07;09

Фотолюминесценция в области края фундаментального поглощения текстурированного без маскирования монокристаллического кремния

© А.М. Емельянов¹, С.Н. Аболмасов², Е.И. Теруков^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург ² Научно-технический центр тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург E-mail: Emelyanov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 марта 2016 г.

Проведено сравнение эффективностей вывода краевой люминесценции из монокристаллического кремния для трех структур: текстурированной без маскирования, нетекстурированной и текстурированной с использованием маскирования по технологии высокоэффективных солнечных элементов. Наибольшая эффективность получена для структуры, текстурированной без маскирования. В условиях безызлучательной рекомбинации, описываемых постоянной времени экспоненциального спада фотолюминесценции (ФЛ) ~ 0.11 ms, для текстурированной без маскирования структуры величина коэффициента преобразования мощности излучения на длине волны ~ 0.66 μ m, равной 75 mW, в выходящую из полупроводника мощность краевой ФЛ составила $\eta \approx 0.8\%$. Измерены диаграммы направленности краевой ФЛ для трех исследованных структур.

Монокристаллический кремний (*c*-Si) относится к непрямозонным полупроводникам и многие годы считался неэффективным источником краевой (в области края фундаментального поглощения) люминесценции. Такие представления были опровергнуты только в начале века в работе [1]. В этой работе, а затем и в ряде других исследований [2–5] было доказано, что при обеспечении низкого уровня безызлучательной рекомбинации и эффективного вывода излучения из объема *c*-Si возможно достичь очень высоких для класса непрямозонных полупроводников внешней квантовой эффективности (η_{ext})

55

и мощности краевой люминесценции, которые сопоставимы с аналогичными параметрами для прямозонных полупроводников. Насколько нам известно, современные рекордные величины η_{ext} для кремния при комнатной температуре составляют ~ 6% для фотолюминесценции ($\Phi\Pi$) [2] и ~ 0.85% для электролюминесценции (ЭП) [3,4]. Для краевой ЭЛ *с*-Si светодиодов при комнатной температуре достигнуты максимальная излучаемая мощность $\sim 46 \, \mathrm{mW}$ [3] и мощность краевой ЭЛ, излучаемая с единицы поверхности, $\sim 65 \, \text{mW/cm}^2$. Основные результаты исследований краевой люминесценции c-Si последних лет изложены в [5-7]. В указанных исследованиях рекордные параметры получены с использованием для увеличения выхода ФЛ и ЭЛ из полупроводника наружу текстурирования полированной поверхности c-Si путем анизотропного травления c-Si через маску, изготовленную с использованием литографии. В результате на поверхности c-Si образовывались регулярно расположенные пирамиды с базовым размером $\sim 10\,\mu{\rm m}$ [1,8]. Согласно [1], такое текстурирование позволяет увеличить выход краевой ЭЛ примерно в 10 раз. Однако давно известно [9], что текстурирование поверхности *c*-Si, ориентированной в плоскости (100), можно проводить и путем анизотропного травления без маскирования и полировки поверхности. Это значительно упрощает и удешевляет процесс текстурирования. В настоящей работе впервые исследована ФЛ текстурированного без использования маскирования кремния с целью изучения возможностей применения этой технологии для создания высокоэффективных источников краевой люминесценции c-Si.

Для исследований использовались изготовленные с использованием зонной плавки две пластины *n*-Si, толщиной 180 и 280 μ m, с удельным сопротивлением 1–5 Ω · cm, ориентированные в плоскости (100). После стравливания нарушенных резкой слоев *c*-Si и отмывок пластин от продуктов травления одна из пластин (толщиной 180 μ m) погружалась в раствор КОН + IPA (изопропиловый спирт) при температуре 80°С на 30 min. В результате на обоих поверхностях этой пластины кремния была сформирована текстура в виде пирамид, микрофотография которой представлена на рис. 1. Как видно из рис. 1, средний базовый размер пирамид значительно меньше 10 μ m и наблюдается значительный разброс размеров пирамид, они расположены хаотично. Средняя высота пирамид составила 2.1 μ m. Для пассивации поверхностей и уменьшения таким образом поверхностной рекомбинации на обе пластины с двух сторон были нанесены слои аморфного кремния (α -Si:H)



Рис. 1. Микрофотография текстурированной без маскирования поверхности *c*-Si.

толщиной 15 nm. Для этого пластины подвергались предварительной очистке от органических и металлических загрязнений с последующим снятием собственного оксида кремния непосредственно перед стадией нанесения пассивирующих *a*-Si:H слоев методом плазмохимического осаждения. Для сравнительных исследований использовалась также полученная резкой солнечного элемента (СЭ) структура, конструкция, технология и параметры которой ранее описывались в [1,4,10]. Толщина структуры составляла ~ 400 μ m, а базовый размер пирамид ~ 10 μ m.

Для возбуждения ФЛ использовался полупроводниковый лазер, излучающий на длине волны $\sim 0.66 \,\mu\text{m}$ с максимальной мощностью $W = 75 \,\text{mW}$. Излучение лазера фокусировалось на поверхности образцов в пятно с линейными размерами $0.7-0.9 \,\text{mm}$. Для регистрации краевой ФЛ использовался работающий при комнатной температуре германиевый фотодиод с фильтром, пропускающим только излучение из области краевой ФЛ *c*-Si. Излучение лазера модулировалось с частотой 10 Hz при длительности импульсов $\sim 3 \,\text{ms}$ и длительности фронтов не более $1 \,\mu\text{s}$. Коэффициенты отражения лазерного излучения



Рис. 2. Нормированные зависимости интенсивности краевой ФЛ от угла к поверхности *c*-Si при нормальном падении лазерного излучения: *1* — для текстурированной без маскирования поверхности, *2* — для нетекстурированной поверхности, *3* — для текстурированной с применением литографии и базовым размером пирамид 10 µm поверхности СЭ.

