

Солнечные элементы конструкции LGCell из мультикристаллического кремния. Применение обработки атомарным водородом

© Г.Г. Унтила[¶], Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Э. Белоусов, В.А. Самородов, А.Ю. Поройков, М.А. Тимофеев, М.Б. Закс[†], А.М. Ситников[†], О.И. Солодуха[†]

НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

[†] Научно-производственная фирма „Кварк“, 350000 Краснодар, Россия

(Получена 8 июня 2010 г. Принята к печати 22 июня 2010 г.)

Впервые получены солнечные элементы конструкции Laminated Grid Cell (LGCell) из мультикристаллического нетекстурированного кремния (mc-Si), эффективность которых составила 15.9%. Исследовано влияние обработки (n^+pp^+)-mc-Si структур атомарным водородом, генерированным горячей нитью и СВЧ плазмой. Гидрогенизация увеличивает параметры кривых, характеризующие зависимость напряжения холостого хода от интенсивности излучения, и длинноволновую (длина волны $\lambda = 1000$ нм) чувствительность солнечного элемента на 10–20%, что свидетельствует о пассивации дефектов mc-Si. Гидрогенизация со стороны эмиттера вызывает увеличение последовательного сопротивления солнечного элемента, уменьшение коротковолновой (длина волны $\lambda = 400$ нм) чувствительности на 30–35%, а также появление пика кислорода в энергодисперсионных спектрах (EDS). Эти эффекты устраняются тонким подтравливанием эмиттера.

1. Введение

Разрабатываемые нами солнечные элементы (СЭ) конструкции Laminated Grid Cell (LGCell) [1] являются альтернативой СЭ, изготовленному по технологии трафаретной печати (screen printing), доминирующей в промышленном производстве кремниевых СЭ, которая имеет свои недостатки и ограничения в достижении высокой эффективности [2]. Солнечный элемент LGCell состоит из полупроводниковой структуры, например, (n^+pp^+)-Si, и двух — лицевой и тыльной — токособирающих систем, в состав которых входят:

1) нанесенный на обе поверхности структуры (или только на лицевую) слой прозрачного проводящего оксида TCO (transparent conducting oxide), который одновременно является прозрачным электродом и просветляющим покрытием;

2) электрические шины (лицевые и тыльные), расположенные рядом со структурой;

3) проволочная контактная сетка, изготовленная из медной проволоки, покрытой контактной композицией, прикрепленная низкотемпературным методом ламинирования одновременно к лицевому (тыльному) слою TCO и лицевым (тыльным) шинам;

4) ламинационная пленка, которая прикреплена к поверхности TCO и фиксирует проволочную контактную сетку.

Ранее с использованием пленок легированного оловом оксида индия (ITO — indium tin oxide) и легированного фтором оксида индия (IFO — indium fluorine oxide) в качестве прозрачных электродов были получены следующие высокоэффективные СЭ конструкции LGCell из монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si):

— односторонний СЭ LGCell с эффективностью 19.2% на основе структуры IFO/(n^+pp^+)-Cz-Si [3] (для сравне-

ния: в 2008 г. в качестве рекордного был заявлен результат 19.1% [4], полученный по технологии трафаретной печати из кремния, выращенного методом бестигельной зонной плавки);

— двусторонний СЭ LGCell IFO/(n^+pp^+)-Cz-Si/ITO с лицевой/тыльной эффективностью 18.5/14.3% [5] и 18.9/12.2%;

— двусторонний СЭ LGCell ITO/(p^+nn^+)-Cz-Si/IFO с лицевой/тыльной эффективностью 16.3/14.5% (текстурированная тыльная поверхность) [6] и 17.7/13.2% (гладкая тыльная поверхность после травления в щелочи) [7];

— односторонний СЭ LGCell на основе гетероструктуры IFO/(pp^+)-Cz-Si с эффективностью 17.8% [8] (предыдущий рекорд был получен в 2006 г. на основе гетероперехода ITO/n-Si [9] и составлял 16.2%);

— двусторонний СЭ с лицевой/тыльной эффективностью 17.2/12.1% [8] на основе гетероструктуры IFO/(pp^+)-Cz-Si/IZO (IZO — indium zinc oxide, оксид цинка, легированный индием), и этот результат не имеет аналогов.

В настоящей работе впервые приводятся результаты изготовления СЭ конструкции LGCell из мультикристаллического кремния (mc-Si). Другой задачей было исследовать влияние обработки исходных диффузионных структур (n^+pp^+)-mc-Si атомарным водородом с целью пассивации дефектов в mc-Si и увеличения эффективности LGCell.

Обработка атомарным водородом (гидрогенизация) является известным эффективным методом пассивации дефектов в кремнии [10–13]. В фотовольтаике наиболее широко используется технология гидрогенизации, основанная на осаждении методом PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) обогащенного водородом слоя SiN_x для получения антиотражающего покрытия и пассивации поверхности, а после диффузии Н в кремний в

[¶] E-mail: GUntila@mics.msu.edu

процессе отжига контактов также для объемной пассивации [14,15]. Однако в конструкции LGCell пленки нитрида кремния не используются. Поэтому гидрогенизацию мы проводили в специальных установках: в первой атомарный водород генерировали СВЧ плазмой, а во второй — горячей нитью. Поскольку до диффузии фосфора и бора проводить гидрогенизацию mc-Si неэффективно, так как при температуре диффузии 800–1000°C водород будет утрачен из-за обратной диффузии, а гидрогенизация после нанесения пленки TCO, как показали наши эксперименты, приводит к ее деградации, то водородную обработку целесообразно проводить для диффузионных структур (n^+pp^+) -mc-Si.

