

Применение тонких пленок из наночастиц кремния для увеличения эффективности солнечных элементов

© С.Г. Дорофеев*, Н.Н. Кононов[†], В.М. Звероловлев*, К.В. Зиновьев*, В.Н. Суханов*,
Н.М. Суханов*, Б.Г. Грибов*

* Московский государственный университет им. М.И. Ломоносова (химический факультет),
119991 Москва, Россия

[†] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Открытое акционерное общество „Научно-исследовательский институт особо чистых материалов“ ОАО „НИИОСЧМ“,
124575 Москва, Зеленоград, Россия

(Получена 18 апреля 2013 г. Принята к печати 23 мая 2013 г.)

Изучено влияние тонких пленок из наночастиц кремния (nc-Si) на увеличение эффективности преобразования света солнечными элементами из монокристаллического кремния при нанесении таких пленок на их лицевую поверхность. Для формирования тонких пленок использовались нелюминесцирующие наночастицы кремния, имеющие средний диаметр 12 нм с оболочкой из SiO_x ($0 \leq x \leq 2$), и наночастицы кремния диаметром 2 нм с органической оболочкой из октадецена, обладающие способностью к фотолюминесценции в красной области спектра. Обнаружено, что нанесение пленок увеличивает эффективность преобразования солнечных элементов на 12% относительно первоначальной величины. Из анализа вольт-амперных характеристик и спектров отражения солнечных элементов сделан вывод о том, что увеличение эффективности преобразования определяется пассивацией наночастицами дефектов на лицевой поверхности солнечного элемента и уменьшением отражения света от нее.

1. Введение

В настоящее время тонкие пленки, состоящие из аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}$) или из наночастиц кремния (nc-Si), рассматриваются как весьма перспективные элементы солнечных батарей на монокристаллическом кремнии ($c\text{-Si}$), способные повысить эффективность их преобразования.

Увеличение эффективности преобразования определяется уменьшением скорости рекомбинации неосновных носителей на лицевой поверхности солнечной батареи вследствие пассивации поверхностных дефектов, таких, например, как оборванные связи атомов кремния [1–4].

Кроме того, ширина запрещенной зоны пленок $a\text{-Si:H}$ и nc-Si составляет 1.4–2.5 эВ, что существенно больше ширины запрещенной зоны кристаллического кремния. Поэтому такие пленки могут использоваться как антиотражающие покрытия, способные без заметного поглощения пропускать фотоны из длинноволновой области солнечного спектра, эффективно поглощая более высокоэнергетичные (солнечные элементы с лицевой гетероповерхностью) [5–9].

В этой связи отметим весьма перспективную схему солнечного элемента, на лицевой поверхности которого сформировано многослойное покрытие из легированных пленок nc-Si, с наночастицами, подобранными таким образом, что ширина запрещенной зоны максимальна у внешней пленки и уменьшается от слоя к слою в направлении лицевой поверхности пластины $c\text{-Si}$, в которой организован $p\text{--}n$ -переход [10,11].

Кроме отмеченных возможностей пленок nc-Si, укажем на еще один перспективный способ повышения

эффективности солнечной батареи. Этот способ связан с трансформацией коротковолновой составляющей солнечного спектра в длинноволновую при взаимодействии света с пленкой nc-Si наночастицы которой могут люминесцировать в красной области спектра (*light down conversion*) [12–14].

В представленной работе изучалась возможность увеличения эффективности преобразования солнечного элемента (СЭ) за счет пассивации поверхностных дефектов на его лицевой поверхности при нанесении на нее пленки из наночастиц кремния, за счет просветляющего действия пленки и за счет даун-конверсии освещающего излучения в этой пленке.

Фотовольтаические параметры СЭ определялись из вольт-амперных характеристик, интегральных по спектру излучения, освещающего его лицевую поверхность, и из анализа спектрального отклика, полученного при освещении СЭ световыми монохроматическими источниками с дискретным набором длин волн.

В этой статье мы показываем, что нанесение тонких пленок nc-Si на лицевую поверхность коммерческой солнечной батареи без антибликового покрытия и без текстурирования этой поверхности приводит к увеличению эффективности до 12% относительно первоначальной величины в зависимости от толщины нанесенной пленки.

Обнаружено, что нанесение пленок nc-Si повышает внутреннюю квантовую эффективность (IQE) солнечной батареи, причем наибольшее увеличение IQE достигается в длинноволновой области спектра.

Из анализа темновых вольт-амперных характеристик $p\text{--}n$ -перехода солнечного элемента с чистой лицевой поверхностью и с поверхностью, покрытой пленками nc-Si и PLnc-Si, сделан вывод о том, что одной из причин

[†] E-mail: nnk@kapella.gpi.ru

увеличения эффективности солнечной батареи является пассивация поверхностных состояний, которая проявляется в существенном уменьшении обратных токов через $p-n$ -переход.

Из анализа спектров отражения от лицевой поверхности солнечной батареи установлено, что второй главной причиной увеличения эффективности является существенное уменьшение отражения света от нее при нанесении пленок nc -Si и PLnc-Si.

В данном исследовании не было обнаружено заметного вклада даун-конверсии в увеличение эффективности солнечной батареи.

2. Подготовка образцов и методы измерений

В представленной работе исследовались коммерческие солнечные элементы из пластин кристаллического кремния с ориентацией (111). Концентрация доноров в эмиттере составляла $N_D = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, концентрация акцепторов в базовом слое $N_A = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Глубина $p-n$ -перехода составляла $\sim 400 \text{ нм}$. Лицевая поверхность не имела антиотражающего текстурирования, но была покрыта антиотражающим слоем из Ta_2O_5 .

Эффективность преобразования, измеренная с использованием имитатора солнечного излучения с AM 1.5 и плотностью мощности 100 мВт/см^2 , составляла 10–12% для исходных солнечных элементов. В процессе проведения экспериментов антиотражающее покрытие с лицевой поверхности стравливалось в водном растворе HF. После этой процедуры эффективность преобразования СЭ находилась в пределах 9–11%. В дальнейшем для обозначения подобных солнечных элементов мы будем использовать аббревиатуру ЛСЭ (лабораторный солнечный элемент).

Для формирования пленок nc -Si использовались наночастицы двух типов: наночастицы, полученные в результате пиролиза силана [15], и наночастицы, синтезированные при диспропорционировании SiO_x ($x \approx 1$) [16–18]. Средний диаметр наночастиц, полученных при пиролизе силана, составлял 12 нм, их внешняя оболочка состояла из SiO_x ($0 \leq x \leq 2$), и эти наночастицы не обнаруживали фотолюминесценции в видимой области спектра. Наночастицы кремния, синтезированные в результате диспропорционирования SiO_x , имели средний диаметр 2.5 нм и их оболочка в результате гидросилирования была покрыта молекулами октадецена. Данный сорт наночастиц обладал яркой фотолюминесценцией в красной области спектра с квантовым выходом 7–11% [16]. Типичный спектр фотолюминесценции этих наночастиц показан на рис. 1.

