

07

Дефекты с глубокими уровнями в фотоэлектрическом преобразователе с антиотражающей пленкой пористого кремния, сформированной окрашивающим химическим травлением

© В.В. Трегулов¹, В.Г. Литвинов², А.В. Ермачихин²¹ Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина, Рязань, Россия² Рязанский государственный радиотехнический университет, Рязань, Россия

E-mail: trww@yandex.ru

Поступило в Редакцию 16 ноября 2018 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2018 г.

Принято к публикации 21 ноября 2018 г.

Методом токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней проведено исследование дефектов в полупроводниковой структуре фотоэлектрического преобразователя с $p-n$ -переходом и антиотражающей пленкой пористого кремния, изготовленной с применением химического окрашивающего травления. Предложено объяснение влияния режимов формирования пленки пористого кремния на характер трансформации дефектов с глубокими уровнями и основные характеристики фотоэлектрического преобразователя.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47332.17597

Антиотражающая пленка пористого кремния ($por-Si$) на фронтальной поверхности кремниевого фотоэлектрического преобразователя (ФЭП) солнечной энергии с $p-n$ -переходом позволяет существенно повысить его эффективность [1]. Наиболее популярным способом формирования антиотражающей пленки $por-Si$ является анодное электрохимическое травление кремния в электролите на основе HF. Главный недостаток данного способа — малая длительность процесса травления (не более 20–25 с при плотности тока не более 30 мА/см² [1]). Необходимость точного контроля столь короткого промежутка времени может усложнить организацию технологического процесса изготовления ФЭП в условиях промышленного производства и привести к значительному разбросу основных характеристик выпускаемых изделий. Снижение скорости роста пленки $por-Si$ может обеспечить метод химического окрашивающего травления, главная особенность которого заключается в отсутствии внешнего источника тока и применении травителя, содержащего наряду с HF раствор сильного окислителя [2]. При изготовлении ФЭП данный метод используется значительно реже, чем анодное электрохимическое травление [1]. В связи с этим особенности электрофизических процессов с учетом влияния дефектов с глубокими уровнями (ГУ) в таких ФЭП исследованы недостаточно.

Экспериментальные образцы изготавливались на кремниевых монокристаллических пластинах p -типа проводимости с удельным сопротивлением $1 \Omega \cdot \text{cm}$ и ориентацией поверхности (100). Глубина залегания n^+ - p -перехода составляла 0.5 мкм. Пленка $por-Si$ формировалась на поверхности n^+ -слоя методом химического окрашивающего травления с использованием травителя HF:KMnO₄:C₂H₅OH (соотношение 1:0.5:1). Окислитель KMnO₄ вводился в состав травителя в виде водного

раствора. Пленка $por-Si$ формировалась при различных значениях концентрации C водного раствора окислителя и разных длительностях процесса травления t_{et} . Величины C и t_{et} для исследованных образцов указаны в таблице. Контакты к пленке $por-Si$ и кремниевой подложке p -типа формировались на противоположных поверхностях полупроводниковой структуры с помощью серебряной пасты ФС-1127.

Для исследования дефектов с ГУ применялся метод токовой релаксационной спектроскопии глубоких уровней (CDLTS) [3]. Заполнение и опустошение ГУ проводилось импульсным напряжением. Амплитуда напряжения импульса заполнения составляла 0 В, опустошение ГУ осуществлялось при напряжении обратного смещения 2 В. При выбранном режиме заполнения ГУ происходит преимущественно заполнение ловушек основных носителей заряда — дырок. Режим измерения был выбран из соображений оптимального соотношения сигнал/шум. Сигнал релаксации тока анализировался с помощью весовой функции „lock-in“.

Спектры CDLTS исследуемых образцов, измеренные при постоянной времени 1.18 мс, показаны на рис. 1–3, для сравнения также представлен спектр ФЭП с n^+ - p -переходом без пленки $por-Si$ (образец № 1). Основные параметры ГУ (энергия активации E_t с указанием погрешности и концентрация N_t) приведены в таблице. Достаточно большой разброс величин E_t может быть обусловлен наложением сигналов от нескольких ГУ с близкими значениями E_t .

Спектры CDLTS образцов, исследованных в настоящей работе, и образцов с пленкой $por-Si$, сформированной анодным электрохимическим травлением [4], имеют некоторые сходства. Общими для обоих типов образцов являются ГУ $H3$ и $H5$.

