

На правах рукописи



Маслов Алексей Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЦЕНТРОВ
РЕКОМБИНАЦИИ В МНОГОСЛОЙНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ
С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ АМОРФНЫЙ/КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ
КРЕМНИЙ**

01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Рязань 2020

Работа выполнена на кафедре микро- и наноэлектроники ФГБОУ ВО "Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина"

Научный руководитель: **Вишняков Николай Владимирович**, кандидат технических наук, доцент, Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина», г. Рязань

Официальные оппоненты: **Форш Павел Анатольевич**, доктор физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"», г. Москва, заместитель директора по научной работе

Баринов Алексей Дмитриевич, кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский институт "Московский энергетический институт"», г. Москва, доцент кафедры электроники и наноэлектроники

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), г. Москва

Защита диссертации состоится «1» декабря 2020 года в 11:30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.211.03 в ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина» по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина», <http://www.rsreu.ru>

Автореферат разослан «___» _____ 2020 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д 212.211.03, к.ф.-м.н., доцент  Литвинов Владимир Георгиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Популяризация солнечной энергетики во многом связана с постоянным совершенствованием технологии солнечных элементов (СЭ) и модулей, в результате чего растет эффективность фотоэлектрического преобразования и мощность панелей. Дальнейший рост эффективности связан с решением проблем отражения падающего солнечного света от элемента, паразитного поглощения света в слоях, предназначенных для формирования электрического поля и/или транспорта носителей заряда, формирования качественного омического контакта, рекомбинации носителей заряда на глубоких энергетических уровнях (ГУ) и др.

В данной работе рассматривается проблема рекомбинации носителей заряда на ГУ. Глубокие энергетические уровни, являющиеся центрами рекомбинации, образуются во время технологических операций формирования солнечного элемента. Для того, чтобы определить в какой части солнечного элемента и какая именно технологическая операция приводит к образованию центров рекомбинации, используются экспериментальные методы диагностики, такие как метод стационарной фотопроводимости, метод вольт-амперных характеристик, метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ), проводятся измерения спектров фотолюминесценции и квантовой эффективности и др. Использование этих методов при исследовании рекомбинационных центров многослойных СЭ требует обязательной подготовки специальных тестовых структур, в результате чего определение наличия и степени влияния центров рекомбинации на эффективность фотоэлектрического преобразования становится довольно затратной по времени операцией. Поэтому экспресс-диагностика положения рекомбинационных центров в активных слоях многослойных солнечных элементов с несколькими переходами на технологически законченной структуре - актуальная, как с научной, так и с технической точки зрения проблема, требующая решения.

Степень разработанности темы. В 2013 году в своих работах [1] научная группа доктора Гровера (Национальная лаборатория по изучению возобновляемой энергии (NREL), США) предложила один из способов решения проблемы диагностики ГУ в многослойных СЭ без создания тестовых структур, путем определения значений скорости рекомбинации в различных активных областях однопереходных солнечных элементов второго поколения типа CIGS. В работах этой научной группы в качестве активных слоев обозначены: квазинейтральная часть базы, область пространственного заряда и граница раздела. Метод Гровера основан на экспериментальном определении коэффициента идеальности барьера перехода, зависимости напряжения холостого хода от температуры и решении уравнения непрерывности в стационарных условиях. На основе рассчитанных значений скорости рекомбинации делается вывод о локализации глубоких уровней.

Коллектив авторов, сотрудников кафедры микро- и нанoeлектроники РГРТУ, предложил способ определения положения центров рекомбинации в многослойных солнечных элементах с несколькими гетеропереходами аморфный/кристаллический кремний за счет измерения РСГУ спектра тестовых структур с одним гетеропереходом и дальнейшим сопоставлением с данными РСГУ технологически

законченной многослойной структуры [2]. Для верификации результатов авторы дополнительно исследовали зависимости емкости барьерной структуры от напряжения и температуры с целью определения температурного диапазона, при котором происходит изменение емкости в результате активации глубоких уровней [3]. В работах по исследованию распределения электрических полей в многослойных структурах с переходом a-Si:H/c-Si ими предложен способ сканирования по длине волны возбуждающего света [4], в результате которого получаемый фотоотклик соответствует разным областям поглощения света (автором данной диссертационной работы было предложено использовать в дальнейшем этот способ для определения локализации центров рекомбинации в разных активных областях многослойных солнечных элементов).

Тем не менее, проблема определения локализации центров рекомбинации в многослойных солнечных элементах без подготовки тестовых структур и использования дополнительных исследовательских методов не решена.

Цель и задачи диссертационной работы. Цель диссертационной работы — исследование и определение пространственной локализации рекомбинационных центров в технологически законченных многослойных гетероструктурах солнечных элементов для оценки их влияния на эффективность фотоэлектрического преобразования без подготовки тестовых структур с отдельными слоями и переходами.

Выполнение этой цели позволяет получить инструмент для производителей, технологов и исследователей. Информация о локализации центров рекомбинации, преимущественно ограничивающих время жизни носителей заряда и, как следствие, эффективность, позволила бы сосредоточить усилия на отработке и корректировке технологических и технических операций по данному слою на этапе производства многослойных солнечных элементов.

Поставленная цель требует решения следующих основных задач:

1. Анализ методов и теоретических подходов к определению положения центров рекомбинации в активных слоях барьерных структур солнечных элементов.
2. Развитие метода Гровера для определения положения рекомбинационных центров в многослойных гетероструктурах путем вычисления скоростей рекомбинации в активных слоях многослойных элементов и определение границ применимости разрабатываемого подхода.
3. Решение уравнения непрерывности для многослойных гетероструктур на примере СЭ типа НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) в стационарном состоянии, учитывающее рекомбинацию фотогенерированного заряда в активных слоях элемента.
4. Экспериментальная апробация модифицированного метода определения положения рекомбинационных центров в активных слоях многослойной гетероструктуры на примере СЭ типа НИТ.
5. Верификация полученных результатов независимым методом РСГУ.