В дальнейшем наночастицы, полученные при пиролизе силана, мы будем маркировать nc -Si, а наночастицы, синтезированные в результате диспропорционирования SiO_x , PLnc-Si.

Пленки из наночастиц наносились на лицевую поверхность СЭ посредством накапывания фиксированного

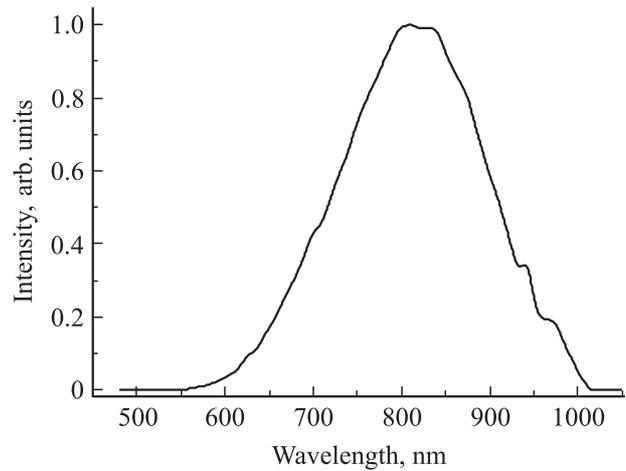


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции наночастиц кремния PLnc-Si, возбуждаемой излучением с длиной волны 405 нм.

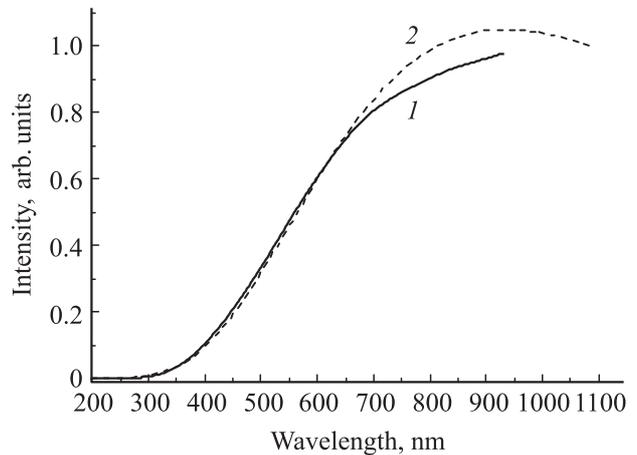


Рис. 2. 1 — спектр излучения галогеновой лампы; 2 — спектр испускания абсолютно черного тела с температурой 3000 К, скорректированный на спектральную зависимость коэффициентов черноты вольфрама.

объема зольей nc -Si в спирте и PLnc-Si в гексане и высушивания на воздухе. Толщина пленок варьировалась ступенчато, повторным накапыванием золь после высыхания предыдущего, и измерялась степ-профилометром Talystep (Taylor–Hobbsen).

В качестве светового источника для измерения эффективности преобразования использовалась галогеновая лампа, спектр излучения которой показан на рис. 2. На этом же рисунке приведен спектр излучения абсолютно черного тела, скорректированный на спектральную зависимость коэффициента черноты вольфрама, — материала, из которого сделана нить накаливания галогеновой лампы. Из сопоставления этих зависимостей следует, что спектр излучения лампы близок к спектру излучения вольфрама с температурой 3000 К. Плотность мощности излучения лампы в плоскости нахождения лицевой поверхности СЭ составляла 300 мВт/см^2 . Для

поддержания постоянной температуры на поверхности СЭ во время измерений эта поверхность обдувалась мощным вентилятором, температура контролировалась посредством припаянного к СЭ термосопротивления Pt 1000 и составляла 30°C. Без вентилятора температура СЭ превышала 90°C.

В наших экспериментах также измерялись спектральный отклик и квантовая эффективность СЭ. Для этих измерений использовался набор светодиодов, максимумам излучения которых соответствовали длины волн 463, 520, 632 и 905 нм соответственно. Плотность мощности всех светодиодов в плоскости расположения исследуемого СЭ составляла 1.0 мВт/см². Площадь лицевой поверхности всех СЭ находилась в пределах 4–4.5 см².

Для вычисления внутренней квантовой эффективности (IQE) измерялись также спектры отражения света от чистой лицевой поверхности СЭ и от поверхности, покрытой исследуемыми пленками nc-Si и PLnc-Si. Спектры отражения регистрировались с помощью спектрофотометра AvaSpec-2048 (Avantes). Кроме того, измерялась интегральная по спектру мощность света, отраженного от лицевой поверхности исследуемого СЭ. В качестве детектора отраженного света в этой схеме служил СЭ с чистой лицевой поверхностью, который располагался параллельно исследуемому СЭ и который предварительно калибровался по мощности, отраженной от покрытия с коэффициентом отражения 95% и от полированной поверхности монокристаллического кремния.

Прохождение света через пленки nc-Si и PLnc-Si, нанесенные на лицевую поверхность СЭ, моделировалось посредством измерения спектров пропускания через аналогичные пленки, но нанесенные на тонкие покровные стекла фирмы „Bio Vitrum“ толщиной 130 мкм.

Для регистрации вольт-амперных характеристик использовались цифровой вольтметр Эксперт 001 (Эконикс) и цифровой осциллограф PCSU1000 (Velleman). Скорость изменения входного напряжения при регистрации вольт-амперных характеристик составляла 10 мВ/с. Изменение величины входного напряжения производилось вручную, а также с помощью электронной схемы имитатора нагрузки, собранной на основе полевого транзистора и генератора пилообразного напряжения. В последнем варианте измерялись напряжение и ток, производимые СЭ на переменной нагрузке, внешнее напряжение не подводилось.

В качестве эталонов сравнения использовались коммерческие СЭ с пирамидально текстурированной лицевой поверхностью и с *p-n*-переходом глубиной 200 нм, сформированным на этой поверхности. Лицевая поверхность этих солнечных элементов имела просветляющее покрытие из нитрида кремния. Эффективность преобразования этих СЭ, измеренная на имитаторе солнечного излучения с АМ 1.5 и плотностью мощности 100 мВт/см², составляла ~17%. В дальнейшем эти солнечные элементы мы будем маркировать КСЭ (контрольные солнечные элементы).