В работе изготавливали односторонние СЭ, которые отличаются от двусторонних тем, что на тыльную p^+ -поверхность наносили металл (эвтектику In–Ga). На лицевую n^+ -поверхность наносили пленку IFO.

2. Методика эксперимента

Для изготовления диффузионных структур (n^+pp^+) -mc-Si использовали пластины мультикристаллического кремния (mc-Si) размером 125 × 125 мм, толщиной 200 мкм, p -типа проводимости с удельным сопротивлением ~ 1 Ом·см. Диффузию фосфора и бора проводили из нанесенных фосфоросиликатного и боросиликатного стекол. Диффузионные структуры были изготовлены фирмой „Кварк“ (г. Краснодар) по стандартному технологическому маршруту, используемому этой фирмой в производстве СЭ. Для проведения дальнейших экспериментов каждая пластина была разрезана на 25 фрагментов размером 25 × 25 мм. Контроль параметров структур проводили исходя из зависимостей напряжения холостого хода (U_{oc}) от интенсивности излучения (J) с помощью методики [16].

Кривые $U_{oc}(J)$ для диффузионных структур измеряли как при лицевом, так и при тыльном освещении в 5 точках образца и усредняли. Фотонапряжение на образце и ток короткого замыкания датчика освещенности регистрировали мультиметрами Sanwa PC5000. Из полученных кривых определяли U_F — фотонапряжение при лицевом освещении, FF — фактор заполнения кривой $U_{oc}(J)$ при лицевом освещении, U_R — фотонапряжение при тыльном освещении, а также U_{FR} — разность U_F и U_R .

Из исследуемых фрагментов были подобраны три пары диффузионных структур таким образом, чтобы образцы в каждой паре имели близкие исходные параметры. При этом первая пара структур имела наибольшие значения фотонапряжений и одновременно минимальные значения U_{FR} , а третья пара характеризовалась наименьшими значениями U_F и U_R и одновременно наибольшей разностью U_{FR} . Средние значения величин U_F и U_{FR} для них составили: 1-я пара (образцы #1А и #1В) — $U_F = 600$ мВ, $U_{FR} = 8$ мВ; 2-я пара (образцы #2А и #2В) — $U_F = 592$ мВ, $U_{FR} = 12$ мВ; 3-я пара (образцы #3А и #3В) — $U_F = 585$ мВ, $U_{FR} = 14$ мВ.

Один образец из каждой пары обрабатывали атомарным водородом. В результате гидрогенизированные образцы составили серию А, а образцы сравнения — серию В. Средние значения параметров для каждой серии также близки: серия А — $U_F = 590$ мВ, $U_R = 579$ мВ, $FF = 78.5\%$; серия В — $U_F = 594$ мВ, $U_R = 583$ мВ, $FF = 78.5\%$.

Обработку структур атомарным водородом проводили с использованием двух установок. В первой установке генерация атомарного водорода происходила в плазме СВЧ разряда. Параметры процесса обработки: давление водорода 10 Торр, температура подложки 500°C, время обработки 40 мин. Во второй установке атомарный водород получали пиролитической диссоциацией на горячей нити. Параметры процесса: давление водорода 10 Торр, температура подложки 600°C, время обработки 12 мин.

Структуры IFO/ (n^+pp^+) -mc-Si получали нанесением пленки IFO методом пиролиза аэрозоли пленкообразующего раствора, полученной ультразвуковым способом (pyrosol) [17,18]. Перед нанесением пленки IFO структуры обрабатывали 30 с в 5%-й HF. Температура осаждения пленки составляла $\sim 475^\circ\text{C}$, длительность осаждения 2 мин. Пленкообразующий раствор состоял из 0.2M InCl₃ + 0.05M NH₄F + 0.1M H₂O в метаноле. Пленки имели голубой цвет, что соответствует толщине $\sim (80-100)$ нм.

Для измерения внешнего квантового выхода использовали осветитель ЛОС-2 с ксеноновой лампой мощностью 1000 Вт и набор интерференционных светофильтров. Для калибровки использовали образец, проверенный в Fraunhofer ISE. Фототок СЭ получали умножением полученной кривой внешнего спектрального отклика на стандарт солнечного спектра AM 1.5G 1000 Вт/м² (ASTMG173).

Для измерения световых вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовали потенциостат П-5848. СЭ прикрепляли с помощью теплопроводящей пасты к термостатируемому столику, температуру которого на уровне $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ стабилизировали термостатом Naake F3. СЭ освещали галогеновой лампой мощностью 1000 Вт через водяной фильтр толщиной 4 см.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Эксперимент 1. Три пары исходно близких диффузионных структур

3.1.1. Влияние гидрогенизации на параметры диффузионных структур. Образцы серии А были гидрогенизированы следующим образом: #1А — в СВЧ плазме с тыльной стороны, #2А — в СВЧ плазме с лицевой стороны, #3А — в установке с горячей нитью с лицевой стороны.