Объекты исследования. Объектами исследований являлись многослойные полупроводниковые гетероструктуры НИТ СЭ. Исследовались два типа элементов. Структура первого типа элементов представляет последовательность слоев: Ag/ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n+)/ITO/Ag. Сверху и снизу структуры поверх

слоев легированного аморфного гидрогенизированного кремния нанесены тонкие слои ITO (Indium tin oxide) и сформированы омические серебряные контакты. Структура элементов второго типа представляет последовательность слоев: Ag/ITO/a-Si:H(n)/a-Si:H(i)/c-Si(p)/a-Si:H(i)/a-Si:H(p+)/ITO/Ag. Схематическая структура исследуемых элементов с соответствующими толщинами слоев приведена на рисунке 1.

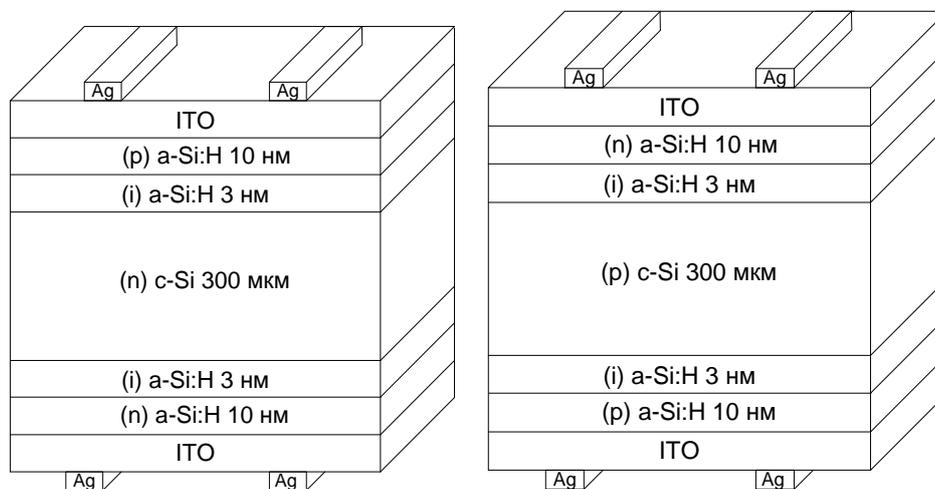


Рисунок 1 - Схематическая структура исследуемых НИТ солнечных элементов

Научная новизна. Научная новизна представленных в работе результатов заключается в следующем:

1. На основании решения уравнения непрерывности в стационарных условиях получены математические соотношения, позволяющие рассчитать скорости рекомбинации в слоях аморфного кремния, на границе раздела, в области пространственного заряда и в нейтральной части базы НИТ солнечного элемента. Новизна данных соотношений связана со способом расчета скоростей рекомбинации на основании экспериментальных данных о коэффициенте идеальности барьера гетероперехода и зависимости напряжения холостого хода от температуры.

2. Усовершенствован метод установления локализации рекомбинационных центров в активных слоях многослойных гетероструктур солнечных элементов за счет определения значений скорости рекомбинации (метод Гровера). Развитие метода Гровера заключается в нахождении экспериментальных данных сканированием исследуемой структуры по длине волны, в результате чего меняется положение области генерации и рекомбинации избыточных носителей заряда. Использование сканирования по длине волны является отличием от метода Гровера, в котором используется освещение элемента белым светом.

3. Использование модифицированного метода Гровера для технологически законченных НИТ СЭ позволило впервые экспериментально определить, что центры рекомбинации локализованы в областях пространственного заряда гетероперехода a-Si:H(p)/c-Si(n) p-n-n СЭ и в ОПЗ гетероперехода a-Si:H(n)/c-Si(p) n-p-p элемента без подготовки специальных тестовых структур. Полученные данные подтверждаются результатами РСГУ исследования данных НИТ элементов, вывод о локализации которых базируется на изучении РСГУ спектров тестовых структур.

Практическая значимость работы

1. В результате развития математической модели и за счет использования сканирования по длине волны, модифицированный метод Гровера позволяет определять значения скоростей рекомбинации и локализацию центров рекомбинации в активных слоях многослойных солнечных элементов без подготовки тестовых структур и применения дополнительных экспериментальных методов в экспресс-режиме. Предложено использовать данный способ в лаборатории электрофизических исследований РЦЗМкп РГРТУ для оценки влияния качества выполнения технологических и технических операций по заданным слоям.

2. Разработанные макет экспериментальной установки и методику расчета значений скоростей рекомбинации можно использовать для автоматизации операций выходного контроля фотоэлектрических характеристик солнечных элементов типа НТ.

Методология и методы диссертационного исследования. При анализе процессов рекомбинации в НТ солнечных элементах использовались генерационно-рекомбинационные модели Шоккли-Рида-Холла для слоев с упорядоченной структурой и Шоккли-Са для слоев аморфного кремния. При проведении экспериментальных исследований применялись методы Suns/Voc для получения коэффициента идеальности структур, метод вольт-фарадных характеристик для получения значений контактной разности потенциалов и ширины области пространственного заряда, метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней для получения информации о наличии глубоких уровней, метод Гровера для получения значений скорости рекомбинации в активных слоях элементов. Для теоретического моделирования процессов рекомбинации в НТ элементе использовалось специализированное научное программное обеспечение — AFORS-NET. Для проведения расчетов на ЭВМ и обработки полученных результатов применялись численные методы.

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Новые математические соотношения, полученные на основе решения уравнения непрерывности в стационарных условиях, позволяют определить значения скорости рекомбинации в слоях аморфного кремния, на границах раздела, в областях пространственного заряда и в нейтральной части базы НТ элемента, за счет использования экспериментальных данных о коэффициенте идеальности барьера гетероперехода и зависимости напряжения холостого хода от температуры.

2. Модифицированный метод позволяет определять локализацию рекомбинационных центров в многослойных гетероструктурах СЭ за счет сканирования структуры по длине волны возбуждающего света путем вычисления значений скорости рекомбинации в каждом активном слое.

