

Фотовольтаические структуры ITO/SiO_x/n-Si повышенной эффективности

А. Симашкевич^а, Д. Шербан^а, М. Караман^б, М. Русу^с, Л. Брук^а, Н. Курмей^а

^аИнститут прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: leonid_bruk@mail.ru

^бГосударственный университет Молдовы,

ул. Алексей Матеевич, 60, г. Кишинев, MD-2009, Республика Молдова

^сHelmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Hahn-Meitner-Platz 1, Berlin

Изготовлены структуры ITO/SiO_x/n-Si пульверизацией растворов хлоридов индия и олова на поверхность (100) пластин кремния с удельным сопротивлением 4,5 Ом·см. Изучено влияние состояния поверхности Si на эффективность структур как фотоэлектрических преобразователей. Показано, что наиболее эффективными являются структуры с непротравленной поверхностью пластин кремния. Солнечные элементы на основе исследованных структур ITO/SiO_x/n-Si с инверсным слоем демонстрируют в условиях AM 1,5 эффективность, близкую к 16%.

Ключевые слова: солнечный элемент (СЭ), ITO, Si, гетеропереход, эффективность преобразования.

УДК 621.315

ВВЕДЕНИЕ

Состояние границы раздела во всех типах гетеропереходов в сильной степени зависит от состояния контактирующих поверхностей полупроводниковых материалов, так как в отличие от *p-n*-переходов, в которых граница раздела расположена в объеме полупроводника, в этих структурах она совпадает с поверхностью контактирующих материалов. В частности, в случае структур типа оксидный полупроводник/диэлектрик/полупроводник (ОПДП), например ITO/SiO_x/n-Si, качество границы раздела в большой степени зависит от состояния поверхности пластин кремния. Названные структуры обычно применяются для фотовольтаического преобразования солнечной энергии в электрическую [1–3], поэтому в данном случае особенно важно уметь управлять состоянием границы раздела для увеличения эффективности преобразования. Цель настоящей работы – исследование зависимости фотоэлектрических параметров структур ITO/SiO_x/n-Si от методики обработки поверхности кремния перед непосредственным формированием потенциального барьера.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СТРУКТУР ITO/SiO_x/nSi

Структуры ITO/SiO_x/nSi изготавливались пульверизацией спиртового раствора хлоридов индия и олова 1M(InCl₃+3H₂O):1M(SnCl₄+5H₂O):C₂H₅OH (9:1:20) на предварительно обработанную поверхность пластин кремния на установке, предложенной в [4, 5], модернизированной и представленной на рис. 1. Пластины кремния Cz характеризовались электронной проводимостью,

удельным сопротивлением 4,5 Ом·см и ориентацией в плоскости (100).

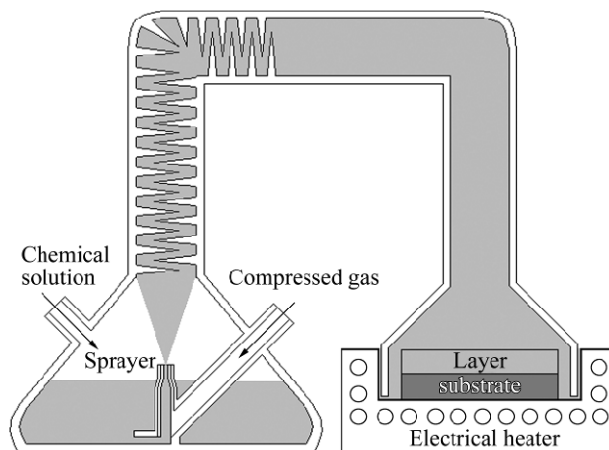


Рис. 1. Схематическое изображение установки для осаждения слоев ITO на кремнии.

Пульверизируемый поток раствора хлоридов индия и олова не попадал непосредственно на поверхность пластины кремния, нагретой до температуры 450°C, а проходил через ряд препятствий, расположенных над пульверизатором, где капельки раствора, ударяясь об эти препятствия, еще больше распылялись, и, таким образом, процесс пульверизации становился схожим с процессом осаждения пленок из паровой фазы.