На рис. 1 показано, насколько изменились параметры этих трех образцов после гидрогенизации относительно их исходных значений (ΔU_F , ΔU_R , ΔFF — величины изменений U_F , U_R , FF соответственно). Видно, что поведение образцов, обработанных СВЧ плазмой и горячей нитью, качественно совпадает.

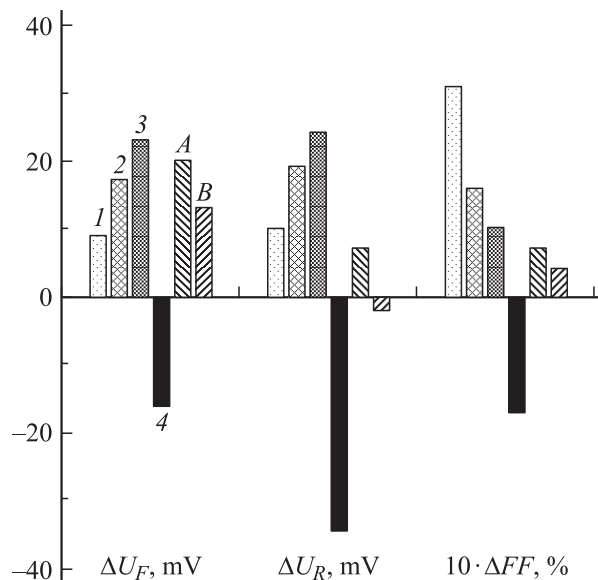


Рис. 1. Изменение параметров относительно их значений для исходных диффузионных структур (фотонапряжения ΔU_F и фактора заполнения ΔFF кривых $U_{oc}(J)$ при лицевом освещении, фотонапряжения при тыльном освещении ΔU_R): 1 — образец #1А, после гидрогенизации в СВЧ плазме с тыльной стороны; 2 — образец #2А, после гидрогенизации в СВЧ плазме с лицевой стороны; 3 — образец #3А, после гидрогенизации в реакторе с горячей нитью с лицевой стороны; 4 — образец #4, после 5 мин отжига в Аг при 500°C; А — среднее для серии А после нанесения пленки IFO; В — среднее для серии В после нанесения пленки IFO.

Обработка диффузионных структур в водороде, причем и с лицевой, и с тыльной стороны, приводит к значительному улучшению (к росту) всех параметров структур. Как и следовало ожидать, для структур, которые имели более низкие исходные значения фотонапряжений, наблюдался их больший рост. В результате значения U_F , U_R и FF после водородной обработки выровнились и составили соответственно для 610 мВ, 600 мВ, 80.9% для #1А, 607 мВ, 597 мВ, 80.7% для #2А, 603 мВ, 593 мВ, 79.7% для #3А.

Особенно важно отметить рост фактора заполнения до высоких значений, 80–81%.

Идеальному диоду, темновая ВАХ которого описывается одноэкспоненциальной функцией $\exp(qU/kT)$, где q — заряд электрона, U — приложенное напряжение, k — постоянная Больцмана, T — температура, соответствует идеальный фактор заполнения кривой $U_{oc}(J)$, который для $U_F = 610$ мВ при $T = 25^\circ\text{C}$ составляет 83% [19].

Основной причиной того, что величина FF кривой $U_{oc}(J)$ для кремниевого СЭ меньше идеального значения, является компонента генерационно-рекомбинационного тока в обедненной области. В этом случае темновая ВАХ в общем случае описывается выражением $\exp(qU/nkT)$, где n — фактор неидеальности, значение

которого лежит между 1 и 2 [20]. В отличие от монокристаллического кремния, мультикристаллический характеризуется наличием границ зерен, которые пересекают p – n -переход. При этом, если границы зерен не пассивированы, они являются эффективными центрами рекомбинации, что увеличивает генерационно-рекомбинационный ток в обедненной области и проявляется в уменьшении FF . Поэтому увеличение (уменьшение) FF при различных обработках диффузионных структур из мультикристаллического кремния можно рассматривать в качестве критерия уменьшения (увеличения) рекомбинации на границах зерен в области пространственного заряда, т. е. их пассивации (депассивации).

Следовательно, наблюдаемые в нашем эксперименте увеличение фактора заполнения на 1–3% следует рассматривать именно как прямое свидетельство в пользу пассивации дефектов на границах зерен, по крайней мере в обедненной области. При этом важно, что увеличение FF произошло не только на образцах, обработанных с лицевой стороны, но и на образце #1А, обработанном с тыльной стороны, причем увеличение значительно, с 77.8 до 80.9%. Из этого следует, что атомарный водород продиффундировал по границам через всю пластину толщиной 200 мкм, чтобы достичь обедненного слоя. Это реально [21] при температуре 500°C за 40 мин, тем более по границам зерен.

Таким образом, положительный эффект от обработки диффузионных структур атомарным водородом установлен и он состоит в том, что происходит увеличение и фотонапряжений, и фактора заполнения кривых $U_{oc}(J)$. Это свидетельствует об уменьшении рекомбинационных процессов, в том числе в обедненной области. Эффект имеет место при обработке и с лицевой, и с тыльной стороны. Распределение параметров по пластине становится более однородным, поскольку для фрагментов с исходно более низкими параметрами наблюдается их больший рост.