3. Модифицированным методом Гровера определено, что центры рекомбинации, определяющие эффективность НТ СЭ, локализованы в ОПЗ гетероперехода a-Si:H(p)/c-Si(n) p-n-p гетероструктуры и в ОПЗ гетероперехода a-Si:H(n)/c-Si(p) n-p-p элемента.

Достоверность научных результатов. Достоверность научных теоретических результатов работы обеспечивается использованием общепринятого математического аппарата и непротиворечивостью полученных результатов основным представлениям

физики. Достоверность экспериментальных результатов подтверждается данными исследования локализации центров рекомбинации независимым методом РСГУ, использованием поверенного и калиброванного оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования Рязанского государственного радиотехнического университет им. В.Ф. Уткина, а также многократной повторяемостью полученных результатов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация содержит результаты экспериментальных и теоретических исследований локализации глубоких уровней в активных слоях многослойных гетеропереходных солнечных элементов, что соответствует шифру и формуле специальности 01.04.10 Физика полупроводников.

В результате выполнения работы усовершенствован экспериментальный метод исследования локализации центров рекомбинации на основе измерения значений скорости рекомбинации в активных слоях структуры НИТ элемента. Это соответствует областям исследования "Разработка методов исследования полупроводников и композитных полупроводниковых структур", "Примеси и дефекты в полупроводниках и композитных структурах", "Поверхность и граница раздела полупроводников, полупроводниковые гетероструктуры, контактные явления", "Оптические и фотоэлектрические явления в полупроводниках и в композиционных полупроводниковых структурах". В диссертации проводилось теоретическое моделирование процессов рекомбинации, что соответствует области исследования "Моделирование свойств и физических явлений в полупроводниках и структурах, технологических процессов и полупроводниковых приборов".

Личный вклад автора. Автор провел аналитический обзор литературы по методам исследования процессов рекомбинации и локализации центров рекомбинации, провел их сравнительный анализ, адаптировал математический аппарат метода Гровера к многослойным солнечным элементам, решил уравнение непрерывности для многослойной НИТ гетероструктуры, вывел математические соотношения для расчета скоростей рекомбинации, провел теоретическое моделирование в программе AFORS-HEТ и провел обработку экспериментальных данных. Планирование эксперимента проводилось совместно с в.н.с., к.т.н., Н.В. Вишняковым (РГРТУ). Выполнение экспериментов с использованием модифицированного метода Гровера, а также методов спектроскопии глубоких уровней и вольт-фарадных характеристик проводились совместно с к.ф.-м.н. А.В. Ермачихиным (РГРТУ). Анализ экспериментальных результатов выполнен автором совместно с в.н.с., к.т.н., Н.В. Вишняковым (РГРТУ). Обсуждение полученных теоретических и экспериментальных результатов проводилось совместно с г.н.с., д.ф.-м.н., проф. С.П. Вихровым (РГРТУ), в.н.с., к.т.н., Н.В. Вишняковым (РГРТУ), к.ф.-м.н. В.Г. Мишустиним. Образцы НИТ-структуры предоставлены д.т.н., проф. Е.И. Теруковым (НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург).

Апробация. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на IX и X Всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (г. Рязань; 2017, 2018), XI Международной конференции «Аморфные и

микроструктурные полупроводники» (г. Санкт-Петербург, 2018), 5th and 6th Mediterranean conference on embedded computing (г. Бар, Черногория; 2016, 2017), 12th and 13th International Conference "ELEKTRO 2018; ELEKTRO 2020" (г. Микулов, Чехия, 2018; г. Таормина, Италия, 2020), 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures (г. Санкт-Петербург, 2018).

Публикации. Основные результаты опубликованы в 16 научных работах, из них 3 статьи (по специальности) в журналах из списка ВАК, 7 из списка БД Scopus и WOS, 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях, 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Внедрение результатов работы. Полученные научные результаты использовались при разработке комплексного метода исследования свойств элементов солнечной энергетики (НИР 17-12Г, 19-12, 10-14Г, 17-14Г, 4-17Г), а также в учебном процессе подготовки бакалавров по направлению 11.03.04 и магистрантов по направлению 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника».

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 120 наименований, приложения. Диссертация изложена на 121 странице машинописного текста, содержит 11 таблиц и 48 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы основные задачи исследований и научные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен обзор научных публикаций, посвященных нескольким взаимосвязанным проблемам. В первой части обзора проанализированы процессы рекомбинации в многослойных структурах. Вторая часть обзора посвящена способам исследования параметров, количественно характеризующих влияние центров рекомбинации на характеристики солнечных элементов. Проанализированы методы определения скорости рекомбинации U носителей заряда, времени жизни τ , диффузионной длины L , энергии активации ГУ, сечения захвата ГУ и концентрации ГУ в методах, получивших наиболее широкое практическое распространение при исследовании солнечных элементов такие как, метод фотолуминесценции, микроволновый метод затухания фотопроводимости, метод стационарной фотопроводимости, метод квантовой эффективности, метод терагерцовой спектроскопии, метод затухания напряжения холостого хода, метод вольт-амперных характеристик, метод планарной фотопроводимости, метод Гровера и метод релаксационной спектроскопии глубоких уровней (РСГУ).

Анализ экспериментальных методов исследования центров рекомбинации показал, что для определения локализации ГУ, являющихся центрами рекомбинации, в активных слоях технологически законченных многослойных солнечных элементов можно использовать метод Гровера, т.к. остальные приведенные методы требуют проведения дополнительных исследований, или использование тестовых структур с отдельными слоями и переходом.

Метод, предложенный Гровером, основан на определении локализации ГУ путем расчета значений скорости рекомбинации в активных слоях СЭ путем решения уравнения непрерывности в стационарном состоянии. Он разработан для солнечных

элементов второго поколения типа CIGS и учитывает возможность локализации ГУ ограниченном количестве слоев: в квазинейтральной части базы, в области пространственного заряда (ОПЗ) и на границах раздела. Для выявления возможной локализации центров рекомбинации в нескольких активных слоях многослойных СЭ необходимо модифицировать данный метод.