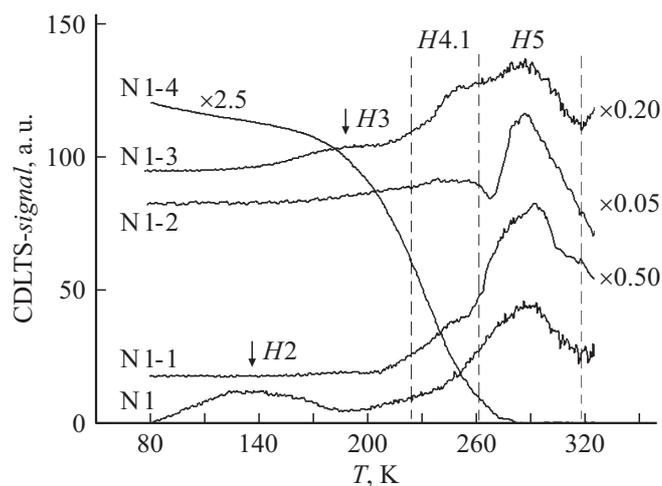


Рис. 1. Спектры CDLTS образцов № 1-1, 1-2, 1-3, 1-4, изготовленных при $C = 0.025$ М, а также образца № 1 без пленки *por-Si*.

На спектрах всех образцов присутствует ГУ $H5$ (см. таблицу). Травление при $C = 0.025$ М и величинах $t_{et} = 0.5$ и 1.0 min приводит к существенному снижению N_t ГУ $H5$ по сравнению с аналогичной величиной для образца ФЭП без пленки *por-Si* (образец № 1) (рис. 1). Также на CDLTS-спектрах образцов, в которых травление проводилось при $C = 0.025$ М, присутствует ГУ $H4.1$. В образцах с пленкой *por-Si*, изготовленной с применением анодного электрохимического травления [4], ГУ $H4.1$ не наблюдался. Травление при $C = 0.025$ М и $t_{et} = 0.5$ min не приводит к существенному изменению N_t ГУ $H4.1$ по сравнению с величиной N_t для образца № 1. С увеличением t_{et} до 1.0 min N_t ГУ $H4.1$ заметно снижается. Отмеченное снижение N_t ГУ $H5$ и $H4.1$ может объясняться влиянием процесса травления. Травление полупроводникового материала более интенсивно протекает по дефектным областям, что может приводить к снижению N_t [5]. Снижение N_t также может быть связано с эффектом пассивации дефектов с ГУ при формировании пленки *por-Si* [6–8]. Этим также может объясняться отсутствие ГУ $H2$ на спектрах образцов после травления (в отличие от образца № 1). Увеличение времени t_{et} до 2.0 min при $C = 0.025$ М (образец № 1-3) приводит к появлению ГУ $H3$, концентрация ГУ $H4.1$ увеличивается на порядок величины, а концентрация ГУ $H5$ незначительно возрастает по сравнению с таковыми для образца № 1-2. Это можно объяснить появлением локальных проколов плоскости $n^+ - p$ -перехода в результате травления. Дальнейшее увеличение t_{et} до 3.0 min при $C = 0.025$ М (образец № 1-4) приводит к существенной трансформации спектра CDLTS. Форма спектра для образца № 1-4 характерна для поверхностных состояний с концентрацией, равной или превышающей концентрацию мелкой акцепторной примеси в базовой области $n^+ - p$ -перехода. Это может свидетельствовать о существенных нарушениях плоскости $n^+ - p$ -перехода

в результате травления. Аналогичная ситуация характерна для образцов № 2-3 (рис. 2) и № 3-3 (рис. 3), изготовленных при $t_{et} = 3.0$ min и значениях $C = 0.040$ и 0.050 М соответственно.

На CDLTS-спектрах образцов № 2-1 и 2-2, изготовленных при $C = 0.040$ М, присутствует только один ГУ — $H5$ (рис. 2), причем образец № 2-2, изготовленный при $t_{et} = 1.0$ min, характеризуется наиболее низкой концентрацией ГУ $H5$ из всех исследованных в настоящей работе образцов.

На CDLTS-спектре образца № 3-1 с пленкой *por-Si*, сформированной при $C = 0.050$ М и $t_{et} = 0.5$ min, присутствует единственный ГУ — $H5$ (рис. 3). Травление в указанном режиме позволяет существенно снизить N_t ГУ $H5$ для образца № 3-1 по сравнению с таковой для образца № 2-1, изготовленного при том же значении t_{et} и $C = 0.040$ М. Увеличение t_{et} до 1.0 min при $C = 0.050$ М (образец № 3-2) приводит к росту N_t ГУ $H5$ более чем на порядок величины. Также появляется широкий пик