3.1.2. Контрольный эксперимент, отжиг в аргоне. Поскольку может быть высказано предположение, что улучшение параметров произошло не в результате обработки в водородной плазме, а благодаря термическому отжигу при повышенной температуре, 500–600°C, был проведен контрольный эксперимент, а именно образец #4 отожгли в атмосфере аргона при температуре 500°C в течение 5 мин. Было обнаружено (рис. 1), что отжиг в аргоне значительно ухудшает все параметры диффузионных структур из mc-Si: U_F уменьшилось на 16 мВ, U_R — на 35 мВ, значение U_{FR} выросло на 19 мВ и, наконец, значение FF также уменьшилось на 1.7%.

Важно отметить, что при отжиге структур СЭ из монокристаллического кремния, который мы проводили для сотен образцов, подобных эффектов мы не наблюдали никогда. Следовательно, при отжиге мультикристаллического кремния происходит увеличение рекомбинации именно на границах зерен. Поскольку границы зерен пересекают p – n -переход, то соответственно увеличива-

ется рекомбинация в области пространственного заряда, что и проявляется в уменьшении фактора заполнения.

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемое улучшение параметров диффузионных структур после обработки в водороде происходит не в результате термического отжига, а именно благодаря действию атомарного водорода.

3.1.3. Нанесение пленки IFO. На следующем этапе на лицевую сторону всех структур была нанесена пленка IFO. В наших многочисленных экспериментах с диффузионными структурами из монокристаллического кремния нанесение пленки IFO всегда приводило к улучшению всех параметров структур. Это связано с тем, что пленка IFO, во-первых, пассивирует кремний, в результате чего уменьшается ток рекомбинации на поверхности эмиттера и соответственно увеличиваются фотонапряжения, и, во-вторых, обладает уникальным среди всех известных пленок TCO свойством создавать сильно выпрямляющий контакт к *p*-Si с фотонапряжением до 632 мВ [17]. Это свойство важно, поскольку в реальном *n*-Si-эмиттере есть проколы (pinholes), т.е. области, где не прошла должным образом диффузия фосфора, соответственно имеющие более низкое фотонапряжение. Наличие этих точечных областей с пониженным фотонапряжением приводит к уменьшению измеряемого *FF*. Пленка IFO дезактивирует проколы, создавая контакт к *p*-Si с высоким фотонапряжением, что приводит к увеличению *FF*.

На рис. 1 показано, насколько изменились параметры образцов серии А и серии В по сравнению с исходными параметрами после нанесения пленки IFO. Видно, что для образцов серии В, изготовленных по обычному процессу без применения гидрогенизации, нанесение пленки IFO на лицевую поверхность привело, как и в случае монокристаллического кремния, к увеличению U_F в среднем на 13 мВ и *FF* на 0.4%. Однако неожиданный результат состоит в том, что U_R уменьшилось на 2 мВ. Возможно, такое поведение обусловлено теми же процессами, что и в контрольном эксперименте при отжиге в аргоне.

Сравнение результатов для серий А и В после операции нанесения пленки IFO показывает, что по сравнению с исходными значениями лицевое фотонапряжение образцов, обработанных в водороде, увеличилось на 20 мВ, т.е. в среднем на 7 мВ больше, чем в серии В, а тыльное увеличилось на 7 мВ, т.е. суммарный выигрыш в величине U_R составляет 9 мВ. Прирост *FF* (0.7%) также несколько больше, чем в серии В.

Таким образом, на стадии изготовления СЭ конструкции LGCell параметры гидрогенизированных структур IFO/(n^+pp^+)-mc-Si в среднем выше, чем не обработанных атомарным водородом образцов.

3.1.4. Внешний спектральный отклик солнечного элемента. На рис. 2 показаны кривые внешнего спектрального отклика $Q_e(\lambda)$ для образцов без плазменной обработки (образцы #1В, #2В и #3В), а также для каждой пары приведено спектральное распределение

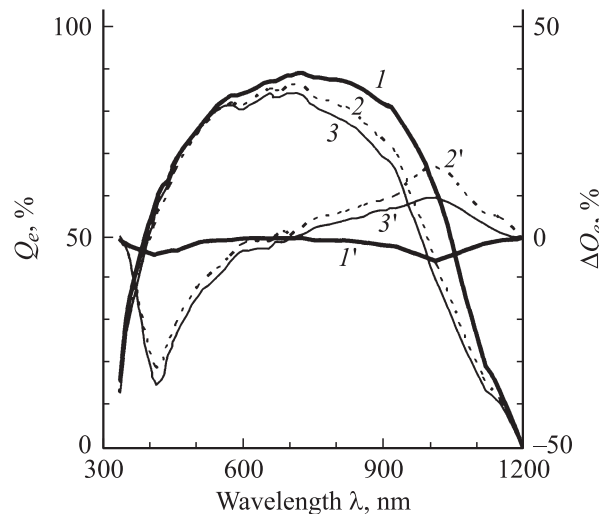


Рис. 2. Внешний спектральный отклик $Q_e(\lambda)$ для не обработанных водородом образцов #1В (1), #2В (2), #3В (3) и разность внешнего отклика $\Delta Q_e(\lambda)$ образцов, обработанных и не обработанных водородом: 1' — 1-я пара (#1А и #1В), 2' — 2-я пара (#2А и #2В), 3' — 3-я пара (#3А и #3В).