Полученные в указанных условиях тонкие слои ITO, как видно на рис. 2, где представлены их изображения, полученные сканирующим электронным микроскопом (SEM), являются поликристаллическими. Микрокристаллики растут перпендикулярно границе раздела ITO – Si в виде четырехугольных колонн со стороной от 100 до 200 нм, которые заканчиваются четырехгранными пирамидами высотой порядка 50 нм.

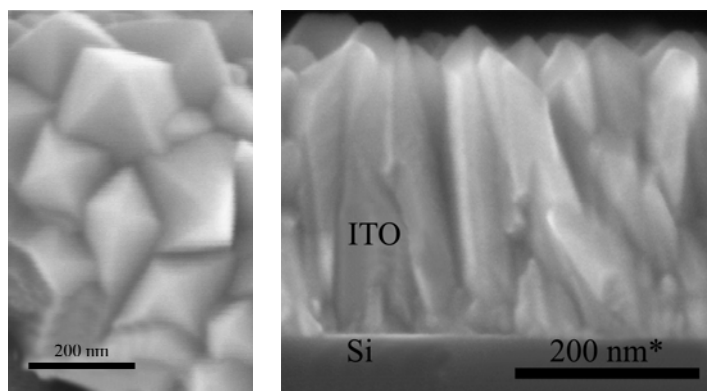


Рис. 2. Изображения, полученные SEM сверху и поперечного сечения тонких слоев ИТО, осажденных на поверхности кремния.

Таким образом, поверхность выращенных пленок ИТО является наноструктурированной, состоящей из массива неориентированных (неупорядоченных) четырехсторонних пирамид. В последнее время все чаще появляются работы, [6–8], в которых представлены экспериментальные результаты и численное моделирование оптических свойств «черных» (не отражающих свет) поверхностей полупроводниковых материалов, используемых в фоточувствительных приборах. Эти поверхности создаются различными способами профилирования. Из-за очень низкой отражательной способности в широком спектральном диапазоне и, следовательно, из-за ярко выраженного эффекта поглощения света такие профилированные наноструктурированные поверхности перспективны для применения в фотоэлектрических приборах. В случае исследуемых нами структур ИТО/SiO_x/n-Si необходимость профилирования поверхности пластин кремния с целью снижения их отражательной способности солнечного излучения отпадает, так как тонкие слои ИТО, являясь в структуре эмиттером, одновременно играют роль антиотражающих покрытий из-за эффекта интерференции отраженных лучей от поверхности слоя и от границы раздела перехода ИТО/Si и из-за наноструктурированной поверхности.

В [9] было установлено, а в [10] подтверждено, что условия осаждения тонких слоев ИТО на пластины кремния способствуют образованию на границе раздела ИТО/Si диэлектрического слоя SiO_x наноразмерных толщин.

Толщина тонких слоев ИТО зависит от времени осаждения. Измерение толщин тонких слоев ИТО с помощью атомного силового микроскопа (AFM) (рис. 3) показало, что эта зависимость в интервале времен осаждения близка к линейной. Одна минута пульверизации указанного выше раствора при давлении сжатого кислорода, используемого в качестве распылителя газа, в 0,1 атм. выше нормального и скорости подачи

раствора ~ 1,2 мл/мин приводила к приросту толщины пленки ИТО примерно в 0,1 мкм.

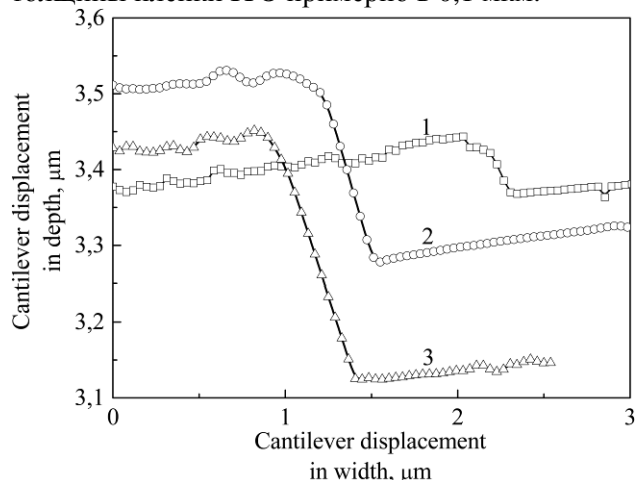


Рис. 3. AFM-профиль края тонких слоев ИТО, полученных на кремнии в течение различного времени в минутах: 1 – 3; 2 – 4 и 3 – 5.