Вторая глава посвящена развитию метода Гровера с целью его применения к многослойным гетеропереходным солнечным элементам на примере СЭ типа НТГ и теоретической апробации метода.

Данный способ предполагает, что слой квазинейтральной части базы, области пространственного заряда, слои аморфного кремния и границы раздела являются активными слоями, в которых сосредоточены центры рекомбинации с разной концентрацией.

Для СЭ с базой n-типа уравнение непрерывности показывает скорость изменения концентрации носителей заряда $\frac{dp}{dt}$ вследствие их генерации G , рекомбинации U и растекания диффузионного и дрейфового токов $divJ_p$:

$$\frac{dp}{dt} + \frac{1}{q} divJ_p = G - U. \quad (1)$$

В режиме холостого хода в стационарном состоянии и тепловом равновесии электрический ток не протекает через полупроводник и концентрация носителей заряда не меняется. Общая скорость рекомбинации представляется как сумма скоростей рекомбинации в активных областях слоев аморфного кремния U_a , границ раздела U_i , ОПЗ U_d и базе U_b :

$$G = U_d + U_b + U_i + U_a. \quad (2)$$

Скорость рекомбинации в нейтральной части базы с шириной W_b описывается согласно статистике Шоккли-Рида-Холла. Введя допущение, что $\Delta n = \Delta p$ и центры рекомбинации в основном находятся между демаркационными уровнями вблизи середины запрещенной зоны, в результате чего $n_1, p_1 \ll \Delta n, \Delta p$, а также используя в выводах величину $\beta = \sqrt{\frac{np}{n_i^2}}$, скорость рекомбинации выражается как:

$$R_b = U_b W_b = \frac{(p_0 + n_0 + \Delta n) \Delta n W_b}{\tau_p (n_0 + \Delta n + n_1) + \tau_n (p_0 + \Delta p + p_1)} = \frac{\Delta n W_b}{\tau_p} = \left(\frac{n_i^2 W_b}{N_D \tau_p} \right) \beta^2 = R_0^b \beta^2, \quad (3)$$

где p_0 и n_0 - равновесные концентрации дырок и электронов, Δn и Δp - неравновесные концентрация электронов и дырок, τ_p и τ_n - время жизни дырок и электронов, n_1 и p_1 - концентрации дефектов, β - величина зависящая от освещенности, и R_0^b - величина не зависящая от освещенности, характеризующая свойства слоя, $n = n_0 + \Delta n$ и $p = p_0 + \Delta p$ - общие концентрации электронов и дырок.

В области пространственного заряда шириной W_d скорость рекомбинации можно определить через максимальное значение, соответствующее точке максимумов концентрации электронов и дырок, при условии равенства времени жизни электронов и дырок:

$$R_d = U_d W_d = \left(\frac{n_i W_d}{2\tau} \right) \beta = R_0^d \beta. \quad (4)$$

На границах раздела скорость рекомбинации:

$$R_i = U_i = S_{eff} N_C e^{-\frac{\varphi_{b,0}^n}{kT}} \beta^2 = R_0^i \beta^2, \quad (5)$$

здесь S_{eff} - эффективная скорость поверхностной рекомбинации, N_C - эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $\varphi_{b,0}^n$ - высота потенциального барьера при нулевом напряжении внешнего смещения, kT - тепловой потенциал.

В аморфном кремния, считая, что рекомбинация в хвостах зон пренебрежимо мала из-за малого расстояния между демаркационным уровнем и соответствующей разрешенной зоной, а также допуская, что сечения захвата оборванных связей не зависят от энергии уровня, то для полупроводника a-Si n-типа с шириной W_a , с учетом непрерывного спектра плотности локализованных состояний, скорость рекомбинации равна:

$$R_a = U_a W_a = \frac{n\sigma_n^0 + p\sigma_p^0}{\frac{p\sigma_p^0}{n\sigma_n^0 + 1} + \frac{n\sigma_n^0}{p\sigma_p^0}} \vartheta_{th} N_{Def} W_a = \sigma_p^- \vartheta_{t\Box} N_{Def} W_a \left(\frac{n_i^2 \beta^2}{N_D} \right) = R_0^a \beta^2, \quad (6)$$

где N_{Def} - плотность оборванных связей в объеме полупроводника, ϑ_{th} - тепловая скорость, $\sigma_{n/p}^{-/0/+}$ - сечения захвата.

В общем случае величины R_d , R_i и R_a представляют сумму скоростей рекомбинации в соответствующем фронтальном и тыльном слоях. Сканирование монохроматическим светом в диапазоне длин волн наибольшей интенсивности солнечного света с учетом красной границы фотоэффекта фотоактивных слоев (400-1100 нм для кремния) позволяет изменять глубину поглощения света и задавать область фотогенерации. Например, при освещении светом с длиной волны (400-500 нм) величины R_d , R_i и R_a будут характеризовать генерационно-рекомбинационные процессы, происходящие во фронтальной части структуры.

Таким образом, уравнение непрерывности для НИТ СЭ с шириной W будет выглядеть следующим образом:

$$\left[R_0^a + R_0^i + R_0^b \right] \beta^2 + R_0^d \beta = GW. \quad (7)$$

Для решения этого уравнения вводится несколько допущений, как правило, выполняемых на практике. Известны общая толщина элемента W , толщина ОПЗ W_d и квазинейтральной части базы W_b , концентрация легирующей примеси в базе N_D , контактная разность потенциалов при нулевом смещении $\varphi_{b,0}^n$, время жизни неосновных носителей заряда в базе элемента τ_p . Это дает возможность рассчитать скорость рекомбинации в квазинейтральной части базы R_b по формуле (4).