3. Результаты измерений

3.1. Интегральная по спектру эффективность солнечных элементов

Вольт-амперные характеристики, измеренные для ЛСЭ, освещавшихся галогеновой лампой, показаны на рис. 3 (зависимости *I*, 2, 3). На рис. 3 также приведены значения мощности, выделяемой в нагрузку этим же ЛСЭ, в зависимости от напряжения на ЛСЭ (кривые *I'*, 2' и 3'). Кривые *I* и *I'* получены для ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью, кривые 2, 3 и 2', 3' — для ЛСЭ, поверхность которого покрыта одним и двумя слоями пленки PLnc-Si. Толщина каждого слоя составляла 200 нм. Из сопоставления зависимостей *I*, 2, 3 и *I'*, 2', 3' следует, что при нанесении пленок PLnc-Si как ток короткого замыкания, так и выделяемая мощ-

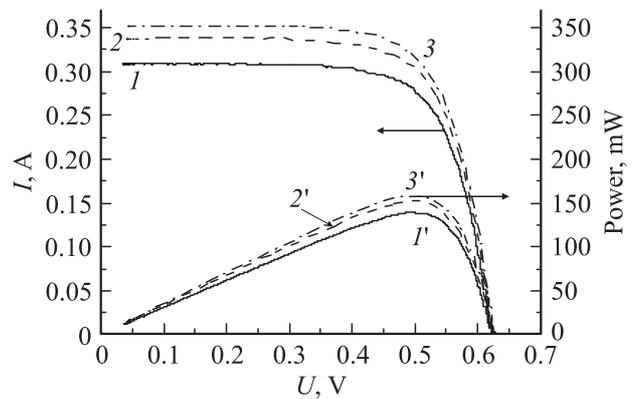


Рис. 3. Зависимости от напряжения тока (*I*, 2, 3) и мощности выделяемой ЛСЭ (*I'*, 2', 3') при его освещении галогеновой лампой с параметрами, указанными в тексте. *I*, *I'* — ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью; 2, 2' — с поверхностью, покрытой пленкой PLnc-Si толщиной 200 нм; 3, 3' — лицевая поверхность ЛСЭ покрыта двумя слоями пленки PLnc-Si толщиной 200 нм каждый.

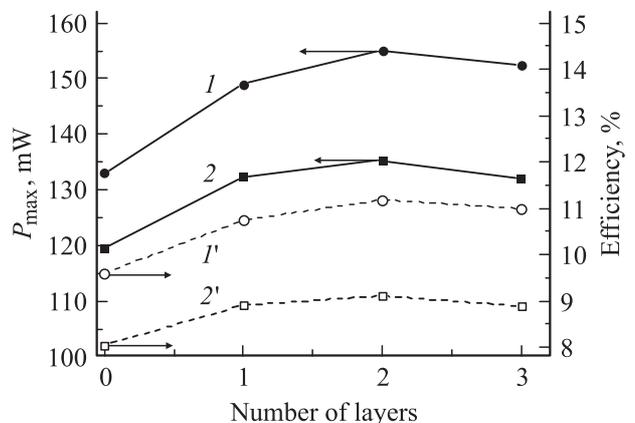


Рис. 4. Зависимости мощности выделяемой ЛСЭ (*I*, 2) и его эффективности (*I'*, 2') от числа слоев толщиной 200 нм каждый, образованных пленкой PLnc-Si на его лицевой поверхности.

ность увеличиваются. Однако при нанесении третьего слоя такой же толщины, когда суммарная толщина покрытия оказывается равной ~ 600 нм, оба эти параметра оказываются меньшими предыдущих.

Зависимость величины выделяемой мощности и эффективности преобразования ЛСЭ, соответствующие рис. 3, показаны на рис. 4 (кривые 1 и 1'). Из этого рисунка видно, что эффективность преобразования ЛСЭ при нанесении первых двух слоев возрастает с 9.6 до 11.2%, а при нанесении третьего уменьшается до 11%. Аналогичное поведение обнаруживают пленки *nc-Si* (кривые 2 и 2') при их нанесении на поверхность ЛСЭ.

3.2. Спектральный отклик солнечных элементов

3.2.1. Темновые вольт-амперные характеристики.

Как хорошо известно, темновые вольт-амперные характеристики позволяют получить полезную информацию о параметрах *p-n*-перехода и о свойствах поверхности пластины кристаллического кремния, в которой этот переход сформирован. Например, функциональная зависимость прямого и обратного токов через *p-n*-переход СЭ позволяет установить наличие примесных состояний в области перехода и наличие центров рекомбинации на лицевой поверхности СЭ.

Темновые вольт-амперные характеристики ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью и с поверхностью, покрытой одним слоем пленки *nc-Si*, а также с комбинированным покрытием, состоящим из пленки *nc-Si* (нижний слой) и пленки *PLnc-Si* (верхний слой), показаны на рис. 5. Из анализа зависимостей, приведенных на рисунке, следует, что нанесение пленок из наночастиц кремния на лицевую поверхность СЭ наиболее существенно сказывается на поведении обратных токов через *p-n*-переход,

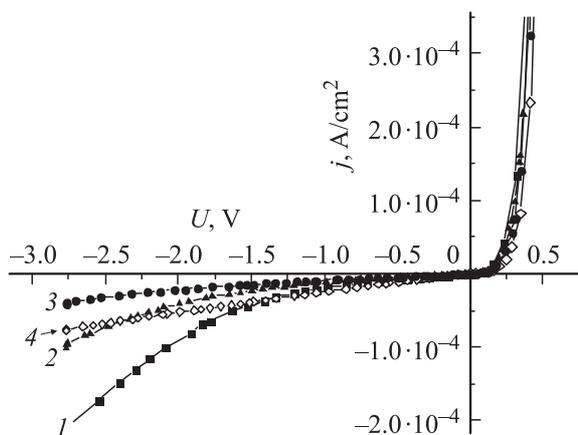


Рис. 5. Темновые вольт-амперные характеристики ЛСЭ: 1 — с чистой лицевой поверхностью; 2 — с поверхностью, покрытой пленкой *nc-Si* толщиной 200 нм; 3 — лицевая поверхность покрыта двухслойной комбинированной пленкой *nc-Si/PLnc-Si* с суммарной толщиной 400 нм; 4 — КСЭ с чистой лицевой поверхностью.

вид функциональной зависимости прямых токов при нанесении пленок меняется незначительно. Из рис. 5 видно, что величина обратного тока существенно уменьшается относительно первоначальных значений (кривая 1) при последовательном нанесении пленки *nc-Si* (кривая 2) и затем пленки *PLnc-Si* (кривая 3). Из сопоставления зависимостей 3 и 4 видно, что величины обратного тока для ЛСЭ, покрытого комбинированной пленкой *nc-Si-PLnc-Si* оказываются заметно меньшими, чем аналогичные величины для КСЭ (кривая 4). Анализ данных зависимостей мы проведем позже.