Обработка поверхности пластин кремния, на которую осаждались слои ИТО (во всех случаях это была полированная сторона пластины), проводилась в следующей последовательности: обезжиривание в нагретом до 70–80°C растворе NH₃:H₂O₂:H₂O (1:1:8) в течение 15–20 минут; обработка в химическом растворе HNO₃:HF (3:1), промывка в HF и финальная промывка в дистиллированной воде. Исследовались четыре типа образцов: первая серия изготовлена на базе только обезжиренных пластин кремния, вторая – на основе пластин, протравленных 75 с, третья – на основе протравленных пластин в течение 15 с и четвертая – на основе пластин кремния, только обезжиренных и обработанных в плавиковой кислоте в течение 2 минут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены нагрузочные характеристики всех четырех типов образцов ИТО/SiO_x/n-Si, измеренных в стандартных условиях АМ 1,5 (1000 Вт/м², 25°C), обеспеченных имитатором солнечного излучения марки

СТ-1000 производства России. Все образцы имеют близкие значения тока короткого замыкания ($J_{кз}$) и напряжения холостого хода ($U_{хх}$), но существенно отличаются по значениям коэффициента заполнения (FF). Этот коэффициент меньше всего (40%) у образцов первого типа, очевидно, из-за большого последовательного сопротивления не удаленного натурального окисного слоя на поверхности пластины кремния.

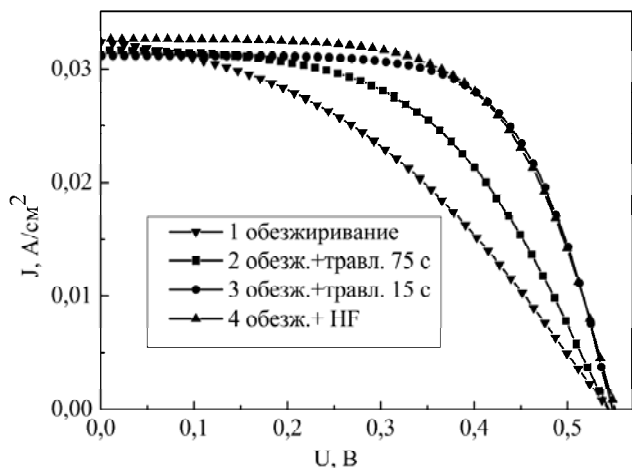


Рис. 4. Нагрузочные характеристики фотоэлементов ITO/SiO_x/n-Si.

Глубокое травление поверхности кремния (вторая серия образцов) позволяет избавиться от окисного слоя, но в результате такого травления, по-видимому, из-за роста на поверхности числа центров рекомбинации уменьшается до 190 Ом шунтирующее сопротивление перехода, которое также влияет на величину FF (56,5%), хотя не так сильно, как последовательное сопротивление. Скоротечное травление (третья серия образцов) значительно улучшает FF , он становится равным 70%. На химически обработанной поверхности кремния наблюдались ямки травления, плотность которых примерно 320 ямок на квадратный сантиметр. Они в качестве центров рекомбинации, возможно, влияют на величину $J_{кз}$. Наибольшей эффективностью (12%) обладают фотопреобразователи четвертого типа с потенциальными барьерами, сформированными осаждением ITO на непротравленную, а только обезжиренную, тщательно промытую и дезоксидированную в плавиковой кислоте полированную поверхность пластин кремния. Этот факт демонстрирует наиболее подходящую (оптимальную) технологию обработки поверхности пластин кремния для формирования эффективного потенциального барьера ITO/SiO_x/n-Si. Так как граница раздела гетероперехода совпадает с поверхностью контактирующих материалов, эти поверхности до и после процесса формирования перехода должны оставаться идеальными [11]. Только в этом случае, как отмечается в [12],

формирование тонких наноразмерных толщин слоя SiO_x во время осаждения ITO на полированную и тщательно очищенную поверхность пластины Si приводит к образованию ОПДП структур, которые могут использоваться для изготовления высокоэффективных гетеропереходных n⁺ITO/SiO_x/n-Si солнечных элементов.