Для определения остальных значений необходимо решить уравнение непрерывности относительно β . Поскольку β связана с напряжением холостого хода элемента, то подставив решение квадратного уравнения:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{np}{n_i^2} \right) = \frac{kT}{q} \ln(\beta^2) = \frac{2kT}{q} \ln \left[\frac{R_0^d}{R_0^a + R_0^b + R_0^i} \left(\sqrt{\frac{4GW(R_0^a + R_0^b + R_0^i)}{(R_0^d)^2} + 1} - 1 \right) \right]. \quad (8)$$

Обозначив $k_1 = \frac{R_0^d}{2(R_0^a + R_0^b + R_0^i)}$ и $k_2 = 4W \frac{(R_0^a + R_0^b + R_0^i)}{(R_0^d)^2}$, напряжение холостого хода:

$$V_{OC} = 2 \frac{kT}{q} \ln \left[k_1 (\sqrt{1 + k_2 G} - 1) \right]. \quad (9)$$

Напряжение холостого хода V_{OC} , скорость генерации G и коэффициент идеальности барьера гетероперехода n связаны между собой:

$$n = \left[\frac{kT}{q} \frac{d(\ln(G))}{dV_{OC}} \right]^{-1}. \quad (10)$$

Экспериментально определяемый коэффициент идеальности барьера гетероперехода из зависимости приращения напряжения холостого хода от приращения скорости генерации в данном методе должен находиться в диапазоне $1 < n < 2$.

Дифференциал от (9) вместе с уравнением (10) дает:

$$n = \frac{k_2 G}{\sqrt{1+k_2 G}[\sqrt{1+k_2 G}-1]}. \quad (11)$$

Для дальнейшего расчета необходимо экспериментально измерить зависимость напряжения холостого хода от температуры и определить значение напряжения при нулевой температуре путем экстраполяции линейной зависимости. Полученное значение характеристической энергии E_A соответствует максимальному разрыву квазиуровней Ферми при отсутствии влияния термически активных дефектов. В предельных случаях E_A равна либо ширине запрещенной зоны кристаллического кремния $E_{g(c-Si)}$ или аморфного кремния $E_{g(a-Si:H)}$, либо контактной разности потенциалов $\varphi_{b,0}^n$ при нулевом внешнем смещении. Это соответствует полному доминированию дефектов в слое квазинейтральной части базы, слоев аморфного кремния или границ раздела слоев. Зависимость необходимо получать при освещении не монохроматическим, а белым светом в широком диапазоне длин волн при интенсивности света 1 sun , т.к. в данном методе полученная величина должна принимать промежуточные значения между контактной разностью потенциалов и шириной запрещенной зоны наиболее широкозонного материала $\varphi_{b,0}^n < E_A < E_{g(a-Si:H)}$.

Аналитическое выражение, связывающее характеристическую энергию, энергетические параметры перечисленных пространственных областей и скорости рекомбинации:

$$E_A = \frac{R_0^a E_{g(a-Si:H)} + R_0^b E_{g(c-Si)} + R_0^i \varphi_{b,0}^n}{R_0^a + R_0^i + R_0^b}. \quad (12)$$

Представленные формулы позволяют получить математические соотношения для расчета значений скорости рекомбинации в активных слоях НИТ элемента и составить алгоритм их вычисления (рисунок 2):

1. Расчет скорости рекомбинации в базе:

$$R_b = \left(\frac{n_i^2 W_b}{N_D \tau_p} \right) \beta^2. \quad (13)$$

2. Экспериментальное определение коэффициента идеальности барьера гетероперехода (выражение (10)).

3. Расчет $k_2 = 4W \frac{(R_0^a + R_0^i + R_0^b)}{(R_0^d)^2}$ из выражения (11).

4. Расчет $k_1 = \frac{R_0^d}{2(R_0^a + R_0^i + R_0^b)}$ из выражения (9).

5. Расчет скорости рекомбинации в ОПЗ:

$$R_d = \frac{4W}{2k_1 k_2} \beta. \quad (14)$$

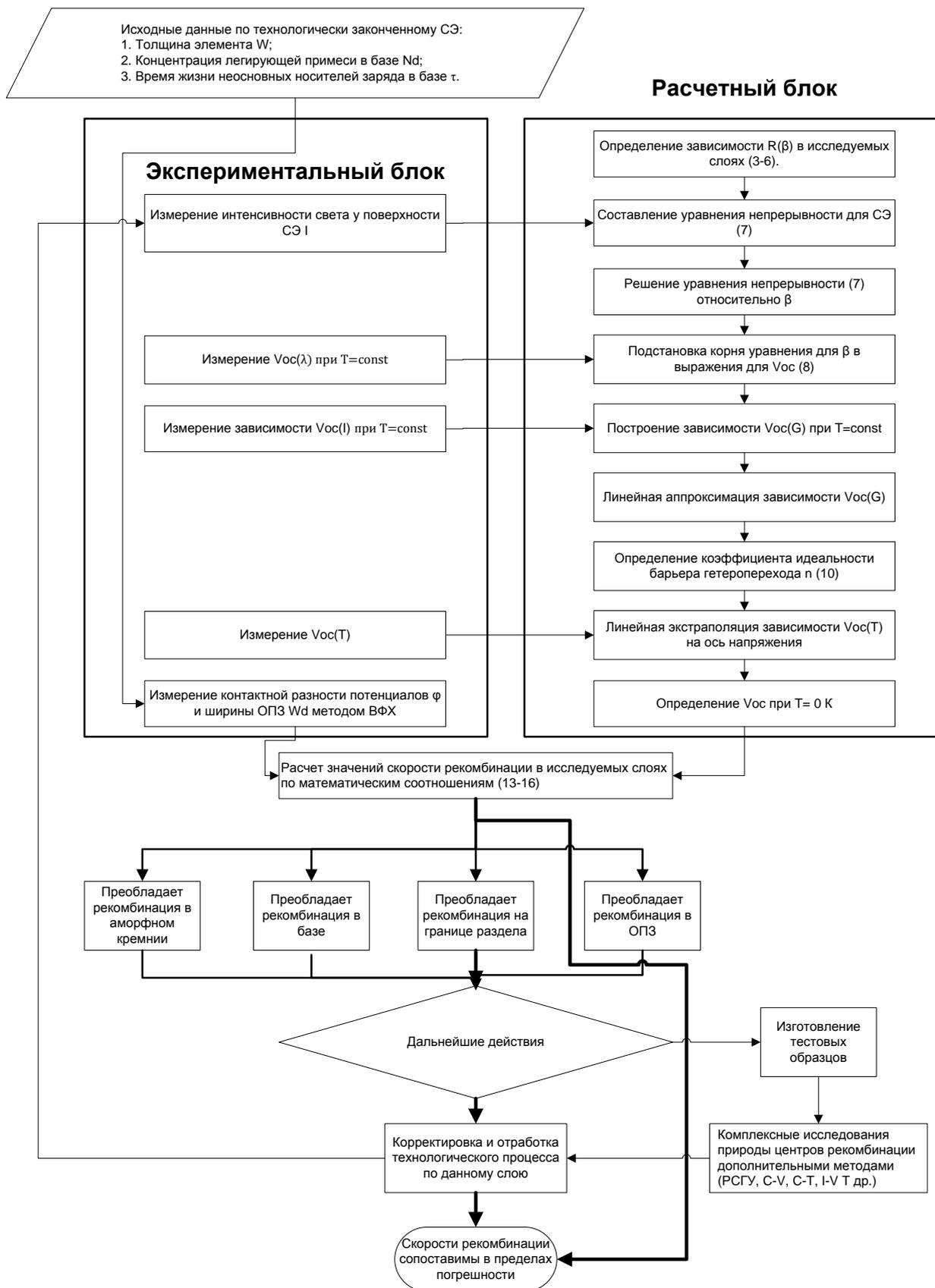


Рисунок 2 - Алгоритм определения локализации центров рекомбинации в активных слоях многослойных солнечных элементов СЭ типа НІТ за счет расчета значений скорости рекомбинации в этих слоях

6. Экспериментальное измерение зависимости напряжения холостого хода от температуры и определение значения характеристической энергии E_A экстраполяцией зависимости на ось напряжения.

7. Расчет скорости рекомбинации в аморфном кремнии на основе (12):

$$R_a = \left(\frac{E_A GW - E_A R_0^d \beta - E_A R_0^b \beta^2 - \varphi_{b,0}^n GW + \varphi_{b,0}^n R_0^d \beta + \varphi_{b,0}^n R_0^b \beta^2 - (E_{g(c-si)} - E_A) R_0^b \beta^2}{(E_{g(a-si:H)} - \varphi_{b,0}^n) \beta^2} \right) \beta^2. \quad (15)$$

8. Расчет скорости рекомбинации на границе раздела a-Si:H/c-Si из уравнения непрерывности (7):

$$R_i = GW - R_a - R_b - R_d. \quad (16)$$

Полученные математические соотношения (13), (14), (15), (16), основанные на численном решении уравнения непрерывности в стационарном состоянии и экспериментальном определении зависимости напряжения холостого хода от интенсивности света и температуры с учетом приведенных допущений, позволяют рассчитать значения скоростей рекомбинации в слоях аморфного кремния, на границах раздела, в области пространственного заряда и квазинейтральной части базы солнечных элементов с гетеропереходом аморфный/кристаллический кремний типа НІТ в сечениях данных слоев в единицу времени.

Моделирование НІТ структуры по модифицированному методу Гровера проведено в специализированном пакете прикладных программ AFORS-НЕТ. Были заданы параметры р-п-п НІТ СЭ с типовыми толщинами, энергетическими, электрическими, оптическими характеристиками слоев и параметрами дефектов близкими к технологическим. Значения длин волн выбраны исходя из возможности дальнейшей практической апробации метода и соответствующих экспериментальных возможностей. Для каждой длины волны скорость генерации была постоянна и составляла $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Все значения получены при $GW = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Определено, что при комнатной температуре наибольшее значение скорости рекомбинации имеет рекомбинация на фронтальной границе раздела a-Si:H/c-Si. Максимальное значение получено $R_i = 3,62 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ при освещении светом с длиной волны 400 нм. Это объясняется исходными заданными параметрами дефектов в слоях при инициализации структуры.

В третьей главе представлены результаты исследования глубоких уровней в НІТ СЭ с Ag/ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n+)/ITO/Ag (p-n-n) и Ag/ITO/a-Si:H(n)/a-Si:H(i)/c-Si(p)/a-Si:H(i)/a-Si:H(p+)/ITO/Ag (n-p-p) структурами. В обоих элементах толщина фотоактивного слоя кристаллического кремния составляла 300 мкм, слоев a-Si:H(p) и a-Si:H(n) 10 нм, буферного слоя a-Si:H(i) между c-Si(n) and a-Si:H(p) и a-Si:H(n) 3 нм. Сверху и снизу структуры поверх слоев легированного аморфного гидрогенизированного кремния нанесены тонкие слои 120 нм ITO (Indium tin oxide) и сформированы омические серебряные контакты. Для исследования НІТ элемента был использован аппаратный комплекс, разработанный и адаптированный для исследования полупроводниковых барьерных структур, реализующий методы: РСГУ, спектроскопия НЧ шума, методы ВАХ и ВФХ, спектроскопия адмиттанса. Измерительный комплекс построен на базе криостата замкнутого цикла Janis CCS-400/204n, управляемого температурным контроллером LakeShore 335, электрометра Keithley 6517B, RLC измерителем Agilent E4980A с Option 001 и малошумящего усилителя. Для проведения фотоэлектрических измерений аппаратный комплекс

дополнен галогеновым источником белого света мощностью 150 Вт с регулируемым значением интенсивности света, а также монохроматором МДР-204 (ООО "МТПК-ЛОМО").

У обоих элементов были измерены РСГУ спектры при напряжении заполняющего импульса U_f и обратного импульса U_r 0 В и -1 В соответственно (рисунок 3). Длительность заполняющего импульса составляла 1 мс.