разности $\Delta Q_e(\lambda)$ величин внешнего отклика гидрогенизированного образца и его не обработанного в водороде „двойника“.

Образцы серии В различаются по величине длинноволновой (ДВ) чувствительности, причем, как и ожидалось, в длинноволновой области чувствительность выше для образца #1В, который исходно имел минимальное значение U_{FR} ($U_{FR} = 5$ мВ), а наименьшую чувствительность показал образец #3В с $U_{FR} = 16$ мВ. Этот результат иллюстрирует наличие корреляции между ДВ чувствительностью и величиной U_{FR} . По спектральному отклику СЭ, обработанные в водороде с лицевой стороны, заметно отличаются от необработанных образцов сравнения, причем характер различий не зависит от типа использованного оборудования (СВЧ плазма или горячая нить). Обработка в водороде увеличивает ДВ чувствительность: во 2-й паре абсолютный прирост на длине волны $\lambda = 1000$ нм составил 17% (кривая 2'), а в 3-й паре — 9% (кривая 3'). Такое поведение ДВ чувствительности должно быть связано с пассивацией границ зерен мульткристаллического кремния и соответственно увеличением диффузионной длины носителей заряда.

Кроме того, на рис. 2 обнаруживается неожиданный эффект — появление „провала“ на кривой $Q_e(\lambda)$ в коротковолновой области для обоих образцов, обработанных атомарным водородом с лицевой стороны, причем для обеих используемых технологий гидрогенизации. Величина эффекта весьма значительна, для длины волны $\lambda = 400$ нм отклик уменьшился более чем на 30%.

Кривые спектрального отклика СЭ #1А, обработанного в водороде с тыльной стороны, и его образца сравнения #1В отличаются слабо (кривая 1' на рис. 2).

Параметры солнечных элементов

СЭ	J_{sc} , мА/см ²	U_{oc} , мВ	FF , %	R_s , мОм · см ²	Эффектив- ность, %
#1А	32.7	611	76.9	310	15.4
#1В	33.4	615	77.7	430	15.9
#2А	31.0	607	77.2	450	14.5
#2В	30.7	603	77.5	380	14.4
#3А	29.2	604	76.2	870	13.5
#3В	30.0	599	77.1	470	13.9
#1А+	31.2	605	75.3	510	14.2
(по отношению к #1А)	(-1.5)	(-6)	(-1.6)	(200)	(-1.2)
#3А+	32.0	591	73.5	420	13.9
(по отношению к #3А)	(+2.8)	(-13)	(-2.7)	(-450)	(0.4)

Однако из этого результата однозначно не следует, что обработка водородом с тыльной стороны не увеличила ДВ чувствительность. Подтверждением того, что пассивация границ зерен имела место, является увеличение фотонапряжений и фактора заполнения. Скорее всего, фрагмент #1А с $U_{FR} = 11$ мВ исходно имел все же меньшую диффузионную длину, чем фрагмент #1В с $U_{FR} = 5$ мВ.

3.1.5. Параметры солнечных элементов. В таблице приведены параметры солнечных элементов. Токи короткого замыкания J_{sc} образцов, обработанных в водородной плазме с лицевой стороны (#2А и #3А), ниже по сравнению с образцами сравнения за счет „провала“ в коротковолновой области.

Последовательное сопротивление R_s СЭ, обработанных водородом с лицевой стороны, больше, чем образцов сравнения, причем особенно большое значение R_s получено для образца, обработанного в реакторе с горячей нитью. В то же время для СЭ, обработанного в СВЧ плазме с тыльной стороны (#1А), величина R_s оказалась наименьшей.

Фотонапряжения U_{oc} для СЭ, гидрогенизированных с лицевой стороны, оказались на 4–5 мВ выше, чем для образцов сравнения, а СЭ, обработанного с тыльной стороны, — на 4 мВ меньше. Распределение величины U_{oc} по группам СЭ коррелирует с исходными значениями для диффузионных структур: для 1-й пары характерны наибольшие значения U_{oc} , для 3-й пары — наименьшие. Однако разрыв сократился на 4 мВ.

Таким образом, параметры гидрогенизированных СЭ заметно отличаются от параметров необработанных. Особенно сильное влияние водородная обработка оказывает на кривую спектральной чувствительности.

Поскольку в первом эксперименте исходно использовали различные фрагменты пластины и соответственно все параметры образцов в паре не могли быть идентичными, то для подтверждения вывода, что именно обра-

ботка в водородной плазме приводит к наблюдаемому изменению $Q_e(\lambda)$, был проведен эксперимент 2.

