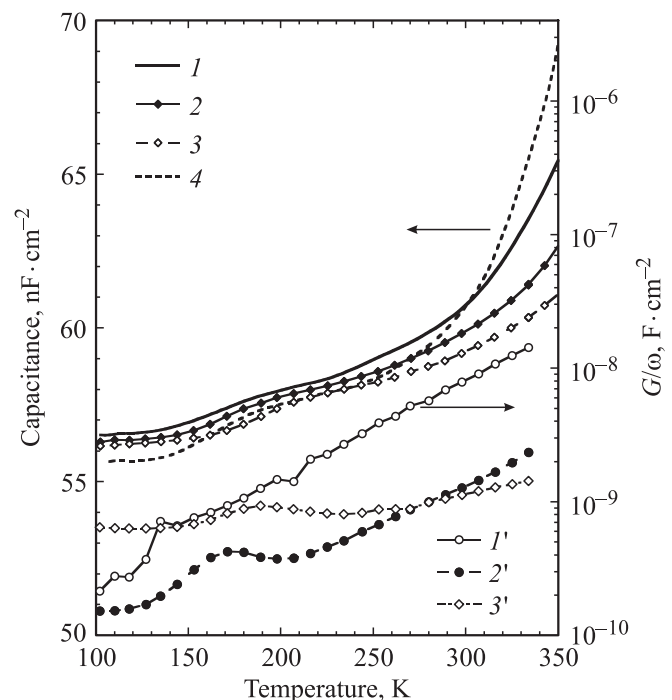


Рис. 3. Экспериментальные зависимости $C(T, f)$ $p-i-n$ -структуры, измеренные в исходном состоянии на частотах 100 Гц (1), 1 кГц (2), 10 кГц (3) и после фотоиндуцированной деградации на частоте 100 Гц (4), а также экспериментальные зависимости $G(T, f)/\omega$, измеренные в исходном состоянии на частотах 100 Гц (1'), 1 кГц (2'), 10 кГц (3').

Таблица 2. Параметры плотности состояний, используемые в расчете

Параметр	(p) α -SiC:H	(i) α -SiC:H	(i) α -Si:H	(n) α -SiC:H
Хвост зоны проводимости (CBT)				
$\sigma_n, 10^{-16} \text{ см}^2$	7	7	7	7
$\sigma_p, 10^{-16} \text{ см}^2$	7	7	7	7
$E_U, \text{ эВ}$	0.068	0.05	0.03	0.068
$N_t, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	1.36	1.36	0.3	1.36
Хвост валентной зоны (VBT)				
$\sigma_n, 10^{-16} \text{ см}^2$	7	7	7	7
$\sigma_p, 10^{-16} \text{ см}^2$	7	7	7	7
$E_U, \text{ эВ}$	0.1245	0.06	0.06	0.1245
$N_t, 10^{20} \text{ см}^{-3}$	1.36	0.6	0.6	1.36
Гауссово распределение дефектов акцепторного типа (DBA)				
$\sigma_n, 10^{-15} \text{ см}^2$	3	3	3	3
$\sigma_p, 10^{-14} \text{ см}^2$	3	3	3	3
$E, \text{ эВ}$	1.3	1	1	0.78
$\sigma, \text{ эВ}$	0.23	0.15	0.15	0.23
$N_t, \text{ см}^{-3}$	$5 \cdot 10^{19}$	$3.76 \cdot 10^{17}$	$3.76 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{19}$
$g_{\text{max}}, \text{ см}^{-3} \cdot \text{ эВ}^{-1}$	$8.7 \cdot 10^{19}$	$1.5 \cdot 10^{17}$	$1 \cdot 10^{16}$	$8.7 \cdot 10^{19}$
Гауссово распределение дефектов донорного типа (DBD)				
$\sigma_n, 10^{-14} \text{ см}^2$	3	3	3	3
$\sigma_p, 10^{-15} \text{ см}^2$	3	3	3	3
$E, \text{ эВ}$	1.1	0.8	0.8	0.58
$\sigma, \text{ эВ}$	0.23	0.15	0.15	0.23
$N_t, \text{ см}^{-3}$	$5 \cdot 10^{19}$	$3.76 \cdot 10^{17}$	$3.76 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{19}$
$g_{\text{max}}, \text{ см}^{-3} \cdot \text{ эВ}^{-1}$	$8.7 \cdot 10^{19}$	$1.5 \cdot 10^{17}$	10^{16}	$8.7 \cdot 10^{19}$