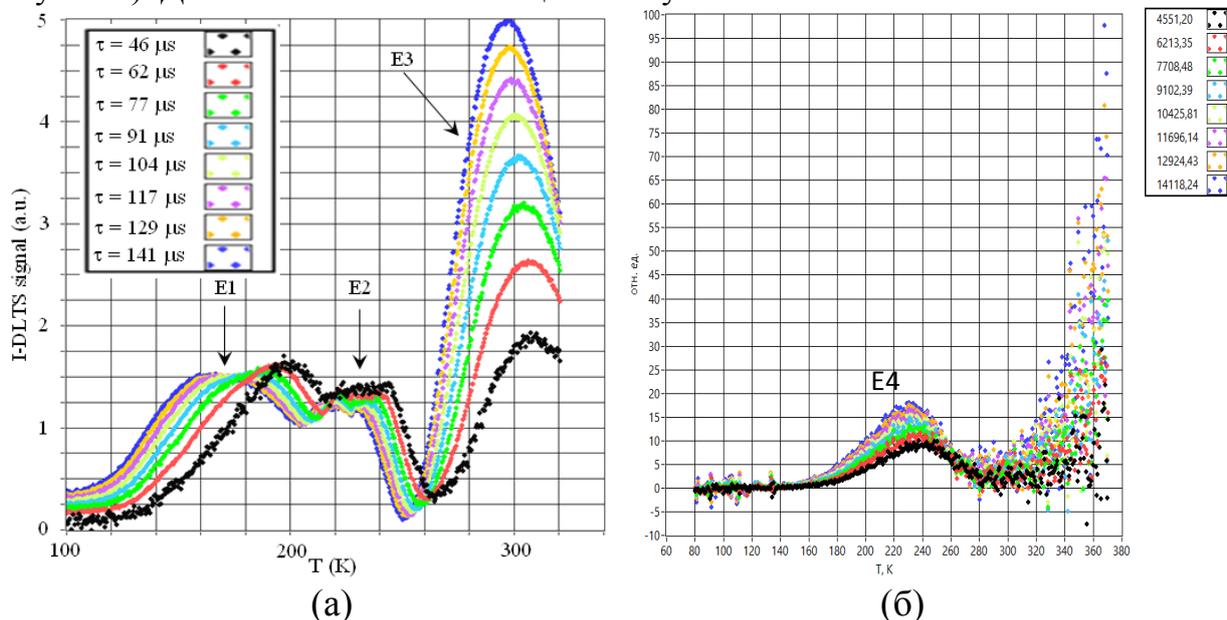


Рисунок 3 - РСГУ спектры исследуемых p-n-n (а) и n-p-p (б) НИТ СЭ

Обнаруженные ГУ E2, E3 и E4 являются центрами рекомбинации, т.к. их энергия активации больше расстояния между квазиуровнями Ферми и демаркационными уровнями и соответствующими разрешенными зонами. Уровни E2 и E4 с энергиями активации $E_v + 0,36$ эВ и $E_v + 0,37$ эВ соответственно, обнаруженные в диапазоне температур 200 - 250 К связаны с процессом эмиссии дырок с состояний в запрещенной зоне в обедненной области a-Si:H слоев, т.к. при данных температурах начинаются процессы транспорта носителей в аморфном кремнии.

Глубокий уровень E3, обнаруженный в области комнатных температур, с энергией активации $E_c - 0,72$ эВ имеет наибольшую амплитуду. При этом амплитуда пика не растет при изменении импульса обратного напряжения с -0,5 В до -3 В. Это говорит о том, что рекомбинационные центры распределены неравномерно и локализованы в области пространственного заряда вблизи границы раздела a-Si:H(i)/c-Si(n). При этом амплитуда пика E3 сильно зависит от времени релаксации, что связано с перезарядкой состояний на границе раздела гетероперехода a-Si:H(i)/c-Si(n) и состояний вблизи уровня Ферми в тонком слое собственного аморфного гидрогенизированного кремния.

При исследовании образцов модифицированным методом Гровера получены значения скорости рекомбинации в активных слоях p-n-n и n-p-p гетероструктур при освещении монохроматическим светом с длинами волн 400...700 нм и шагом 50 нм. Произведение $GW = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ для каждой длины волны поддерживалось постоянным, за счет варьирования интенсивностью света. В результате измерения коэффициента идеальности, зависимости напряжения холостого хода от температуры

и расчета скоростей рекомбинации по предложенным математическим соотношениям, определено, что преобладающей является рекомбинация в областях пространственного заряда этих гетероструктур.

Из уравнения (4) можно определить значение времени жизни носителей заряда в ОПЗ, которое зависит от тепловой скорости, концентрации дефектов и их сечения: $\tau = \sigma \vartheta_{th} N_{Def}$. На рисунках 4 и 5 представлены зависимости натурального логарифма концентрации центров рекомбинации $\ln N_{Def}(T)$ для p-n-n и n-p-p гетероструктур от температуры, рассчитанные на основании заимствованных из литературных источников данных для сечения захвата определенных ГУ.