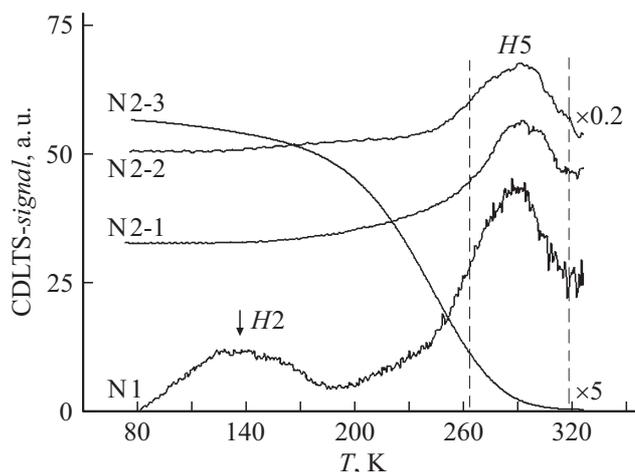


Рис. 2. Спектры CDLTS образцов № 2-1, 2-2, 2-3, изготовленных при $C = 0.040$ М, а также образца № 1 без пленки *por-Si*.

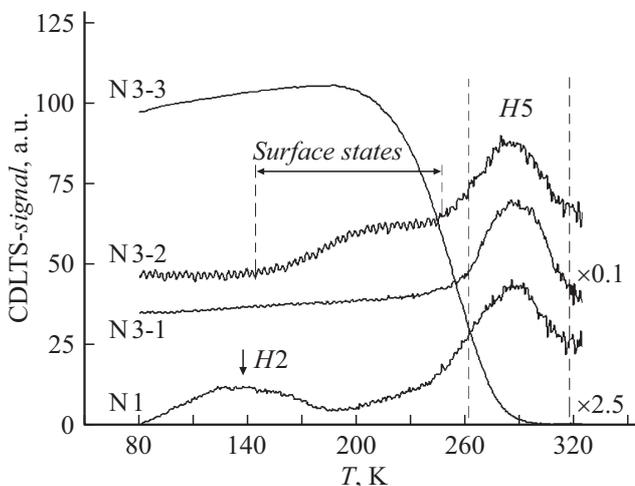


Рис. 3. Спектры CDLTS образцов № 3-1, 3-2, 3-3, изготовленных при $C = 0.050$ М, а также образца № 1 без пленки *por-Si*.

Сведения о режимах формирования пленки *por*-Si экспериментальных образцов, параметрах ГУ и характеристиках ФЭП

Номер образца	C, М	t_{et} , min	Параметры ГУ			Характеристики ФЭП			
			ГУ	E_t , eV	N_t , cm^{-3}	U_{oc} , mV	J_{sc} , mA/cm^2	FF, а. у.	η , %
1	—	—	H2	0.18 ± 0.05	$2.78 \cdot 10^{15}$	505	13.64	0.77	7.08
			H4.1	0.37 ± 0.05	$3.26 \cdot 10^{15}$				
			H5	0.49 ± 0.06	$8.16 \cdot 10^{15}$				
1-1	0.025	0.5	H4.1	0.37 ± 0.05	$3.35 \cdot 10^{15}$	510	30.19	0.78	12.44
			H5	0.49 ± 0.06	$7.05 \cdot 10^{15}$				
1-2	0.025	1.0	H4.1	0.37 ± 0.05	$1.27 \cdot 10^{14}$	520	33.39	0.79	13.72
			H5	0.49 ± 0.06	$5.31 \cdot 10^{14}$				
1-3	0.025	2.0	H3	0.27 ± 0.04	$5.77 \cdot 10^{14}$	520	32.11	0.78	13.42
			H4.1	0.37 ± 0.05	$1.42 \cdot 10^{15}$				
			H5	0.49 ± 0.06	$5.91 \cdot 10^{14}$				
1-4	0.025	3.0	Поверхностные состояния			509	12.42	0.66	4.90
2-1	0.040	0.5	H5	0.49 ± 0.06	$4.05 \cdot 10^{15}$	511	31.43	0.78	13.13
2-2	0.040	1.0	H5	0.49 ± 0.06	$2.8 \cdot 10^{14}$	521	34.58	0.78	14.10
2-3	0.040	3.0	Поверхностные состояния			483	7.12	0.64	2.62
3-1	0.050	0.5	H5	0.49 ± 0.06	$7.95 \cdot 10^{14}$	514	34.67	0.77	13.40
3-2	0.050	1.0	Поверхностные состояния			492	24.45	0.77	10.04
			H5	0.49 ± 0.06	$8.15 \cdot 10^{15}$				
3-3	0.050	3.0	Поверхностные состояния			467	4.85	0.51	1.80

в области энергий активации ГУ H3 и H4.1, который может быть связан с возникновением поверхностных состояний с плотностью $\sim 2.0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ в плоскости $n^+ - p$ -перехода (рис. 3). Дальнейшее увеличение t_{et} до 3.0 min при $C = 0.050 \text{ M}$ (образец № 3-3) приводит к более сильным повреждениям $n^+ - p$ -перехода.