3.2.2. Оптические характеристики лицевой поверхности СЭ. Поскольку свет, отраженный от лицевой поверхности СЭ, уменьшает его эффективность, одной из основных задач слоя, наносимого на эту поверхность, является уменьшение такого отражения. На рис. 6, а приведены спектры нормального отражения от чистой поверхности ЛСЭ (кривая 2), а также от этой же поверхности, покрытой пленкой *nc-Si* (кривая 3) и комбинацией пленок *nc-Si* (внутренний слой) и *PLnc-Si* (внешний слой) (кривая 4). На этом же рисунке приведены зарегистрированные спектры отражения от полированной поверхности *c-Si* (*p*-тип проводимости, кривая 1) и от поверхности высокоэффективного коммерческого КСЭ с текстурированной лицевой поверхностью и антиотражающим покрытием из нитрида кремния (кривая 5).

Из вида приведенных спектров следует, что отражение от чистой поверхности исследуемого ЛСЭ весьма близко к отражению монокристаллического кремния и уменьшается до величин $\sim 10\%$ при нанесении на лицевую поверхность ЛСЭ пленки *nc-Si*. Еще меньшее отражение $\sim 4\%$ достигается для комбинированного покрытия из пленок *nc-Si* и *PLnc-Si*, причем для фотонов коротковолновой области спектра оно уменьшается почти до 2%. Сравнивая отражение от комбинированного покрытия с отражением от КСЭ, можно утверждать, что даже при отсутствии текстурированности поверхности исследованного нами ЛСЭ данное покрытие весьма эффективно снижает потери энергии на отражение света.

Поскольку кроме потерь на отражение должны учитываться также потери на поглощение света при его прохождении через покрытие, мы смоделировали такие потери, изучив прохождение света через пленки из наночастиц кремния, нанесенных на тонкие (130 мкм) покровные стекла фирмы „BioVitrum“. Толщина пленок была приблизительно такая же, как и у пленок, наносимых на лицевую поверхность ЛСЭ. Спектры пропускания таких пленок показаны на рис. 6, б. Из приведенных спектров видно, что пропускание пленки *nc-Si* во всем диапазоне исследованного спектра превышает 65%. Пропускание пленки *PLnc-Si* в области длин волн 350–450 нм находится в пределах 35–60%, в то время как в диапазоне длин волн, больших 600 нм, оно составляет $\sim 95\%$.

3.2.3. Квантовая эффективность СЭ. Вольт-амперные характеристики освещаемого ЛСЭ измерялись на уровне малого светового сигнала для того, чтобы из-

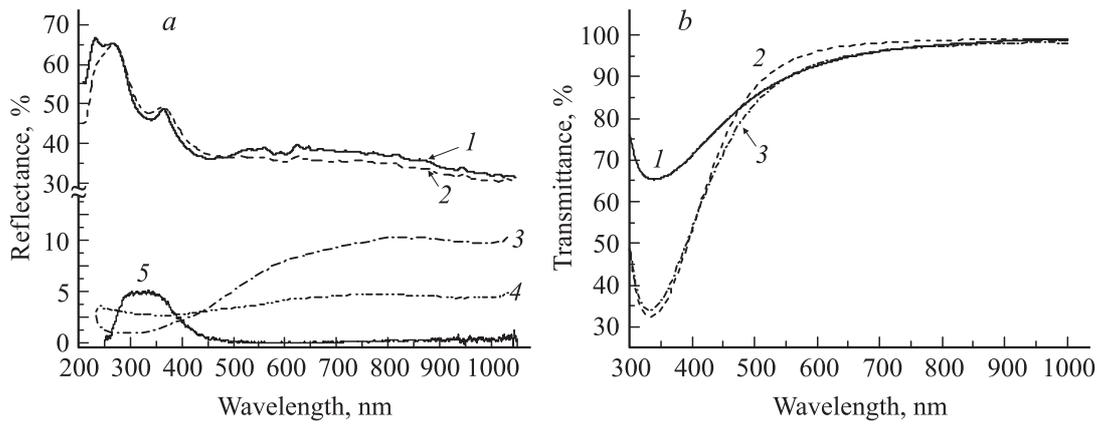


Рис. 6. *a* — спектры отражения: 1 — спектр отражения от поверхности полированной пластины монокристаллического кремния, легированного бором; спектры отражения от лицевой поверхности ЛСЭ: 2 — чистая лицевая поверхность; 3 — поверхность покрыта пленкой nc-Si толщиной 200 нм; 4 — лицевая поверхность покрыта двухслойной комбинированной пленкой nc-Si/PLnc-Si с суммарной толщиной 400 нм; 5 — спектр отражения от чистой лицевой поверхности КСЭ. *b* — спектры пропускания пленок нанокристаллического кремния, нанесенных на покрывные стекла: 1 — пленка nc-Si толщиной 200 нм; 2 — пленка PLnc-Si толщиной 200 нм; 3 — двухслойная комбинированная пленка nc-Si/PLnc-Si с суммарной толщиной 400 нм.

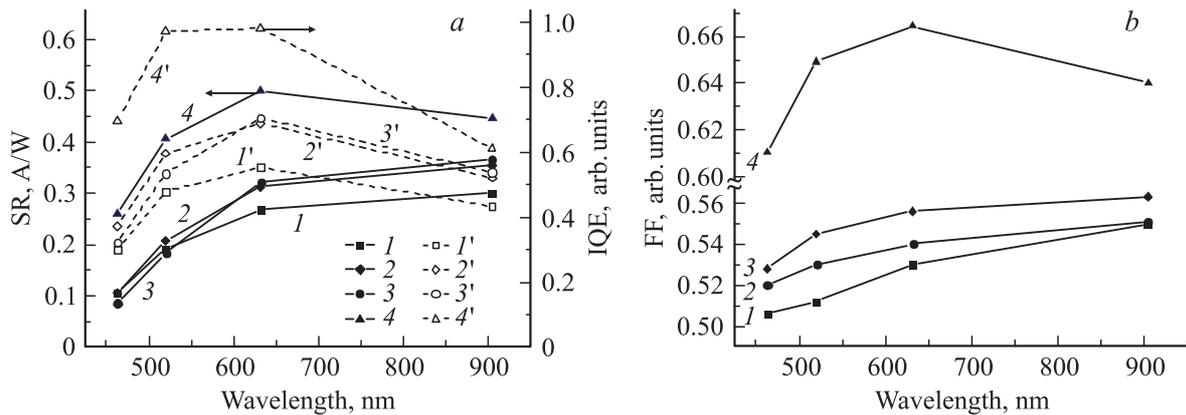


Рис. 7. *a* — спектральный отклик (1, 2, 3) и внутренняя квантовая эффективность (1', 2', 3') ЛСЭ: 1, 1' — чистая лицевая поверхность; поверхность, покрытая: 2, 2' — пленкой nc-Si толщиной 200 нм; 3, 3' — комбинированной пленкой nc-Si/PLnc-Si с суммарной толщиной 400 нм; 4, 4' — ЭСЭ с чистой лицевой поверхностью. *b* — спектральная зависимость фактора заполнения ЛСЭ (1, 2, 3) и КСЭ (4), параметры лицевых поверхностей СЭ такие же, как в пункте *a*.