3.2. Эксперимент 2. Два солнечных элемента из фрагмента #1А

Во втором эксперименте все процедуры проводили на одном фрагменте пластины #1А. Сначала фрагмент #1А был обработан в плазме, при этом к плазме была обращена тыльная сторона диффузионной структуры. Затем был изготовлен СЭ и исследованы его параметры. После этого СЭ #1А был разобран, т.е. удалены ламинационная пленка и проволочные контакты, а пленка IFO была стравлена в слабом растворе плавиковой кислоты. Далее кремниевая структура была подвергнута обработке в водородной (СВЧ) плазме, но уже с лицевой стороны. Параметры процесса обработки были такими же, как и при обработке с тыльной стороны, только его продолжительность сократили до 15 мин. Затем из нее вновь изготовили СЭ, #1А+, т.е. нанесли пленку IFO и сформировали проволочные контакты.

На рис. 3 приведены кривые внешнего спектрального отклика СЭ #1А и #1А+. Параметры этих двух СЭ приведены в таблице. Видно, что дополнительная обработка #1А в плазме с лицевой стороны привела к росту ДВ чувствительности (+10% на длине волны 1000 нм) и к появлению „провала“ в коротковолновой области (-32% на длине волны 400 нм), что иллюстрирует кривая 3, которая и качественно, и количественно коррелирует с кривыми 2' и 3' на рис. 2. Отметим, что эти эффекты не могут быть связаны с процедурами стравливания и повторного напыления IFO, поскольку в первом эксперименте пленку IFO наносили только один раз, а подобные эффекты также присутствовали.

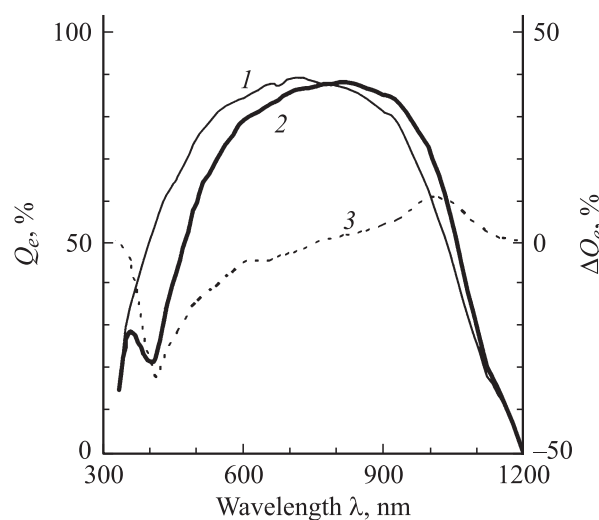


Рис. 3. Внешний спектральный отклик $Q_e(\lambda)$: 1 — СЭ #1А, обработанный водородом с тыльной стороны; 2 — СЭ #1А+, обработанный водородом и с тыльной, и с лицевой сторон. 3 — разность внешнего отклика $\Delta Q_e(\lambda)$ образцов #1А и #1А+.

Водородная обработка с лицевой стороны, как и в первом эксперименте, привела к увеличению последовательного сопротивления (таблица), что в свою очередь обусловило уменьшение фактора заполнения. Кроме того, напряжение холостого хода также уменьшилось на 6 мВ.

Таким образом, получено прямое экспериментальное подтверждение вывода о том, что водородная обработка диффузионных структур из мультикристаллического кремния с лицевой стороны и в СВЧ плазме, и в установке с горячей нитью приводит к ожидаемому повышению ДВ чувствительности, однако одновременно появляется „провал“ на кривой спектральной чувствительности в коротковолновой (КВ) области, 350–700 нм, а также увеличивается последовательное сопротивление СЭ.

3.3. Эксперимент 3. Подтравливание эмиттера после обработки в плазме

Было сделано предположение, что появление „провала“ в коротковолновой области, а также увеличение последовательного сопротивления СЭ могут быть связаны с формированием в процессе гидрогенизации модифицированного слоя в приповерхностной области диффузионной структуры. Если так, то удаление этого слоя путем тонкого подтравливания должно приводить к восстановлению кривой спектральной чувствительности в КВ области и уменьшению последовательного сопротивления СЭ.

Для проверки этой гипотезы был проведен третий эксперимент. В этом эксперименте СЭ #3А, который в первом эксперименте гидрогенизировали с лицевой стороны, был разобран. После этого кремниевая структура была обработана кислотным травителем состава $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} : \text{HF} = 600 : 60 : 1$ с лицевой стороны, в результате чего слои сопротивление эмиттера выросло с 35 до 63 Ом/□. Подобное травление приводит к удалению слоя толщиной ~ 100 нм. Наконец, из этой подтравленной структуры изготовили СЭ #3А+, параметры которого приведены на рис. 4 и в таблице.

Как и ожидалось, подтравливание привело к полному исчезновению провала в КВ области, в результате чего фототок вырос почти на 10%, а также к уменьшению R_s более чем в 2 раза до уровня, характерного для необработанных СЭ. При этом, однако, произошло уменьшение параметров U_{oc} и FF . Возможно, это связано с неоднородностью процесса травления по поверхности, т.е. в области границ зерен может происходить ускоренное травление с образованием обширных „проколов“ в эмиттере.