Примечание. N_t — концентрация дефектов, E_U — энергия Урбаха, E и σ — параметры гауссова распределения.

довательно, можно пренебречь эффектами, связанными с изменением условий растекания при уменьшении температуры. В этом случае при анализе зависимостей полной проводимости можно пользоваться приближением одномерной модели.

4. Результаты компьютерного моделирования

Для анализа экспериментальных результатов был проведен расчет спектров полной проводимости в диапазоне частот и температур, при которых возможно проведение реальных измерений. На рис. 4 представлены расчетные зависимости $C(T, f)$ и $G(T, f)/\omega$ p - i - n -структуры для трех различных частот. Видно, что на кривых $C(T, f)$ наблюдаются три характерных особенности: две ярко выраженные ступени при температурах 120–160 и 190–250 К, сопровождаемые пиками проводимости; при температурах выше 250 К емкость возрастает в зависимости от частоты. Для первых двух особенностей были рассчитаны энергии активации по величинам температуры максимумов зависимости $G(T, f)/\omega$. Энергия активации первой ступени составляет $E_{a1} = 0.3$ эВ, а второй $E_{a2} = 0.4$ эВ.

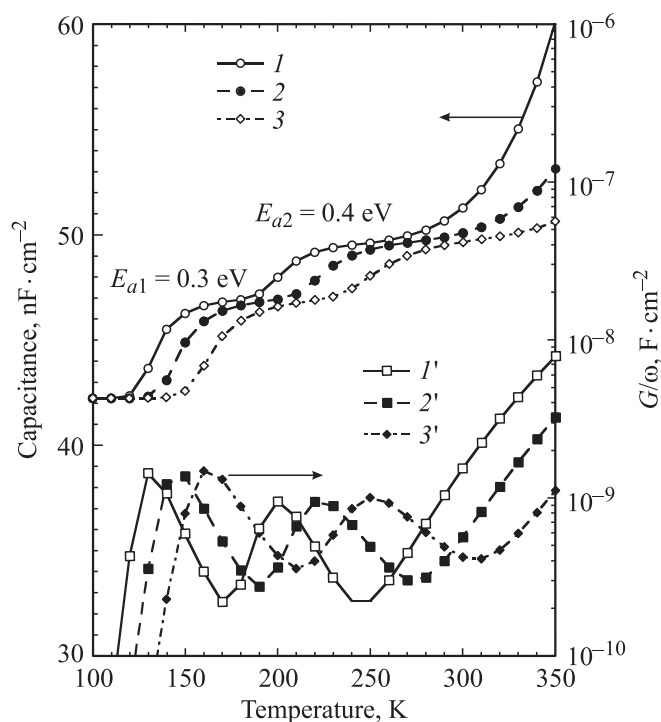


Рис. 4. Расчетные зависимости $C(T, f)$ для частот 100 Гц (1), 1 кГц (2), 10 кГц (3) и $G(T, f)/\omega$ для частоты 100 Гц (1'), 1 кГц (2'), 10 кГц (3').

Расчет в более широком диапазоне температур и частот показал, что зависимости емкости $C(T, f)$ при высоких температурах также выходят на некоторую максимальную величину, т. е. имеют форму „ступени“. Однако отличительной особенностью этих ступеней является то, что они не сопровождаются пиками проводимости, следовательно, определение энергии активации в данном случае становится затруднительным.

