

07.1;07.2;07.3

Исследование свойств солнечных элементов на основе селективного контакта MoO_x/Si с помощью спектроскопии полной проводимости

© А.И. Баранов^{1,2}, Д.А. Кудряшов^{1,2}, А.В. Уваров^{1,2}, И.А. Морозов^{1,2}, А.А. Максимова^{1,2},
Е.А. Вячеславова^{1,2}, А.С. Гудовских^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: baranov_art@spbau.ru

Поступило в Редакцию 23 марта 2021 г.

В окончательной редакции 9 мая 2021 г.

Принято к публикации 11 мая 2021 г.

Показана возможность применения спектроскопии полной проводимости для оценки качества структур ИТО/ $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$. Продемонстрировано, что при магнетронном напылении слоя ИТО при комнатной температуре в приповерхностной области Si вблизи границы MoO_x/Si формируются радиационные дефекты с глубиной залегания 0.13 и 0.26 eV ниже зоны проводимости с площадью сечения захвата $(1-5) \cdot 10^{-19}$ и $(5-10) \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2$ соответственно. Повышение температуры напыления слоя ИТО до 130°C позволяет снизить концентрацию дефектов ниже порога чувствительности и приводит к значительному улучшению характеристик солнечных элементов.

Ключевые слова: оксид молибдена, кремний, селективный контакт, солнечный элемент, спектроскопия полной проводимости, радиационные дефекты.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51324.18779

Наибольший КПД (26.6%) среди кремниевых однопереходных солнечных элементов (СЭ) был достигнут на основе гетероперехода между аморфным водородизированным и монокристаллическим кремнием ($a\text{-Si:H/c-Si}$) [1], что позволяет одновременно обеспечить высокую селективность носителей заряда и низкий уровень рекомбинации на границе раздела. Недостатком $a\text{-Si:H}$ является паразитное поглощение солнечного излучения в области коротких длин волн, поэтому для его замены идет поиск широкозонных материалов, обеспечивающих пассивацию и селекцию носителей заряда в гетеропереходе; такие структуры называются селективными контактами [2]. Для формирования дырочно-селективных контактов к Si интересны оксиды переходных металлов: TiO_x , VO_x , MoO_x , среди которых наилучшие результаты были получены для СЭ на основе $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$ [3]. Однако их характеристики все еще уступают гетеропереходу $a\text{-Si:H/c-Si}$ вследствие рекомбинационных потерь из-за более высокой концентрации дефектов в приповерхностной области кремния и на границе раздела Si/MoO. Для определения условий формирования селективных контактов и прозрачного проводящего покрытия, обеспечивающих низкую плотность поверхностных состояний и концентрацию дефектов, необходима разработка методов прямого детектирования и характеристики свойств дефектов в таких структурах. Однако проблеме исследования свойств границ раздела селективных контактов посвящено очень малое число работ. В [4] было показано формирование дефектных уровней в структуре MoO_x/Si , но проведенные эксперименты не позволяют с уверенностью заключить, что они являются поверхностными

состояниями, а не откликами из слоя MoO_x . В настоящей работе проведена оценка возможности использования модифицированного метода спектроскопии полной проводимости [5] с вариацией напряжения смещения для характеристики приповерхностных состояний в СЭ с селективными контактами на основе MoO_x . Он основан на одновременном измерении емкости C и проводимости G при разных температурах T и частотах f и ранее был успешно применен для исследования свойств границ раздела гетероперехода $a\text{-Si:H/c-Si}$ [6]. Кроме того, измерение полной проводимости при приложении напряжения прямого смещения позволяет отличить отклик от дефектов, находящихся в приповерхностной области, от отклика от дефектов в объеме [7,8]. В работе представлены исследования свойств границ раздела в структуре ИТО/ $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$ с помощью спектроскопии полной проводимости с использованием напряжения прямого смещения.

Для проведения исследований были изготовлены две фотопреобразовательные структуры на подложке кремния n -типа с удельным сопротивлением $5-10 \Omega \cdot \text{cm}$. Сначала с тыльной стороны одной подложки для формирования омического контакта методом плазмохимического осаждения был нанесен слой нанокристаллического кремния, легированного фосфором, толщиной 40 nm. Далее с помощью обработки в растворе $\text{HF} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 10$ был удален слой естественного оксида кремния с лицевой стороны подложки. Непосредственно после обработки на лицевую сторону методом вакуумного термического напыления при комнатной температуре был нанесен слой MoO_x толщиной 30 nm.