Итак, результаты третьего эксперимента показали, что посредством удаления тонкого приповерхностного слоя эмиттера могут быть ликвидированы негативные последствия гидрогенизации диффузионных структур с лицевой стороны, а именно, „провал“ на кривой спектральной чувствительности в КВ области, а также

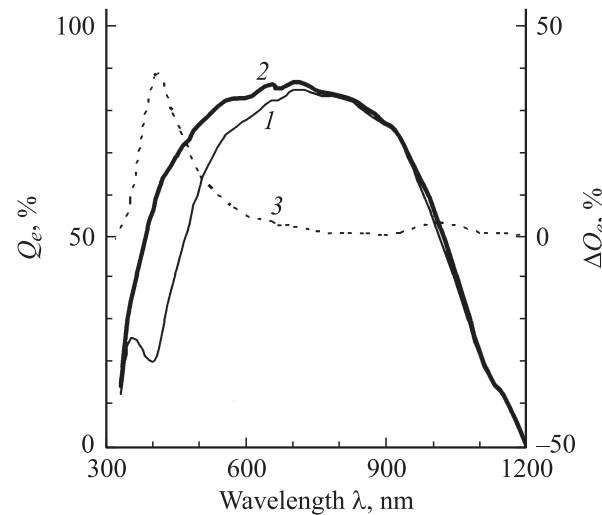


Рис. 4. Внешний спектральный отклик $Q_e(\lambda)$: 1 — СЭ #3А, гидрогенизированный с лицевой стороны; 2 — СЭ #3А+, изготовленный из #3А после подтравливания эмиттера. 3 — разность внешнего отклика $\Delta Q_e(\lambda)$ образцов #3А и #3А+.

повышенное последовательное сопротивление СЭ, которые, как мы предполагаем, связаны с неким переходным слоем, возникающим в результате модификации поверхности кремния в процессе гидрогенизации. Этот вопрос требует дальнейшего изучения. Отметим, что описанные эффекты получены для всех гидрогенизированных образцов, независимо от использованного метода генерации атомарного водорода.

3.4. Исследование состава поверхности

Был исследован элементный состав с помощью энергодисперсионного спектрометра Inca Energy в нескольких точках поверхности следующих образцов: исходных диффузионных структур; структур, обработанных водородом; структур, обработанных водородом и дополнительно в перекисно-аммиачном растворе (ПАР); структур, обработанных водородом, с последующим травлением приповерхностного слоя в кислотном травителе.

Обработка в ПАР удаляет поверхностный слой кремния толщиной ~ 10 нм, а обработка в кислотном травителе, как уже упоминалось, ~ 100 нм.

На поверхности всех образцов обнаружен углерод в количестве 5–10 ат%. При этом закономерности в уровне его концентрации не прослеживаются.

Иная ситуация с кислородом. На исходных образцах он не обнаружен, хотя кремний, не обработанный в плавиковой кислоте, всегда покрыт слоем естественного окисла толщиной 1–2 нм. По-видимому, такое количество кислорода слишком мало для обнаружения использованным методом. Кислород появляется на образцах в достаточном для обнаружения количестве после гидрогенизации, причем как на установке СВЧ, так и на установке с горячей нитью, и примерно в

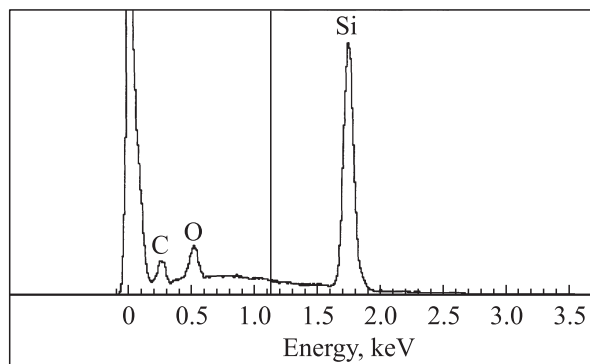


Рис. 5. Типичные спектры исследованных образцов.

сопоставимых количествах. Типичный спектр гидрогенизированного образца показан на рис. 5. После обработки в ПАР содержание кислорода уменьшилось: в образце, гидрогенизированном в СВЧ плазме, с 3.2 до 0.9%, а в образце, обработанном на установке с горячей нитью, — с 4 до 3.1%. Наконец, на гидрогенизированных структурах, которые были обработаны кислотным травителем, кислород не регистрируется.

Таким образом, проведенное исследование подтверждает, что гидрогенизация изменяет химический состав поверхности диффузионных структур, что может служить дополнительным аргументом в пользу гипотезы о формировании модифицированного слоя пока неизвестной природы.

4. Заключение

Таким образом, впервые были изготовлены и исследованы СЭ конструкции LGCell из мультикристаллического кремния, в том числе обработанного атомарным водородом в СВЧ плазме и в установке с горячей нитью. Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы. Гидрогенизация диффузионных структур приводит к повышению ДВ чувствительности солнечного элемента, что свидетельствует о пассивации границ зерен.

Гидрогенизация диффузионной структуры с лицевой стороны приводит к появлению „провала“ на кривой внешнего отклика в КВ области, а также к увеличению последовательного сопротивления СЭ.

„Провал“ спектрального отклика в КВ области, а также повышенное последовательное сопротивление, появившиеся в результате гидрогенизации, могут быть ликвидированы путем тонкого подтравливания лицевой поверхности (на глубину ~ 100 нм). Это дает основание предположить, что в результате гидрогенизации возникает некий модифицированный приповерхностный слой пока не известной природы, который и несет ответственность как за появление „провала“, так и за повышенное сопротивление. Необходимы дальнейшие исследования по изучению природы этого слоя.