от диффузно отражающих поверхностей образцов при нормальном падении излучения лазера определялись из измерений площадей под графиками угловых распределений отраженного изучения лазера для исследуемых поверхностей и белой диффузно отражающей поверхности с известным коэффициентом диффузного отражения. В таких экспериментах германиевый фотодиод с фильтром, отсекающим ФЛ, перемещается в горизонтальной плоскости по окружности с центром в месте падения лазерного луча на образец. Мощность ФЛ измерялась по описанной в [4] методике.

На рис. 2 представлены нормированные зависимости интенсивности краевой ФЛ от угла к поверхности структуры для исследованных структур при нормальном падении лазерного излучения. Разбросы экспериментальных значений не превышали размеров экспериментальных



Рис. 3. Кинетика спада краевой ФЛ при комнатной температуре после достижения квазиравновесной интенсивности и выключения лазера: 1 — текстурированная без маскирования структура, 2 — нетекстурированная структура, 3 — текстурированный СЭ с базовым размером пирамид $10 \,\mu$ m.

точек на графиках. Текстурирование привело к значительному сужению диаграмм направленности ФЛ, несколько большее сужение — для текстурирования без маскирования. При сравнительных исследованиях интенсивностей ФЛ для различных структур измеренные для угла наблюдения ~ 90° интенсивности ФЛ были увеличены пропорционально площадям под соответствующими распределениями на рис. 2. На рис. 3 для исследованных структур представлены зависимости интенсивности краевой ФЛ от времени (t) после достижения квазиравновесной интенсивности и выключения лазерного излучения. Все зависимости носят экспоненциальный характер с постоянной времени спада ФЛ τ_d . Величины τ_d для текстурированной без маскирования и нетекстурированной структур практически не изменялись при уменьшении W от 75 mW примерно на порядок. Средние величины τ_d для различных структур

различались, но разброс величин τ_d по площадям пластин позволил нам для удобства сравнения подобрать участки поверхности структур, где величины au_d практически не различались и составляли $\sim 120\,\mu s.$ Это позволило считать практически одинаковыми и величины эффективных времен жизни носителей заряда (т). Кроме того, для удобства сравнения кинетика нетекстурированной структуры измерялась при $W = 75 \, \text{mW}$, а для текстурированных структур со значительно меньшим коэффициентом отражения W была уменьшена настолько, чтобы во всех трех случаях в c-Si в единицу времени проникало практически одинаковое количество (N_{hv}) квантов лазерного излучения. Поскольку количество создаваемых лазером неосновных носителей заряда прямо пропорционально величинам N_{huv} и τ , при практическом равенстве этих величин для различных структур обеспечиваются практически одинаковые величины скорости излучательной рекомбинации для краевой ФЛ. Это следует из доминирования механизма излучательной рекомбинации через свободные экситоны [5–7]. Согласно рис. 3, при t = 0 интенсивность ФЛ для текстурированной без маскирования структуры в 16.4 раза выше, чем для нетекстурированной, и в 2.5 раза выше, чем для СЭ. Следовательно, описанная выше текстурированная без маскирования структура обеспечивает наибольшую среди исследованных структур эффективность вывода излучения краевой ФЛ из c-Si.

Определенная для текстурированной без маскирования структуры эффективность преобразования мощности возбуждения в излучаемую мощность краевой люминесценции (с учетом ФЛ, выходящей с обратной стороны пластины) составила $\eta \approx 0.8\%$ при $\tau_d \approx 0.11 \,\mathrm{ms}$ и W = 75 mW. В работе [1] при исследованиях ЭЛ СЭ была получена примерно такая же величина η (~0.85% при 300 K), но для τ , оцененной авторами [1] на уровне около 1 ms. Увеличение для исследованной текстурированной без маскирования структуры величины τ_d до значений $\sim 0.38 - 0.39$ ms, достигнутых в работах [3,4] для СЭ, изготовленного по технологии [1], по нашим оценкам, позволило бы достичь величин η не менее 2.7%. Таким образом, результаты работы показывают, что описанная технология с использованием текстурирования без маскирования позволяет не только значительно упростить и удешевить технологию светоизлучающих структур c-Si, но и в перспективе, по-видимому, значительно повысить величины η по сравнению с современным уровнем.

Список литературы

- [1] Green M.A., Zhao J., Wang A. et al. // Nature. 2001. V. 412. P. 805-808.
- [2] Trupke Th., Zhao J., Wang A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 2996– 2998.
- [3] Емельянов А.М., Соболев Н.А. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. В. 4. С. 64–70.
- [4] Емельянов А.М., Соболев Н.А. // ФТП. 2008. Т. 42. С. 336–340.
- [5] Emel'yanov A.M. // High_Efficiency Solar Cells. Physics, Materials, and Devices. Switzerland: Springer International Publ., 2014. P. 59–83.
- [6] Емельянов А.М. // ФТП. 2014. Т. 48. С. 190–195.
- [7] Емельянов А.М. // ФТП. 2015. Т. 49. С. 463–488.
- [8] Campbell P., Green M.A. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. P. 243-249.
- [9] Thomas R.E., Norman C.E., Varma S. et al. // Can. J. Phys. 1987. V. 65. P. 892– 896.
- [10] Емельянов А.М. // ФТП. 2011. Т. 45. Р. 823-828.