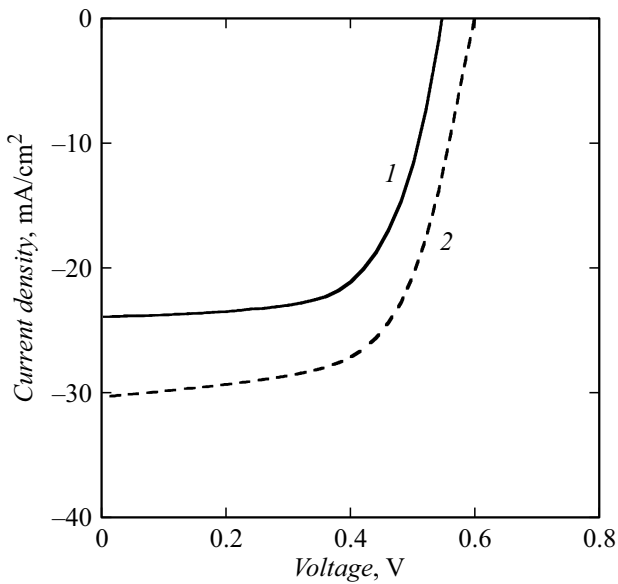


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики фотопреобразовательных структур на основе ИТО/ $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$ при спектре AM1.5G. ИТО получен при комнатной температуре (1) и 130°C (2).

Далее подложка была разделена на две части: на первую сверху методом магнетронного распыления был нанесен слой прозрачного проводящего покрытия ИТО толщиной 100 nm при комнатной температуре, а на вторую — при 130°C . В обоих случаях проводилось распыление мишени ИТО диаметром 76 mm в среде Ag при мощности плазмы 50 W. С тыльной стороны подложки вакуумным термическим напылением был нанесен контактный слой серебра толщиной 200 nm. На верхней стороне поверх ИТО была сформирована контактная сетка на основе серебряной пасты с помощью трафаретной печати. В завершение оба образца, полученные с применением разных режимов формирования ИТО, были отожжены при 180°C в течение 20 min, что позволило достичь линейных вольт-амперных характеристик (ВАХ) для обоих серебряных контактов. ВАХ изготовленных СЭ измерялись с использованием имитатора солнечного излучения Abet Technologies Model 11002 SunLite и источника-измерителя Keithley 2400. Емкостные измерения проводились с помощью прецизионного RLC-измерителя Keysight E4980A-001, для вариации температуры использовался азотный криостат Janis VPF-100. Эффект влияния процесса магнетронного нанесения слоя ИТО на приповерхностный слой Si был ранее замечен в СЭ на основе $a\text{-Si:H/c-Si}$, когда слой ИТО наносился поверх тонкого (около 20 nm) слоя $a\text{-Si:H}$. Было показано, что в данном случае жесткое УФ-излучение Ag-плазмы оказывает, по крайней мере, частичное воздействие на повреждение приповерхностной области Si [9].

ВАХ для двух структур ИТО/ $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$ в стандартных условиях освещения (спектр AM1.5G, освещенность 100 mW/cm^2 , температура 25°C) представлены

на рис. 1. Увеличение температуры напыления ИТО приводит к увеличению напряжения холостого хода (V_{oc}) на 50 mV до 0.59 V и тока короткого замыкания (J_{sc}) с 24 до 30.4 mA/cm^2 . Полученные значения V_{oc} и J_{sc} находятся на уровне лучших достигнутых результатов для структур ИТО/ $\text{MoO}_x/n\text{-Si}$ [4,5]. Существенно более низкие значения V_{oc} и J_{sc} для режима напыления ИТО при комнатной температуре, вероятно, связаны с формированием радиационных дефектов в Si-подложке в процессе магнетронного распыления, что будет исследовано далее.

Для оценки области пространственного заряда (ОПЗ) были проведены измерения вольт-фарадных ($C-V$) характеристик. Измерения проводились на частоте 100 kHz при 300 K. Для обоих образцов наблюдались характерные для структур с пространственным зарядом зависимости $C-V$, отвечающие увеличению ширины ОПЗ с ростом обратного напряжения смещения. Ширина ОПЗ при нулевом смещении составляет $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$. Полученное из зависимости $C-V$ расчетное значение концентрации свободных носителей заряда $1 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$ соответствует концентрации легирующей примеси в подложке, а также измеренной ширине ОПЗ. Кроме того, напряжение отсечки исходя из графика $C^{-2}-V$ составляет 0.8 V, что соответствует полученному ранее в работе для гетероконтакта $\text{MoO}/n\text{-Si}$ [3].