бежать возмущений *p-n*-перехода, связанных с его перегревом и с избыточной инжекцией носителей. В качестве источников света служили светодиоды, излучающие в полосах вблизи длин волн 463, 520, 632 и 905 нм соответственно. Плотность мощности всех использованных светодиодов подбиралась одинаковой и составляла в плоскости расположения исследуемого ЛСЭ 1.0 мВт/см².

Из вольт-амперных характеристик определялись ток короткого замыкания (*I*_{sc}) и напряжение разомкнутого контура (*U*_{oc}) освещаемого ЛСЭ, а также вычислялась мощность, поглощаемая и выделяемая этим элементом.

Для каждой длины волны освещающего излучения определялись спектральный отклик (SR(λ)) и внутрен-

няя квантовая эффективность (IQE(λ)). Спектральный отклик вычислялся из соотношения

$$SR(\lambda) = \frac{I_{sc}}{S\sigma(\lambda)},$$

где *I*_{sc} — ток короткого замыкания, *S* — площадь лицевой поверхности ЛСЭ и $\sigma(\lambda)$ — плотность мощности светового излучения, падающего на эту поверхность.

Внутренняя квантовая эффективность вычислялась с помощью следующего выражения:

$$IQE(\lambda) = \frac{I_{sc}hc}{eS\sigma(\lambda)(1-R)T\lambda},$$

где *e* — элементарный заряд, *R* — измеренный коэффициент отражения и *T* — пропускание пленок из

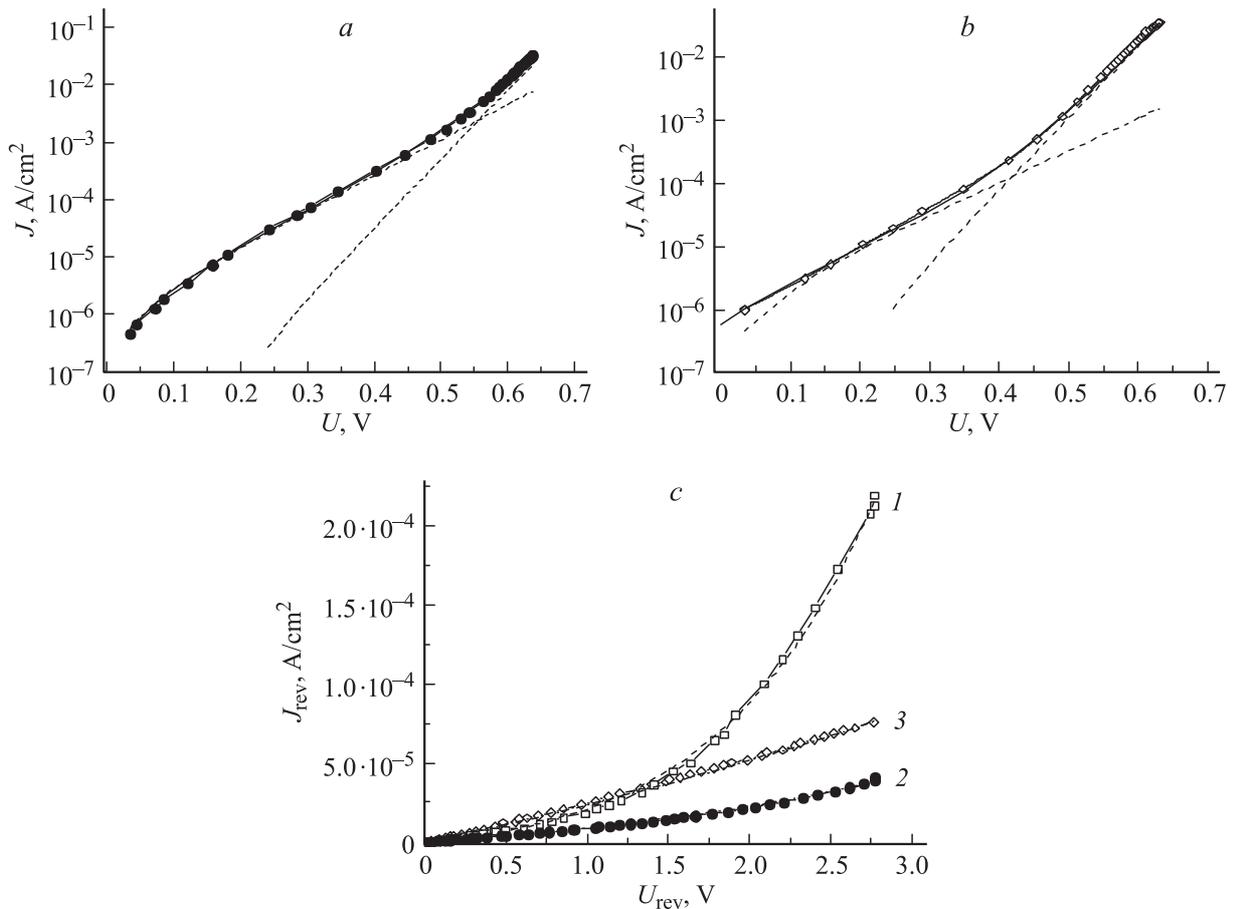


Рис. 8. Прямые темновые токи: *a* — ЛСЭ с лицевой поверхностью, покрытой комбинированной пленкой nc-Si/PLnc-Si; *b* — КСЭ с чистой лицевой поверхностью; *c* — обратные темновые токи. 1 — ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью; 2 — ЛСЭ с лицевой поверхностью, покрытой комбинированной пленкой nc-Si/PLnc-Si; 3 — КСЭ с чистой лицевой поверхностью. Пунктирными линиями показаны численные аппроксимации соответствующих экспериментальных функций.

наночастиц кремния, определенное из модельных экспериментов, описанных выше.

Также из вольт-амперных характеристик определялся фактор заполнения

$$FF(\lambda) = \frac{I_{sc}U_{oc}}{P_{max\lambda}},$$

где $P_{max\lambda}$ — максимальная мощность, выделяемая ЛСЭ при освещении его светом с длиной волны λ .

Спектральная зависимость $SR(\lambda)$ (кривые 1–4) и $IQE(\lambda)$ (кривые 1'–4') показана на рис. 7, *a*, зависимость $FF(\lambda)$ на рис. 7, *b*, причем зависимости 4 и 4' измерены для ЭСЭ.