Наличие нескольких особенностей на кривых $C(T, f)$ и $G(T, f)/\omega$ может свидетельствовать о чувствительности данных измерений к ПС в слоях $p-i-n$ -структуры. Однако сложность анализа спектров полной проводимости многослойных структур заключается в том, что отклик ПС может наблюдаться от нескольких слоев одновременно. Следовательно, необходимо определить, каким образом будут проявляться свойства различных слоев в спектрах полной проводимости. С этой целью последовательно для каждого слоя и для каждого типа дефектов уменьшалось значение площади сечения захвата электронов и дырок ($\sigma_{n,p}$) до величины 10^{-25} см^2 . Столь существенное изменение $\sigma_{n,p}$ приводит к значительному смещению в сторону больших температур (меньших частот) отклика этого состояния, что эквивалентно полному его отсутствию (в рассматриваемом интервале частот и температур). Преимущество такого подхода по сравнению с изменением величины ПС заключается в том, что зонная структура остается неизменной и полностью соответствует используемой модели.

На рис. 5, *a* приведены расчетные кривые $C(T)$ для структуры с различными параметрами дефектов n -слоя $a\text{-Si:H}$. Видно, что отсутствие отклика состояний в хвосте зоны проводимости (CBT) приводит к существенному уменьшению амплитуды первой ступени (120–160 К), а отсутствие отклика состояний также и в середине щели подвижности (DBA) приводит к полному исчезновению этой ступени. Следовательно, появление первой ступени $C(T, f)$ (пика $G(T, f)/\omega$) обусловлено откликом ПС с уровня Ферми в n -слое $a\text{-Si:H}$. Энергия активации этой ступени $E_{a1} = 0.3 \text{ эВ}$ точно соответствует положению уровня Ферми в слое $(n)\text{-Si:H}$ (см. рис. 2).

На рис. 5, *b* приведены расчетные кривые $C(T)$ для структуры с различными параметрами дефектных уровней слоев $(p)\text{-SiC:H}$ и $(i)\text{-SiC:H}$. Отсутствие отклика ПС в хвосте валентной зоны (VBT) $(p)\text{-SiC:H}$ приводит к уменьшению амплитуды второй ступени (190–250 К). Изменение $\sigma_{n,p}$ для состояний внутри щели подвижности (DBA и DBD) не приводит к каким-либо изменениям $C(T)$. Для слоя $(i)\text{-SiC:H}$ наблюдается аналогичная ситуация. Таким образом, отклик ПС в хвосте валентной зоны (VBT) этих двух слоев приводит к появлению второй ступени с энергией активации 0.4 эВ. Как видно из зонной диаграммы (рис. 2), данная величина энергии активации соответствует положению уровня Ферми не только в $(p)\text{-SiC:H}$, но и в $(i)\text{-SiC:H}$. На возникновение этой ступени влияет только плотность