Обнаружено, что после гидрогенизации изменяется химический состав поверхности: в энергодисперсионных спектрах (EDS) появляется пик кислорода, который отсутствует в исходных образцах и который исчезает после подтравливания эмиттера.

Можно сделать предварительный вывод, что диффузионные структуры из mc-Si предпочтительно гидрогенизировать с тыльной стороны.

В настоящей работе впервые по технологии LGCell изготовлен солнечный элемент из мультикристаллического, причем нетекстурированного кремния. Его эффективность составила 15.9%, что не уступает мировому уровню, который в сопоставимом классе СЭ составляет 16.1% [22,23].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 02.740.11.0055), в рамках программы государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-3322.2010.2) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-08-01171, 08-08-00959, 08-08-00914).

Список литературы

- [1] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха. ФТП, **39**, 1393 (2005) [Semiconductors, **39**, 1346 (2005)].
- [2] G.P. Willeke. *Proc. 19th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Paris, 2004) p. 1.
- [3] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 23rd Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Valencia, 2008) p. 704.
- [4] A. Das, D.S. Kim, V. Meemongkolkiat, A. Rohatgi. *Proc 33rd Photovolt. Spec. Conf.* (San Diego, 2008) 978-1-4244-1641-7.
- [5] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 21st Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Dresden, 2006) p. 1258.
- [6] G. Untila, A. Osipov, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, A. Pinov. *Proc. 17th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Munich, 2001) p. 1793.
- [7] G. Untila, A. Osipov, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 17th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (2001) p. 1796.
- [8] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 24th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Hamburg, 2009) p. 1698.
- [9] H. Kobayashi, Y.-L. Liu, Y. Yamashita, J. Ivanco, S. Imai, M. Takahashi. *Solar Energy*, **80**, 645 (2006).
- [10] S.J. Pearton, J.W. Corbett, T.S. Shi. *Appl. Phys. A*, **43**, 153 (1987)
- [11] M.J. Keevers, A. Turner, U. Schubert, P.A. Basore, M.A. Green. *Proc. 20th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Barcelona, 2005) p. 1305.
- [12] S. Lindekugel, H. Lautenschlager, T. Ruof, S. Reber. *Proc 23rd Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Valencia, 2008) p. 2232.
- [13] B. Gorka, B. Rau, K.Y. Lee, P. Dogan, F. Fenske, E. Conrad, S. Gall, B. Rech. *Proc. 22nd Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Milan, 2007) p. 2024.

- [14] G. Hahn, A. Schonecker. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, R1615 (2004).
- [15] K.A. Munzer. *Proc 24th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Hamburg, 2009) p. 1558.
- [16] R.A. Sinton, A. Cuevas. *Proc 16th Europ. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Glasgow, 2000) p. 1152.
- [17] G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva. *Thin Sol. Films*, **518**, 1345 (2009).
- [18] A. Chebotareva, G. Untila, T. Kost, S. Jorgensen, A.G. Ulyashin. *Thin Sol. Films*, **515**, 8505 (2007).
- [19] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) с. 125 [Пер. с англ.: A.L. Farenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., Academic Press, 1983)].
- [20] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 1, с. 100 [Пер. с англ.: S.M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, N.Y., 1981)].
- [21] S. Darwiche, M. Nikravec, D. Morvan, J. Amouroux, D. Ballutaud. *Sol. Energy Mater. & Solar Cells*, **91**, 195 (2007).
- [22] F. Dross, R.H. Franken, S. Singh, E. van Kerschaver, G. Beaucame, R. Mertens. *Proc. 33rd Photovolt. Spec. Conf.* (San Diego, 2008) p. 108.
- [23] S. Devenport, S. Roberts, K.C. Heasman, A. Cole, D. Tregurtha, T.M. Bruton. *Proc. 33rd Photovolt. Spec. Conf.* (San Diego, 2008) p. 107.

Редактор Л.В. Шаронова

Laminated grid solar cells (LGCells) on multicrystalline silicon. Application of atomic hydrogen treatment

G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva,
M.E. Belousov, V.A. Samorodov, A. Yu. Poroykov,
M.A. Timofeyev, M.B. Zaks[†], A.M. Sitnikov[†],
O.I. Solodukha[†]

D.V. Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

[†] Scientific-Production Firm „Quark“,
350000 Krasnodar, Russia

Abstract For the first time, solar cells of Laminated Grid Cell design were prepared using multicrystalline nontextured silicon (mc-Si). The efficiency of 15.9% was achieved. Application of atomic hydrogen treatment to (n^+pp^+)-mc-Si structures was studied. Hydrogenation increased the parameters characterizing the dependence of open-circuit voltage on light intensity and the long-wavelength response ($\lambda = 1000$ nm) of the solar cells by 10–20%, evidently due to the passivation of defects in the mc-Si. Hydrogenation on the side of the emitter caused increase of the series resistance of the solar cells, reduction of the short-wavelength response ($\lambda = 400$ nm) by 30–35% as well as appearance of the oxygen peak on the energy-dispersive spectra (EDS). These effects were eliminated by fine etching of the emitter.