Для исследуемых образцов в таблице представлены основные характеристики ФЭП, измеренные при условиях освещения AM1.5: напряжение холостого хода U_{oc} , плотность тока короткого замыкания J_{sc} , фактор заполнения FF, эффективность преобразования солнечного излучения η . Рост величин U_{oc} , J_{sc} , FF и η для образцов № 1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 3-1 по сравнению с аналогичными величинами для образца № 1 может быть объяснен как снижением отражательной способности, так и уменьшением N_t .

Образцы № 1-2, 2-2, 3-1 с наиболее высокими значениями η характеризуются наибольшими величинами J_{sc} в пределах подгруппы образцов с одинаковыми C и наименьшими значениями N_t . Наблюдаемый рост J_{sc} при снижении N_t может объясняться уменьшением влияния процессов рекомбинации носителей с участием ГУ в области пространственного заряда $n^+ - p$ -перехода. Отмеченное снижение N_t может быть объяснено удалением дефектов при травлении и эффектом пассивации при формировании *por*-Si [4–8]. Увеличение t_{et} в пределах подгруппы образцов с одинаковыми значениями C (по сравнению с образцами № 1-2, 2-2, 3-1) приводит к росту N_t и снижению величин J_{sc} и η , что может объясняться ростом влияния рекомбинации с участием ГУ.

Наиболее высоким значением η обладает образец № 2-2, содержащий только один ГУ H5 с наименьшей концентрацией ($2.80 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$). В то же время образец

ФЭП с наибольшей величиной η , в котором пленка *por*-Si формировалась анодным электрохимическим травлением, содержал ГУ H3 и H5 с концентрациями $2.31 \cdot 10^{14}$ и $2.67 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ соответственно [4]. При этом образец № 2-2 и наиболее эффективный ФЭП, исследованный в [4], имеют близкие величины η (14.10 и 14.27% соответственно). Это можно объяснить более высоким последовательным сопротивлением образца № 2-2 (3.4 Ω) по сравнению с таковым для ФЭП из [4] (2.9 Ω). Оптимизация процесса формирования контактов к пленке *por*-Si с целью минимизации последовательного сопротивления ФЭП в данной работе не проводилась.

Таким образом, применение химического окрашивающего травления для формирования антиотражающей пленки *por*-Si на фронтальной поверхности ФЭП с $p - n$ -переходом позволяет существенно снизить концентрацию дефектов с ГУ по сравнению с аналогичной величиной, полученной при использовании метода анодного электрохимического травления. Использование в качестве окислителя водного раствора KMnO_4 при $C = 0.025$ и 0.040 M позволяет существенно увеличить время t_{et} (по сравнению с анодным электрохимическим травлением), при котором ФЭП имеют наиболее высокое значение η .

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки РФ № 3.9506.2017/8.9 в Рязанском государственном университете им. С.А. Есенина. Спектры CDLIS измерялись на оборудовании Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования при Рязанском государственном радиотехническом университете.

Список литературы

- [1] Handbook of porous silicon / Ed. L. Canham. Springer International Publ., 2014. 1017 p.
DOI: 10.1007/978-3-319-04508-5_95-1
- [2] *Ayat M., Belhousse S., Boarino L., Gabouze N., Boukherroub R., Kechouane M.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2014. V. 9. N 1. P. 482 (1–7). DOI: 10.1186/1556-276X-9-482
- [3] *Ermachikhin A.V., Litvinov V.G.* // *Instrum. Exp. Techn.* 2018. V. 61. N 2. P. 277–282. DOI: 10.1134/S00204 41218020021
- [4] *Трегулов В.В., Литвинов В.Г., Ермачихин А.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2017. Т. 43. В. 21. С. 3–9.
DOI: 10.21883/PJTF.2017.21.45155.16929
- [5] *Батенков В.А.* *Электрохимия полупроводников.* Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2002. 162 с.
- [6] *Улин В.П., Улин Н.В., Солдатенков Ф.Ю.* // *ФТП.* 2017. Т. 51. В. 4. С. 481–496.
DOI: 10.21883/PJTF.2019.04.47332.17597
- [7] *Стецюра С.В., Козловский А.В., Маляр И.В.* // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. В. 4. С. 24–32.
- [8] *Gautier G., Leduc P.* // *Appl. Phys. Rev.* 2014. V. 1. N 1. P. 011101 (1–18). DOI: 10.1063/1.4833575