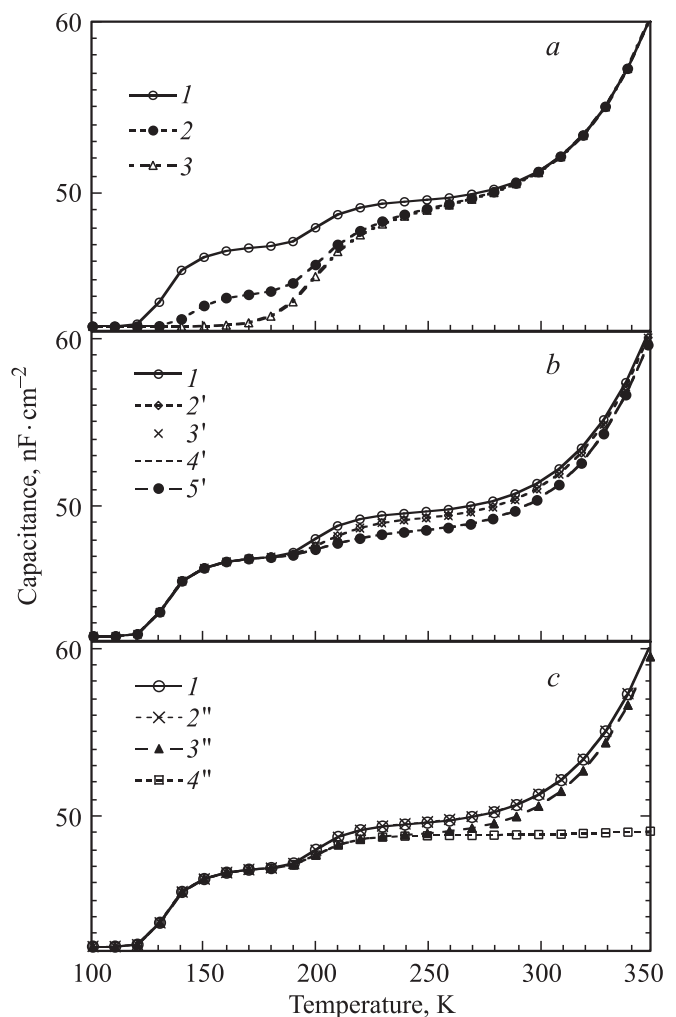


Рис. 5. Расчетные кривые $C(T)$ при 100 Гц и нулевом смещении: *a* — $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для CBT $(n)\text{-Si:H}$ (2); $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для CBT и DBA $(n)\text{-Si:H}$ (3); *b* — $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для VBT $(p)\text{-SiC:H}$ (2'); $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для DBA и DBD $(p)\text{-SiC:H}$ (3'), $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для VBT $(i)\text{-SiC:H}$ (4'), $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для DBA и DBD $(i)\text{-SiC:H}$ (5'); *c* — $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для CBT $(i)\text{-Si:H}$ (2''), $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для VBT $(i)\text{-Si:H}$ (3''), $\sigma_{n,p} = 10^{-25} \text{ см}^2$ для DBA и DBD $(i)\text{-Si:H}$ (4''). 1 — базовый вариант.

состояний в хвосте валентной зоны, так как для заданного распределения ПС при энергии на 0.4 эВ выше валентной зоны основной вклад в ПС создает только хвост валентной зоны.

На рис. 5, *c* приведены расчетные кривые $C(T)$ для структуры с различными параметрами дефектных уровней i -слоя $a\text{-Si:H}$. Видно, что ПС в хвосте зоны проводимости (CBT) этого слоя не вносит вклад в $C(T)$, ПС в хвосте валентной зоны (VBT) дает небольшой вклад начиная с температур $\sim 200 \text{ К}$, т. е. ближе к области второй ступени. Данный результат является логичным, поскольку положение уровня Ферми в $(i)\text{-Si:H}$ вблизи p -контакта составляет $\sim 0.4 \text{ эВ}$. Отклик ПС в хвосте