Из рис. 7, *a* видно, что и спектральный отклик, и внутренняя квантовая эффективность увеличиваются при нанесении пленок из наночастиц кремния на лицевую поверхность СЭ, при этом наибольшее увеличение $SR(\lambda)$ и $IQE(\lambda)$ достигается в диапазоне длин волн ≥ 630 нм. Сравнение $SR(\lambda)$ и $IQE(\lambda)$ ЛСЭ с аналогичными величинами КСЭ показывает, что в ближней ИК области ($\lambda \approx 905$ нм) они мало отличаются. Фактор заполнения также возрастает при нанесении пленок из

наночастиц кремния, при этом наибольшее увеличение $FF(\lambda)$ достигается в коротковолновой области изученного спектра.

4. Анализ содержания дефектов в исследованных солнечных элементах

Для выяснения причин, приводящих к увеличению эффективности преобразования ЛСЭ при нанесении пленок из наночастиц кремния, мы проанализировали динамику изменения темновых вольт-амперных характеристик ЛСЭ в зависимости от вида покрытия их лицевой поверхности. Отметим, что наибольшие изменения при указанной процедуре наблюдаются для обратных токов через $p-n$ -переход ЛСЭ. Величины и функциональные зависимости прямых темновых токов через $p-n$ -переход при нанесении пленок практически не изменяются.

В первую очередь нами была проверена возможность аппроксимации экспериментальных зависимостей законом Шокли, которым описываются электрические

		n_1	n_2	$j_{sc1}, A/cm^2$	$j_{sc2}, A/cm^2$	$j_{sc3}, A/cm^2$	U_0, B	$ j_m , A/cm^2$	$ U_m , B$
ЛСЭ	исходный	2.8	1.09	$1.7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	0.2	$4.9 \cdot 10^{-6}$	1.37
	покрытый	2.7	1.3	$7.9 \cdot 10^{-7}$	$5.7 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	0.2	$1 \cdot 10^{-5}$	4
КСЭ		3.0	1.36	$7.2 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-7}$	0.2	$8.8 \cdot 10^{-5}$	11.1

параметры идеального $p-n$ -перехода в полупроводнике. Однако ни для одного из изученных СЭ, включая контрольный, не удалось подобрать подходящих параметров, соответствующих закономерности Шокли. На рис. 8 показаны зависимости прямых (a, b) и обратных (c) токов от напряжения на $p-n$ -переходе. На этом же рисунке приведены аппроксимации экспериментальных графиков (пунктирные и штриховые линии).

При аппроксимации прямых токов учитывались токи рекомбинации в $p-n$ -переходе (первое слагаемое в формуле (1)) и токи инжекции (второе слагаемое в этой же формуле), а также падение напряжения на $p-n$ -переходе (U_0), которое оказывается существенным при высоком уровне инжекции носителей тока:

$$I = I_{sc1} \left(e^{\frac{eU}{n_1 kT}} - 1 \right) + I_{sc2} \left(e^{\frac{e(U-U_0)}{n_2 kT}} - 1 \right) + I_{sc3}. \quad (1)$$

Кроме того, в аппроксимационные соотношения были включены слагаемые, не зависящие от приложенного напряжения (I_{sc3}), которые мы связывали с поверхностными краевыми токами утечки. В формуле (1) величина e — элементарный заряд, k — постоянная Больцмана и T — абсолютная температура ЛСЭ, которая в наших экспериментах поддерживалась вблизи величины 297 К. Величины n_1 и n_2 в приведенной формуле — коэффициенты неидеальности, которые, также как I_{sc1} , I_{sc2} и I_{sc3} , являются подгоночными параметрами.

Параметры аппроксимации приведены в таблице для ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью (верхняя строка), с поверхностью, на которую нанесена комбинированная пленка толщиной 200 нм из наночастиц $nc-Si$ и $PLnc-Si$ (средняя строка), а также для КСЭ с чистой лицевой поверхностью.

Наличие первого слагаемого в аппроксимационных зависимостях указывает на то, что в кремниевых пластинах обоих СЭ в пределах $p-n$ -перехода присутствует некоторое количество дефектов, которые служат центрами рекомбинации при протекании тока через этот переход. Параметр неидеальности ЛСЭ n_1 значительно уменьшается при нанесении комбинированной пленки $nc-Si$ и $PLnc-Si$ и несколько меньше, чем у КСЭ. Подобное соотношение параметров неидеальности указывает на то, что нанесение пленки слабо влияет на концентрацию дефектов в области $p-n$ -перехода СЭ. Также можно утверждать, что концентрация дефектов в ЛСЭ несколько ниже, чем в КСЭ.

Параметры неидеальности n_2 , приведенные в таблице, для покрытого ЛСЭ и КСЭ близки, в то время как

плотность тока j_{sc2} , определяемого термогенерацией неосновных носителей в p - и n -областях СЭ, приблизительно в 2 раза выше, чем для контрольного образца. Для исходного ЛСЭ параметры n_2 и j_{sc2} существенно меньше, что может быть связано с загрязнением ЛСЭ неконтролируемыми примесями в нанокремнии.

Величина j_{sc3} ЛСЭ с покрытием из комбинированной пленки $nc-Si$ и $PLnc-Si$ составляет $8 \cdot 10^{-8} A/cm^2$, что на порядок меньше, чем аналогичная величина в КСЭ. Лицевая поверхность КСЭ покрыта нитридом кремния, который, во-первых, пассивирует поверхностные дефекты и, во-вторых, существенно уменьшает поверхностные токи утечки. Поэтому соотношение $j_{sc3ЛСЭ} \ll j_{sc3КСЭ}$ указывает на хорошие перспективы применения пленок из наночастиц кремния в качестве покрытий, уменьшающих поверхностные и краевые токи утечки.

Анализ обратных токов через $p-n$ -переход СЭ показал, что насыщение тока, как предсказывает модель Шокли, не достигается во всем диапазоне напряжений, использованных в экспериментах, и величина обратного тока монотонно возрастает с увеличением приложенного обратного напряжения. Вместе с тем экспериментальные зависимости тока невозможно аппроксимировать степенной функцией вида $I_{rev} \propto U^n$, где $n = 1/2$ или $1/3$ в зависимости от формы профиля $p-n$ -перехода [19]. Поскольку подобная зависимость определяется генерацией носителей в $p-n$ -переходе, необходимо допустить, что существует другой, более эффективный механизм переноса зарядов в исследованных СЭ. В процессе поиска подгоночных функций мы обнаружили, что наилучшее совпадение с экспериментальными кривыми дает зависимость вида

$$j_{rev} = \frac{j_m}{U_m} U_{rev} e^{\left(1 + \frac{U_{rev}}{U_m}\right)}. \quad (2)$$

Эта зависимость характерна для туннелирования зарядов под барьером, созданным $p-n$ -переходом между двумя вырожденными областями p - и n -типа, причем U_m — это такое напряжение, при котором достигается экстремум плотности тока j_m [20]. Здесь необходимо отметить, что для более удобного графического представления обратное напряжение U_{rev} , так же как и обратные токи j_{rev} на рис. 8, c , отличаются знаком от прямых напряжений и токов на рис. 8, a и 8, b ($U_{rev} = -U$, $j_{rev} = -j$). Соответственно минимум функции (2) должен находиться в третьем квадранте системы координат, использованной на рис. 8, c , который на этом рисунке не показан. Величины $|j_m|$ и $|U_m|$ приведены в таблице.