Для определения оптимальной толщины слоя ITO, играющего в переходе n⁺ITO/SiO_x/n-Si роль эмиттера, на пластины кремния, подверженные обработке соответствующей четвертому типу исследованных образцов, эти тонкие слои осаждались в одинаковых условиях, но в течение различного времени. Толщины слоев определялись с помощью AFM методики. На рис. 5 представлена зависимость эффективности изготовленных фотоэлементов от толщины эмиттера. Видно, что толщина фронтальной компоненты исследованных объектов должна быть равной ~ 0,25 мкм.

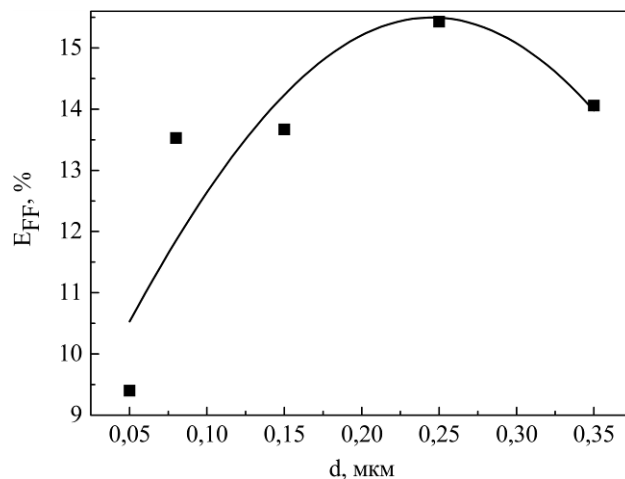


Рис. 5. Зависимость эффективности фотоэлементов ITO/SiO_x/n-Si от толщины слоя ITO.

Установив оптимальную методику обработки поверхности базовой компоненты структуры ITO/SiO_x/n-Si и оптимальную толщину фронтальной компоненты этого перехода и используя различной толщины пластины кремния, были изготовлены солнечные элементы с параметрами, представленными в таблице.

В [13] отмечается, что достигнутые значения эффективности преобразования солнечных элементов с ITO/c-Si переходами, полученными при использовании техники пульверизирования, равны 10–15%, причем значения в интервале 13–15% получены в [14–16]. Из таблицы следует, что найденные условия изготовления структур ITO/SiO_x/nSi и на их основе солнечных элементов (СЭ) позволяют достичь наибольшую на сегодняшний день эффективность для такого рода приборов, близкую к 16% (15,93%).

Из данных, представленных в таблице, можно судить и о величине длины диффузии неравновесных носителей заряда в использованных пластинах кремния. Фотоэлектрические преобразо-

Параметры СЭ ITO/SiO_x/n-Si с различной толщиной пластин кремния

Поглощающий материал	$J_{кз}$, мА/см ²	U_{xx} , В	FF	η , %	R_n , Ом	$R_{ш}$, Ом	Толщина пластины, мкм
n-Si 4,5 (100)	31,6	0,538	0,749	12,73	2,95	1067	525
n-Si 4,5 (100)	38,9	0,561	0,730	15,93	0,79	1026	375

ватели на основе стандартных пластин кремния толщиной 525 мкм обладают эффективностью преобразования световой энергии в электрическую 12,73%. Эффективность СЭ, изготовленных на основе того же типа пластин кремния, но с меньшей толщиной (375 мкм), значительно выше (15,93%). Меньшую эффективность преобразования СЭ с большей толщиной пластин кремния можно объяснить рекомбинацией неравновесных носителей в пространстве объема пластин кремния, оставшейся за пределами области пространственного заряда и длины диффузии неравновесных носителей. К тому же это пространство пластины кремния играет роль последовательного сопротивления и увеличивает общее последовательное сопротивление (R_n) СЭ n⁺-ITO/SiO_x/n-Si до 2,95 Ом, что также снижает количественные показатели эффективности. Эти факты указывают на то, что длина диффузии неравновесных носителей в использованных пластинах кремния меньше 525 мкм, очевидно, она порядка 300 мкм, то есть сравнима с толщиной пластин (375 мкм), позволивших получить наибольшую эффективность.