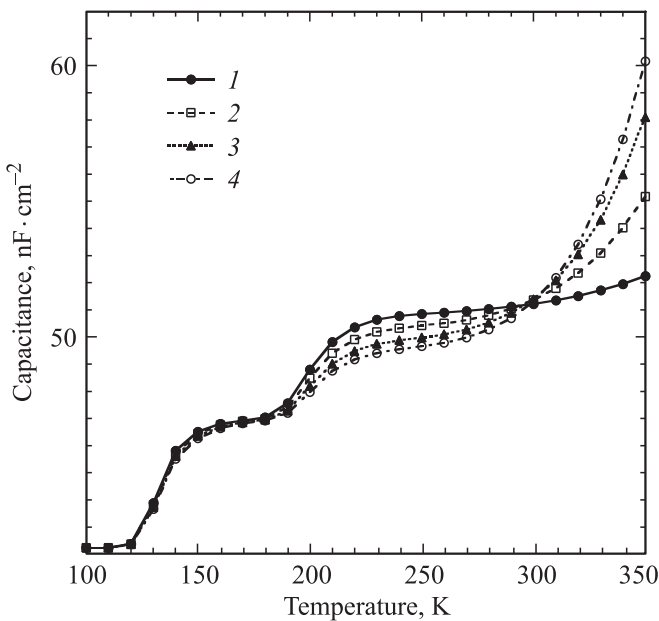


Рис. 6. Расчетные кривые $C(T)$ при 100 Гц и нулевом смещении для величин максимальной плотности состояний в середине щели подвижности (i) $a\text{-Si:H}$ $g_{\max} = 10^{16}$ (1), $5 \cdot 10^{16}$ (2), 10^{17} (3), $1.5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ (4).

зоны проводимости i -слоя $a\text{-Si:H}$ в области n -контакта неразличим на фоне сильного сигнала от более дефектного n -слоя $a\text{-Si:H}$. Однако отклик ПС в середине щели подвижности (DBA и DBD) приводит к существенному увеличению емкости при температурах более 250 К (третьей особенности). Как видно из зонной диаграммы (рис. 2), положение уровня Ферми в (i) $a\text{-Si:H}$ варьируется от 0.4 эВ выше E_V до 0.3 эВ ниже E_C , т.е. проходит через середину щели подвижности. С одной стороны, это обуславливает чувствительность $C(T, f)$ к состояниям, находящимся ближе к середине щели. С другой стороны, в этой ситуации ($T > 250 \text{ К}$) наблюдается отклик от состояний, которым соответствуют различные энергетические уровни, что объясняет отсутствие пиков на кривых $G(T, f)/\omega$ и невозможность определения энергии активации.

Известно, что ПС в слоях (i) $a\text{-Si:H}$ $p\text{-i-n}$ -структур [2] оказывает существенное влияние на эффективность работы фотопреобразователей на базе таких структур. Для оценки возможности количественного определения ПС в i -слое $a\text{-Si:H}$ был проведен расчет $C(T)$ для различных величин максимальной плотности состояний в середине щели подвижности g_{\max} (см. вставку к рис. 2). Результаты расчета представлены на рис. 6, из которого видно, что степень возрастания емкости при $T > 250 \text{ К}$ (амплитуда третьей особенности) сильно зависит от абсолютной величины g_{\max} . Данный факт свидетельствует о возможности проведения количественной оценки ПС в середине щели подвижности (i) $a\text{-Si:H}$ с помощью измерения зависимостей $C(T, f)$.

5. Обсуждение

Сравнивая поведение экспериментальных зависимостей $C(T, f)$, $G(T, f)/\omega$ (рис. 3) с результатами теоретического расчета (рис. 4), можно выделить общую закономерность. На зависимостях наблюдаются характерные особенности: при низких температурах — ступень $C(T, f)$, сопровождаемая пиками $G(T, f)/\omega$; при более высоких температурах — возрастание емкости.

Полученное значение энергии активации для ступени (150–200 К) на экспериментальных кривых $C(T, f)$ (0.4 эВ) точно соответствует величине энергии активации темновой проводимости, измеренной отдельно для p -слоя $a\text{-SiC:H}$, которая, согласно общепринятому подходу, соответствует положению уровня Ферми в этом слое. Этот факт, а также результат теоретического анализа расчетных зависимостей $C(T, f)$ позволяют сделать вывод, что наблюдаемая ступень $C(T, f)$ соответствует отклику состояний слоев (p) $a\text{-SiC:H}$ и (i) $a\text{-SiC:H}$ на уровне Ферми, находящемся на 0.4 эВ выше края валентной зоны.