В настоящей работе измерения спектроскопии полной проводимости проведены при температурах от 80 до 360 K и частотах от 20 Hz до 2 MHz, а данные представлены в виде зависимостей $C-T$ (рис. 2). Наблюдаемые ступени на кривых $C-T$ вследствие отклика от дефектных уровней также сопровождаются максимумами на кривых $G-T$. Однако в этих образцах проводимость всей структуры очень большая и растет с нагревом, поэтому пики проводимости, возникающие из-за откликов дефектов, перекрываются с монотонно растущей проводимостью, что приводит к их сглаживанию, поэтому кривые $G-T$ не показаны. При нулевом постоянном смещении для образца с ИТО, осажденным при 130°C , на графиках $C-T$ никаких особенностей, связанных с откликом от дефектных уровней, не наблюдается (кривые 1 и 2 на рис. 2, b), так как емкость монотонно растет с нагревом без перегибов. Для образца с ИТО, нанесенным при комнатной температуре (кривые 1 и 2 на рис. 2, a), обнаружены два перегиба на кривой емкости, что отвечает двум слабым откликам от дефектных уровней с энергиями активации 0.13, 0.26 eV и площадью сечения захвата $(1-5) \cdot 10^{-19}$, $(5-10) \cdot 10^{-19}\text{ cm}^2$ соответственно. Детектирование дефектов для этого образца было ожидаемо, но их низкая концентрация (менее 10^{14} cm^{-3}) в сочетании с малым значением сечения захвата не может объяснить наблюдаемое существенное ухудшение фотоэлектрических свойств. Однако следует отметить, что в данном методе отклик наблюдается, только когда дефектный уровень пересекается с уровнем Ферми. Если отклик обусловлен захватом электронов,

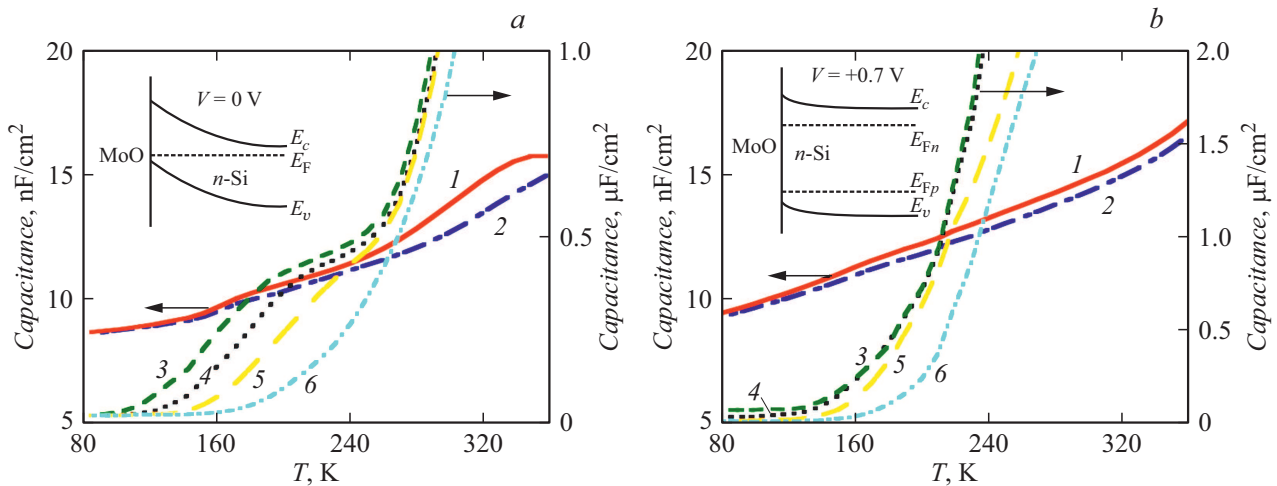


Рис. 2. Зависимости емкости от температуры при напряжении смещения 0 V для частот 5 (1) и 50 kHz (2) и при +0.7 V для частот 0.2 (3), 1 (4), 5 (5) и 50 kHz (6) для образца с ИТО, полученным при комнатной температуре (a) и 130°C (b). На вставках — гетероконтакт MoO_x/n-Si при напряжении смещения 0 (a) и +0.7 V (b).