Как видно из значений величин U_m , существует качественное отличие между зависимостями $j_{\text{rev}}(U)$ для КСЭ и ЛСЭ. Для КСЭ константа U_m составляет 11 В, вследствие чего экспонента в соотношении (2) превращается в постоянную величину и зависимость обратного тока от напряжения становится практически линейной $j_{\text{revКСЭ}}(U_{\text{rev}}) \propto U_{\text{rev}}$. Такая зависимость характерна для туннелирования под барьером, ширина которого уменьшается с увеличением приложенного напряжения, как это имеет место для p - n -перехода при отсутствии электронных состояний в запрещенной зоне [19].

Так как для КСЭ зависимость $j_{\text{revКСЭ}}(U_{\text{rev}}) \propto U_{\text{rev}}$ наблюдается для очень малых значений приложенного напряжения, это указывает на то, что уровни Ферми в p - и n -областях непосредственно примыкают к потолку валентной зоны и к дну зоны проводимости, и что делает эффективным процесс туннелирования электрона из состояний вблизи потолка валентной зоны p -области непосредственно в зону проводимости n -эмиттера.

Для ЛСЭ зависимости $j_{\text{rev}}(U_{\text{rev}})$ существенно отличаются от линейных, так как для ЛСЭ с чистой лицевой поверхностью $U_m = 1.37$ В, а для ЛСЭ с покрытием пленками nc-Si и PLnc-Si $U_m = 4$ В. Это означает, что в данных случаях туннелирование происходит между группами состояний, находящихся в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. При подобном туннелировании сила туннельного тока зависит не только от ширины барьера, но и от степени перекрытия областей свободных и занятых состояний в запрещенной зоне, которая отражается в экспоненциальном множителе уравнения (2).

При нанесении пленок nc-Si и PLnc-Si сила обратного тока ЛСЭ значительно уменьшается, что указывает на то, что природа данных состояний определяется дефектами лицевой поверхности ЛСЭ, которые пассивируются при нанесении подобных пленок. На пассивацию подобных дефектов при нанесении пленок nc-Si и PLnc-Si также указывает увеличение тока короткого замыкания, которое наблюдается в интегральных по спектру вольт-амперных характеристиках ЛСЭ (см. рис. 3). Можно предположить, что природа этих состояний связана с оборванными связями атомов кремния на межфазной границе Si/SiO_2 поверхности СЭ типа $\bullet\text{Si} \equiv \text{Si}_3$ (P_b -центры) и $\bullet\text{Si} \equiv \text{O}_3$ (E' -центры), на которые указывалось, например, в [20]. Уровни энергии P_b -центров лежат в запрещенной зоне кремния [21] и, следовательно, увеличивают скорость рекомбинации электронно-дырочных пар. В распределении положения уровней, соответствующих P_b -центрам, наблюдаются два пика, которые располагаются на расстоянии 0.2–0.3 и 0.8 эВ ниже дна зоны проводимости кремния [21], поэтому одним из основных источников электронных ловушек непассивированного материала в диапазоне энергий 0.2–0.8 эВ являются состояния $\bullet\text{Si} \equiv \text{Si}_3$. Уровни энергии, соответствующие E' -центрам, расположены вблизи центра запрещенной зоны слоя SiO_2 и являются эффективными ловушками для дырок, так как расположены в непосредственной

близости от границы Si/SiO_2 [22]. Наночастицы кремния, используемые для нанесения пленок в данном исследовании, характеризуются высоким содержанием водорода, находящегося на поверхности наночастиц в виде связей Si-H , Si-H_2 и Si-H_3 [23,24]. В [20,25] сообщается об эффективном уменьшении концентрации P_b и E' -центров при отжиге в водородосодержащей атмосфере. В [5] сообщается о результатах исследований, согласно которым уменьшение концентрации P_b и E' -центров приводит к существенному увеличению тока короткого замыкания наноструктурированных солнечных элементов.

В соответствии с этими результатами представляется весьма вероятным, что атомы водорода, находящиеся на поверхности наночастиц кремния, при нанесении пленок nc-Si PLnc-Si эффективно пассивируют дефекты, связанные с P_b и E' -центрами на лицевой поверхности ЛСЭ, что в свою очередь приводит к увеличению тока короткого замыкания и соответственно к увеличению эффективности этого СЭ.

5. Заключение

В представленной работе мы сообщаем об увеличении эффективности СЭ на основе монокристаллического кремния при нанесении на его лицевую поверхность тонких пленок из наночастиц кремния. В исследованиях применялись наночастицы со средним диаметром 12 нм, внешняя оболочка которых представляла SiO_x ($0 \leq x \leq 2$), и наночастицы диаметром 2.5 нм, покрытые октадециеном, способные к фотолюминесценции в красной области спектра. Обнаружено, что эффективность преобразования СЭ возрастает до 12% относительно первоначальной величины при увеличении толщины пленки до 400 нм, при нанесении более толстых пленок эффективность преобразования уменьшается. Аналогичная зависимость наблюдается для тока короткого замыкания СЭ, который увеличивается на 15% при нанесении подобных пленок. Величина напряжения холостого хода практически не зависит от наличия пленок nc-Si на лицевой поверхности СЭ.

Из анализа спектров отражения света от лицевой поверхности СЭ и спектров пропускания пленок nc-Si , а также вольт-амперных характеристик, измеренных при освещении СЭ слабыми световыми монохроматическими источниками, получены спектральные зависимости внутренней квантовой эффективности и фактора заполнения. Показано, что наибольшее увеличение IQE при нанесении пленок достигается в диапазоне длин волн $\lambda \geq 600$ нм. Отсутствие увеличения IQE в коротковолновой области спектра при нанесении пленок PLnc-Si свидетельствует о том, что влияние преобразования коротковолновой компоненты падающего света в длинноволновую не играет заметной роли в увеличении эффективности СЭ.

Из анализа темновых вольт-амперных характеристик СЭ установлено, что в запрещенной зоне кремния в области p - n -перехода СЭ присутствуют уровни, которые

работают как центры рекомбинации. Нанесение пленок nc-Si и PLnc-Si на лицевую поверхность СЭ практически не влияет на токи рекомбинации, связанные с этими центрами, однако заметно увеличивает токи, связанные с тепловой инжекцией носителей.