Видно также, что изготовленные структуры, судя по значениям U_{xx} , представляют собой ОПДП структуры с инверсным слоем на границе раздела [17, 18], перспективные, согласно [19], для достижения величин U_{xx} , больших, чем в случае кремниевых *p-n*-переходов.

Фотоответ исследованных структур (см. рис. 6) наблюдается в интервале энергий, соответствующих энергетическим значениям ширины запрещенных зон кремния и ITO.

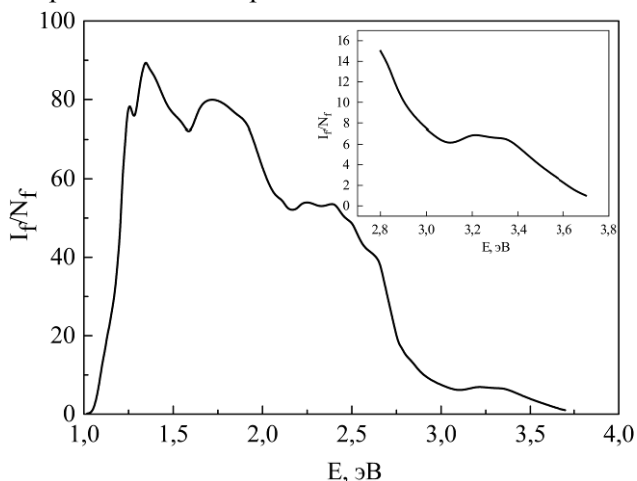


Рис. 6. Спектральное распределение фоточувствительности структур ITO/SiO₂/n-Si.

Действительно, при энергии падающего светового потока, большей 1 эВ, начинается поглощение света в кремнии, происходит генерация электронно-дырочных пар, их разделение электрическим полем перехода и, как следствие, появление электрического сигнала. Этот сигнал наблюдался до энергии светового потока, равной 3,75 эВ, когда свет уже поглощался в очень узкой приповерхностной полосе фронтального слоя ITO и не проникал в кремний, что вело к прекращению фотоответа. Во вставке на рис. 6 показано спектральное распределение фоточувствительности ITO/SiO_x/n-Si в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. Видно, что эти структуры могут служить также базой сенсоров УФ излучения.

ВЫВОДЫ

1. Предложенные технологические условия изготовления фотоэлектрических преобразователей типа оксидный полупроводник/диэлектрик/базовый полупроводник (ITO/SiO_x/n-Si) дают возможность:

- разработать приборы повышенной эффективности, достигающей значения 15,93%;

- исключить травление пластин кремния и тем самым упростить их химическую обработку в технологической цепочке изготовления названных элементов;

- получить поверхность фронтальной компоненты ITO в виде массива соприкасающихся четырехгранных пирамид высотой ~ 50 нм и сторонами основания, равными от 100 до 200 нм, являющейся наноструктурированной, уменьшающей эффект отражения падающего излучения и, следовательно, повышающей его поглощение.

2. Исследованные барьерные структуры ITO/SiO_x/n-Si представляют собой структуры типа ОПДП с инверсным слоем на границе раздела гетероперехода.

3. Спектральное распределение фоточувствительности структур ITO/SiO_x/n-Si охватывает широкий интервал энергий (1,1 эВ – 3,7 эВ), включающий и УФ часть спектра солнечного излучения, что свидетельствует о возможности использования их в качестве сенсоров УФ излучения.

Данная работа была выполнена в рамках институционального проекта CSSDT-15.817.02.04А при финансовой поддержке проекта STCU 5985.