то при нулевом смещении может наблюдаться отклик дефектов, находящихся на расстоянии сотен нанометров от гетероконтакта (вставка на рис. 2, a). При приложении прямого смещения за счет сдвига квазиуровня Ферми к зоне проводимости область детектирования смещается ближе к границе MoO_x/Si (вставка на рис. 2, b). При прямом смещении значение емкости, обусловленной ОПЗ, очень быстро растет при нагреве до температур более 180 K и на больших частотах 5 и 50 kHz амплитуда ступени емкости отклика от дефектного уровня хуже различима на ее фоне (кривые 5 и 6 на рис. 2, a). Поэтому также показаны меньшие частоты 0.2 и 1 kHz (кривые 3 и 4 на рис. 2, a соответственно), при которых ступень емкости наблюдается при меньших температурах и более выражена. При смещении более +0.7 V амплитуда ступени емкости из-за отклика от дефектных уровней возрастает в несколько раз (кривые 3–6 на рис. 2, a), что означает гораздо большую концентрацию (более 10¹⁵ см⁻³) этих дефектов в приповерхностной области, так как она прямо пропорционально зависит от амплитуды ступени на графике C–T. Напротив, отклик от дефектов, обнаруженных при 0 V, увеличивает амплитуду емкости на 10%. Согласно проведенной численной оценке, основная концентрация дефектов расположена в пределах 100 nm от границы раздела MoO_x/Si. Возрастание сигнала с ростом прямого смещения свидетельствует о том, что регистрируемый отклик соответствует обмену электронами между дефектными уровнями и зоной проводимости; следовательно, определенные энергии активации соответствуют глубине залегания дефектов ниже зоны проводимости.

Повышенная концентрация дефектов в ОПЗ вблизи границы раздела MoO_x/Si приводит к росту рекомбинационных потерь в структуре с ИТО, распыленным при комнатной температуре, что объясняет ее худшие фотоэлектрические свойства. Напротив, для образца с

ИТО, полученным при 130°, откликов при приложении прямого смещения не наблюдается (кривые 3–6 на рис. 2, b), что свидетельствует о концентрации дефектов ниже уровня детектирования в приповерхностной области. Высокое качество приповерхностной области вблизи границ раздела приводит к лучшей эффективности фотопреобразовательной структуры ИТО/MoO_x/n-Si, сформированной с дополнительным нагревом в процессе нанесения ИТО. Отметим, что в процессе формирования омических контактов оба образца были отожжены при 180°C, поэтому концентрация дефектов не может быть уменьшена после специального термического отжига.

Таким образом, в работе впервые показана возможность применения спектроскопии полной проводимости для оценки качества структур на основе селективного контакта MoO_x/n-Si. Использование напряжения прямого смещения позволило определить высокую концентрацию радиационных дефектов в приповерхностной области Si вблизи границы MoO_x/Si, образовавшихся в процессе магнетронного распыления слоя ИТО при комнатной температуре, а также подтвердить, что повышение температуры напыления слоя ИТО до 130°C позволяет значительно уменьшить концентрацию дефектов в приповерхностной области кремния. Проведенная апробация метода свидетельствует о возможности использования спектроскопии полной проводимости для характеристики широкого класса структур на основе селективных контактов.

Финансирование работы

Представленные в работе исследования осуществлены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования № 075-01024-21-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, T. Asatani, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Solar Energy Mater. Solar Cells.*, **173**, 37 (2017). DOI: 10.1016/j.solmat.2017.06.024
- [2] J. Melskens, B. Van de Loo, B. Macco, L. Black, S. Smit, W.M.M. Kessels, *IEEE J. Photovolt.*, **8** (2), 373 (2018). DOI: 10.1109/JPHOTOV.2018.2797106
- [3] T. Sun, R. Wang, R. Liu, C. Wu, Y. Zhong, Y. Liu, Y. Wang, Y. Han, Z. Xia, Y. Zou, T. Song, N. Koch, S. Duhm, B. Sun, *Phys. Status Solidi (RRL)*, **11** (7), 1700107 (2017). DOI: 10.1002/pssr.201700107
- [4] M. Nayak, S. Mudgal, S. Mandal, S. Singh, V. Komarala, *AIP Conf. Proc.*, **2147**, 040014 (2019). DOI: 10.1063/1.5123841
- [5] D.L. Losee, *J. Appl. Phys.*, **46** (5), 2204 (1975). DOI: 10.1063/1.321865
- [6] A.S. Gudovskikh, J.-P. Kleider, E.I. Terukov, *ФТП*, **39** (8), 904 (2005). DOI: 10.1134/1.2010683
- [7] A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, K.S. Zelentsov, A. Jaffre, S. Le Gall, A. Darga, A. Brezard-Oudot, J.P. Kleider, *Phys. Status Solidi A*, **216** (10), 1800617 (2018). DOI: 10.1002/pssa.201800617
- [8] T.P. Weiss, S. Nishiwaki, B. Bissig, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19** (45), 30410 (2017). DOI: 10.1039/C7CP05236G
- [9] B. Demarex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z. Charles Holman, C. Ballif, *J. Appl. Phys.*, **101** (17), 171604 (2012). DOI: 10.1063/1.4764529