Для анализа вклада отклика ПС в слоях p -области в общую измеряемую емкость $p\text{-i-n}$ -структуры была предложена эквивалентная схема, представленная на вставке к рис. 2. На схеме представлены емкости, соответствующие каждой из областей $p\text{-i-n}$ -структуры: емкость области пространственного заряда i -области $C_{W_i}^i = \epsilon/W_i$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость, W_i — толщина i -области; емкости p - и n -областей, $C_W^p = \epsilon/W_p$ и $C_W^n = \epsilon/W_n$ соответственно, где W_p , W_n — толщины p - и n -областей. Эти емкости соединены последовательно. Параллельно к каждой из этих емкостей подключены емкости, обусловленные откликом ПС соответствующего слоя p , i , n : C_i^p , C_i^i , C_i^n . Поскольку в эксперименте не наблюдается отклика ПС слоя n -области, ограничимся рассмотрением только p - и i -областей. При низкой температуре слабая проводимость слоев $a\text{-SiC:H}$ p -области приводит к ситуации, когда время диэлектрической релаксации больше периода переменного сигнала (в диапазоне используемых частот), т.е. слои ведут себя как диэлектрические и, следовательно, эквивалентная емкость структуры C_Σ определяется выражением

$$\frac{1}{C_\Sigma} = \frac{1}{C_W^i} + \frac{1}{C_W^p}. \quad (1a)$$

Считая значения ϵ для $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$ равными, C_Σ можно представить как

$$C_\Sigma = \frac{\epsilon}{W_i + W_p}. \quad (16)$$

При росте температуры начинает проявляться отклик ПС в слоях $a\text{-SiC:H}$ p -области, т.е. C_i^p возрастает и становится гораздо больше C_W^p . Поскольку емкости p - и i -слоев соединены последовательно, эквивалентная

емкость при этом описывается выражением

$$\frac{1}{C_{\Sigma}} = \frac{1}{C_W^i} + \frac{1}{C_t^p}. \quad (1b)$$

Однако, поскольку $C_t^p \gg C_W^i$ (так как $W_i \gg W_p$ и $C_t^p \gg C_W^p$), фактически $C_{\Sigma} = C_W^i$. С одной стороны, наблюдается скачок емкости, обусловленный откликом ПС в p -области, но, с другой стороны, амплитуда этого скачка ограничена величиной емкости области пространственного заряда i -слоя a -Si:H, и, следовательно, определение величины ПС в хвосте валентной зоны p - и i -слоев a -SiC:H по амплитуде этой емкостной ступени невозможно. Возможно провести только оценку нижней границы ПС на уровне Ферми, которая составляет $10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Однако, при дальнейшем увеличении температуры наблюдается отклик ПС i -слоя a -Si:H, сопровождаемый ростом C_t^i . В этом случае $C_{\Sigma} = C_W^i + C_t^i$ и рост C_t^i не ограничен, что создает возможность определения ПС в этом слое по амплитуде особенности емкости при $T > 250 \text{ K}$.

В общем случае аналогичный для p -области подход применим и для n -области. Также при более детальном рассмотрении p -область, состоящая из двух различных слоев, должна быть представлена двумя парами последовательных емкостей. Однако рассмотренный здесь упрощенный подход уже позволяет провести анализ экспериментальных данных.

Наблюдаемое на экспериментальных кривых $C(T, f)$ возрастание емкости, зависящее от частоты, при температуре выше 250 K хорошо воспроизводится на расчетных зависимостях (рис. 4). При этом на зависимостях $G(T, f)$ в этом диапазоне температур отсутствуют какие-либо максимумы, как на экспериментальных, так и на расчетных кривых. Опираясь на результат проведенного теоретического анализа, можно сделать вывод, что данная область соответствует отклику ПС в середине щели подвижности слоя $(i)a$ -Si:H. Количественные оценки максимальной ПС в середине щели подвижности, полученные из сравнения зависимостей $C(T, f)$ на рис. 3 и 6, дают величину $g_{\max} \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

При аналогичном рассмотрении зависимостей $C(T, f)$, полученных для структуры после фотоиндуцированной деградации (рис. 3), можно сделать выводы, что в результате облучения произошло возрастание плотности состояний в середине щели i -слоя a -Si:H (усиление особенности при $250\text{--}300 \text{ K}$) до величины $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

6. Заключение

Таким образом, проведенный теоретический анализ показал чувствительность метода спектроскопии полной проводимости к плотности состояний различных слоев на основе аморфного гидрогенизированного кремния.