Основное влияние пленки nc-Si и PLnc-Si оказывают на обратные темновые токи через $p-n$ -переход СЭ, значительно уменьшая их величину. Характер зависимости токов от обратного напряжения указывает, что они определяются туннелированием носителей через $p-n$ -переход. Концентрация электронных уровней энергии в запрещенной зоне, через которые происходит туннелирование, уменьшается при нанесении пленок nc-Si и PLnc-Si на лицевую поверхность СЭ. Наиболее вероятными источниками подобных уровней являются P_b и E' -центры. Пассивация этих центров осуществляется атомами водорода, которые находятся на поверхности наночастиц кремния, участвующих в формировании пленок.

Список литературы

- [1] F. Einsele, W. Beyer, U. Rau. *J. Appl. Phys.*, **112**, 054905 (2012).
- [2] K.T. Butler, J.H. Harding, M.P.W.E. Lamers, A.W. Weeber. *J. Appl. Phys.*, **112**, 094303 (2012).
- [3] Y. Nasuno, M. Kondo, A. Matsuda. *Appl. Phys. Lett.*, **78**(16), 2330 (2001).
- [4] K. Alberi, H.M. Branz, H. Guthrey, M.J. Romero, I.T. Martin, C.W. Teplin, P. Stradins, D.L. Young. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 123510 (2012).
- [5] K. Watanabe, R. Tsuchiya, T. Mine, Y. Yonamoto, N. Akamatsu, M. Hatano. *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 153902 (2012).
- [6] J. De la Torre, G. Bremond, M. Lemiti, G. Guillot, P. Mur, N. Buffet. *Mater. Sci. Engin. C*, **26**, 427 (2006).
- [7] Eun-Chel Cho, Sangwook Park, Xiaojing Hao, Dengyuan Song, Gavin Conibeer, Sang-Cheo Park, Martin A. Green. *Nanotechnology*, **19**, 245201 (2008).
- [8] Junshuai Li, HongYu Yu, She Mein Wong, Gang Zhang, Xiaowei Sun, Patrick Guo-Qiang Lo, Dim-Lee Kwong. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 033102 (2009).
- [9] G. Conibeera, M. Greena, R. Corkisha, Young Choa, Eun-Chel Chob, Chu-Wei Jianga, Thipwan Fangsuwannaraka, E. Pinka, Y. Huanga, T. Puzzer, T. Trupkea, B. Richards, A. Shalava, Kuo-lung Lind. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 654 (2006).
- [10] Dong Yeol Shin, Jae Hee Park, Sung Kim, Suk-Ho Choi, Kyung Joong Kim. *J. Appl. Phys.*, **112**, 104304 (2012).
- [11] Yasufumi Tsunomura, Yukihiko Yoshimine, Mikio Taguchi, Toshiaki Baba, Toshihiro Kinoshita, Hiroshi Kanno, Hitoshi Sakata, Eiji Maruyama, Makoto Tanaka. *Sol. Energy Mater. and Solar Cells*, **93**(6,7), 670 (2009).
- [12] F. Sgrignuoli, G. Paternoster, A. Marconi, P. Ingenhoven, A. Anopchenko, G. Pucker, L. Pavesi. *J. Appl. Phys.*, **111**, 034303 (2012).
- [13] V. Švrček, A. Slaoui, J.C. Muller. *Thin Sol. Films*, **451–452**, 384 (2004).
- [14] M. Stupca, M. Alsalhi, T. Al Saud, A. Almuhanha, M.H. Nayfeh. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 063107 (2007).
- [15] Н.Н. Кононов, С.Г. Дорофеев, Р.А. Миронов, В.Г. Плотноченко, Е.М. Дианов, А.А. Ищенко. *ФТП*, **54**(8), 1038 (2011).
- [16] S.G. Dorofeev, A.A. Ischenko, N.N. Kononov, G.V. Fetisov. *Current Appl. Phys.*, **12**, 718 (2012).
- [17] Б.Г. Грибов, К.В. Зиновьев, О.Н. Калашник, Н.Н. Герасименко, Д.И. Смирнов, В.Н. Суханов. *Изв. вузов. Электроника*, **4**, 13 (2012).
- [18] A. Anopchenko, A. Marconi, E. Moser, S. Prezioso, M. Wang, L. Pavesi, G. Pucker, P. Bellutti. *J. Appl. Phys.*, **106**, 033104 (2009).
- [19] S. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, N.Y., 1981).
- [20] Yoshiaki Kamigaki, Kenétsu Yokogawa, Takashi Hashimoto, Toshio Uemura. *J. Appl. Phys.*, **80**(6), 3430 (1996).
- [21] E.H. Poindexter, G.J. Gerardi, M.-E. Rueckel, P.J. Caplan, N.M. Johnson, D.K. Biegelsen. *J. Appl. Phys.* **56**, 2844 (1984).
- [22] P.M. Lenahan, P.V. Dressendorfer. *J. Appl. Phys.* **55**, 3495 (1984).
- [23] С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, А.А. Ищенко, Р.Б. Васильев, М.А. Гольдштрах, К.В. Зайцева, В.В. Колташев, В.Г. Плотноченко, О.В. Тихоневич. *ФТП*, **43**(11), 1460 (2009).
- [24] Н.Н. Кононов, Г.П. Кузьмин, А.Н. Орлов, А.А. Сурков, О.В. Тихоневич. *ФТП*, **39**(7), 868 (2005).
- [25] S. Godefroo, M. Hayne, M. Jivanescu, A. Stesmans, M. Zacharias, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V.V. Moshchalkov. *Nature Nanotechnology*, **3**, 174 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

The use of thin films of silicon nanoparticles to enhance the efficiency of solar cells

S.G. Dorofeeva*, N.N. Kononov⁺, V.M. Zverolovlev[•], K.V. Zinoviev[•], V.N. Sukhanov[•], N.M. Sukhanov[•], B.G. Gribov[•]

* Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

⁺ Institute for Physics,
119991 Moscow, Russia

[•] Research Institute for pure materials,
124575 Moscow, Russia

Abstract Studied the effect of thin films of silicon nanoparticles (nc-Si) on the conversion efficiency of single-crystal silicon solar cells at deposition such films on a front surface solar cell. For the formation of thin films used not luminescent silicon nanoparticles with an average diameter of 12 nm with a shell of SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) and nanoparticles with a diameter of 2 nm and organic shell from octadecene with the ability to photoluminescence in the red region of the spectrum. It was found that the deposition of nc-Si films increases the conversion efficiency of solar cells by 12% relative to the initial value. From the analysis of the current-voltage characteristics and the reflectance spectra of solar cells concluded that the increase in the conversion efficiency is defined nanoparticles passivation of defects on the front surface of solar cell and a decrease in the reflection of light from it.