ЛИТЕРАТУРА

1. DuBow J.B. and Burkt D.E., Sites J.R. *Appl Phys Lett*. 1976, **29**(8), 494–496.
2. Ma Z.Q. and B. He TCO-Si Based Heterojunction Photovoltaic Devices, Chapter in the Book “*Solar Cells – Thin-Film Technologies*”, Ed. L. Kosyachenko. Rijeka, Croatia: InTech, 2011. 111–136.
3. Simashevici A., Serban D. and Bruc L. Solar Cells on the Base of Semiconductor-insulator-semiconductor Structures. Chapter in the Book “*Solar cells – silicon wafer-based technologies*”. Ed. L. Kosyachenko, InTech, 2011. 299–332.
4. Badawy W., Deckert F. and Doblhofer K. *Sol Energ Mater*. 1983, **8**, 363–369.
5. Afify H.H., Momtaz R.S., Badawy W.A., Nasser S.A. *J Mater Sci-Mater El*. 1991, **2**, 40–45.
6. Otto M., Kroll M., Käsebier T., Lee S.-M., et al. *Adv Mater*. 2010, **22**, 5035–8.
7. Matthias Kroll, Martin Otto, Thomas Käsebier, Kevin Fuchs, et al. *Proc. SPIE 8438*. Photonics for Solar Energy Systems IV, Brussels, Belgium, April 16, 2012. 843817. doi:10.1117/12.922380.
8. Hongjie Lv, Honglie Shen, Ye Jiang, Chao Gao, et al. *Appl Surf Sci*. 2012, **258**(14), 5451–5454, doi:10.1016/j.apsusc.2012.02.033.
9. Патент SU №1533590, (1988). *Способ изготовления фотовольтаического элемента*.
10. Spyros Diplas, Andriy Romanyuk, Annett Thøgersen and Alexander Ulyashin. *Phys Status Solidi A*. 2015, **212**, 1, 47–50. doi: 10.1002/pssa.201431773.
11. Розанов В.В., Евстрапов А.А. *Научное приборостроение*. 2007, **17**, 4, 3–8.
12. Løvvik O.M., Diplas S., Romanyuk A. and Ulyashin A. *J Appl Phys*. 2014, **115**, 083705. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866991>.
13. Romero R., López M.C., Leinen D., Martín F., Ramos-Barrado J.R. *Mater Sci Eng B*. 2004, **110**, 87–93.
14. Margues F. and Chambouleyeron I. *Solar Cells*. 1986, **17**, 167–181.
15. Kobayashi H., Kogetsu Y., Ishida T. and Nakato Y. *J Appl Phys*. 1993, **74**, 4756. <http://dx.doi.org/10.1063/1.354346>.
16. Ishida T., Kouno H., Kobayashi H. and Nakato Y. *J Electrochem Soc*. 1994, **141**, 5, 1357–1361. doi: 10.1149/1.2054923.
17. Malik O., De la Hidalga-W.F.J., Zuniga-I., C. & Ruiz-T.G. *J Non-Cryst Solids*. 2008, **354**(19–25), 2472–2477.
18. Malik Oleksandr and Hidalga-W.F. Javier De la. Efficient Silicon Solar Cells Fabricated with a Low Cost Spray Technique. Ed. Radu D. Rugescu. Chapter in the Book “*Solar Energy*”. Vukovar, Croatia: InTech, 2010. 81–104.
19. Hezel R. *Prog Photovoltaics: Research and Applications*. 1997, **5**(2), 109–120.

Поступила 17.11.14
После доработки 15.05.15

Summary

The ITO/SiO_x/n-Si structures were fabricated by spraying of indium and tin chloride solutions on the surface of (100) silicon wafers with a resistivity of 4.5 Ω·cm. The influence of the Si surface condition on the effectiveness of structures such as photovoltaic cells was investigated. It is shown that structures with an untreated surface of silicon wafers are most efficient. Solar cells on the base of the studied ITO/SiO_x/n-Si structures with an inversion layer demonstrate a conversion efficiency close to 16% in the conditions of AM 1.5.

Keywords: solar cell, ITO, Si, heterojunction, conversion efficiency.