Проведенный анализ позволил выделить индивидуальные отклики плотности состояний отдельных слоев p - i - n -структуры, а также дал возможность проводить количественные оценки плотности состояний в середине щели подвижности i -слоя a -Si:H ($5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$). Также было показано, что в процессе фотоиндуцированной деградации происходит увеличение плотности состояний в i -слое a -Si:H до величины порядка $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$.

Продemonстрированная возможность проведения исследования дефектов в отдельных областях p - i - n -структур на основе a -Si:H с помощью спектроскопии полной проводимости может быть очень полезна при разработке солнечных элементов на основе a -Si:H.

Авторы выражают признательность д-ру физ.-мат. наук М.М. Соболеву за плодотворную дискуссию.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК 16.526.12.6017).

Список литературы

- [1] C.R. Wronski, S. Lee, M. Hicks, S. Kumar. Phys. Rev. Lett., **63**, 1420 (1989).
- [2] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., Мир, 1991).
- [3] H.G. Grimmeiss, L.A. Ledebo. J. Appl. Phys., **46**, 2155 (1975).
- [4] M. Vaněček, A. Abrahám, O. Štika, J. Stuchlík, J. Kočka. Phys. Status Solidi A, **83**, 617 (1984).
- [5] R. Bruggemann, J.P. Kleider. Thin Sol. Films, **403–404**, 30 (2002).
- [6] D.L. Losee. J. Appl. Phys., **46**, 2204 (1975).
- [7] D.V. Lang, J.D. Cohen, J.P. Harbison. Phys. Rev. B, **25**, 5285 (1982).
- [8] J.P. Kleider. Thin Sol. Films, **427**, 127 (2003).
- [9] R. Stangl, M. Kriegel, M. Schmidt. Proc. 4th World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion IEEE (Hawaii, USA, 2006) p. 1350.
- [10] Y. Poissant, P. Chatterjee, P. Roca i Cabarrocas. J. Appl. Phys., **94**, 7305 (2003).
- [11] A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider, R. Chouffot, N.A. Kalyuzhnyy, S.A. Mintairov, V.M. Lantratov. J. Phys. D: Appl. Phys., **42**, 165 307 (2009).
- [12] X.D. Liu, E.Y. Jiang, Z.Q. Li. J. Appl. Phys., **102**, 073 708 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Study of $p-i-n$ $a\text{-Si:H}$ solar cells properties by admittance spectroscopy

A.S. Gudovskikh⁺, A.S. Abramov^{*‡}, A.V. Bobyl^{*},
V.N. Verbitskiy^{*}, K.S. Zelentsov⁺, E.M. Ershenko^{*},
D.A. Kudryashov⁺, S.A. Kudryashov⁺,
A.O. Monastyrenko⁺, A.R. Terra⁺, E.I. Terukov^{*‡}

⁺ Saint-Petersburg Academic University
—Nanotechnology Research and Education Centre,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

^{*} Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

[‡] „R&D Center of Thin Film Technologies in Energetics
under Ioffe Institute“ LLC,
194064 St. Petersburg, Russia

Abstract The properties of $a\text{-Si:H}$ $p-i-n$ solar cells were studied by admittance spectroscopy. The responses of density of states (DOS) in $(i)a\text{-Si:H}$ layers and $a\text{-SiC:H}$ layers placed in p -area of the structure were detected. The value of DOS in mid gap of mobility of $(i)a\text{-Si:H}$ layer was estimated as equal to $5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. It was shown that photoinduced degradation leads to increase of DOS to the values $\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$. The observed response of DOS in valence band tails for wide band-gap $a\text{-SiC:H}$ layers allowed to estimate the lower limit of DOS at the Fermi level ($10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$) and to determine the position of the Fermi level being 0.4 eV above valence band edge. The proposed technique may be used for optimization of solar cells design in order to increase their efficiency.