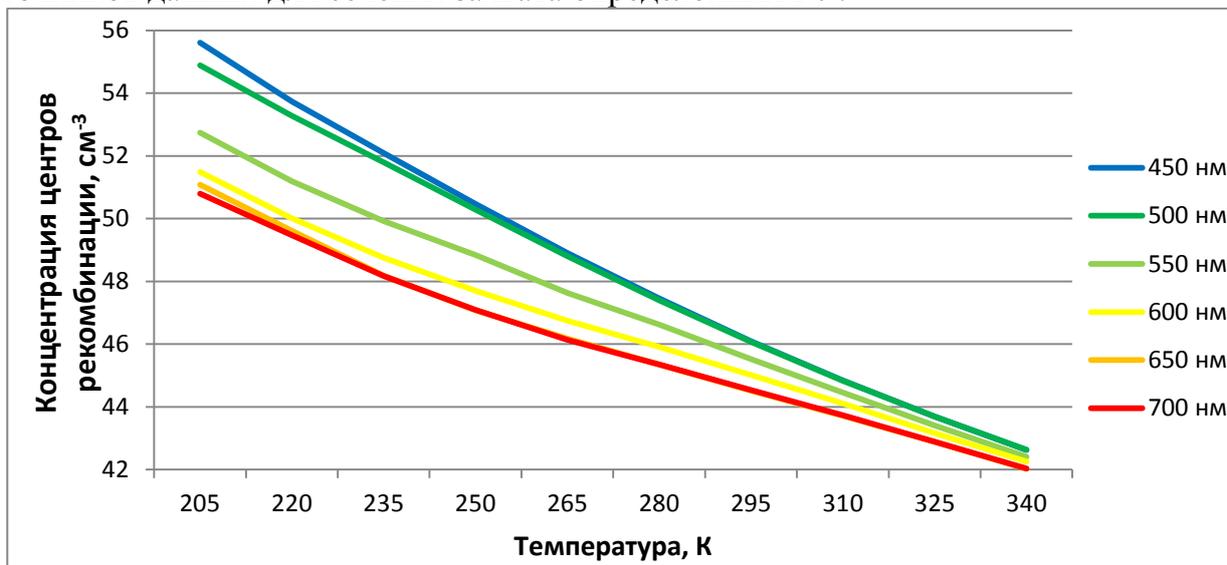


Рисунок 4 - Зависимость логарифма концентрации центров рекомбинации от температуры p-n-n НИТ структуры от температуры при освещении монохроматическим светом в диапазоне температур 200-350 К

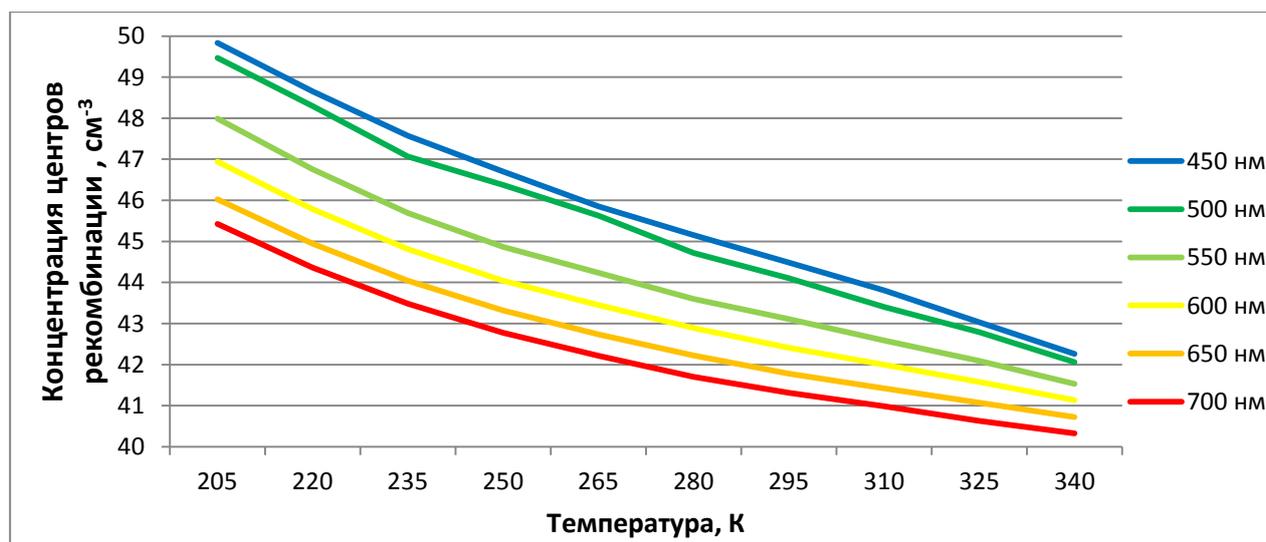


Рисунок 5 - Зависимость логарифма концентрации центров рекомбинации от температуры n-p-p НИТ структуры от температуры при освещении монохроматическим светом в диапазоне температур 200-350 К

Аппроксимация полученных зависимостей прямыми линиями указывает на наличие точек излома, которые означают изменение энергии активации ГУ, участвующих в процессе рекомбинации.

Для p-n-n НИТ гетероструктур при возбуждении светом длиной волны 450...700 нм точки излома зависимости $\ln N_{Def}(T)$ находятся в области температур 220-230 К. При возбуждении светом 450 и 500 нм определяются дополнительные точки излома при температурах 310-320 К. Найденные точки хорошо коррелируют с результатами, полученными методом РСГУ. При освещении НИТ структуры светом длиной волны 450 и 500 нм, как было отмечено ранее, наблюдаются 2 характерные температурные точки. Первая соответствует температуре активации уровня E2, а вторая - уровню E3 на РСГУ-спектрах, представленных на рис. 2.

Для n-p-p НИТ гетероструктуры в диапазоне длин волн 450...600 нм найдены 2 точки излома зависимости $\ln N_{Def}(T)$ при температурах 220...230 К и 280 К. При освещении НИТ-структуры длинами волн 650 и 700 нм явных точек излома зависимости $\ln N_{Def}(T)$ не наблюдается.

Сопоставляя данные РСГУ и модифицированного метода Гровера можно сделать следующие выводы. В p-n-n НИТ гетероструктурах рекомбинационные центры с энергией E2 находятся во фронтальной части ОПЗ p-n гетероперехода со стороны аморфного кремния (p) a-Si:H, а рекомбинационные центры с энергией E3 локализованы во фронтальной области пространственного заряда вблизи границы раздела (p) a-Si:H/(n) c-Si. Для n-p-p НИТ гетероструктур при освещении светом с длиной волны 450 и 500 нм происходит заполнение состояний уровня E4, находящегося во фронтальной части области пространственного заряда n-p перехода. При температурах выше 280К начинается заполнение состояний, характеризующихся второй точкой излома 280 К на зависимости $\ln N_{Def}(T)$. Полное заполнение этих состояний происходит только при температурах выше 380 К, согласно спектру РСГУ n-p-p гетероструктуры (рис.2,б).

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать заключение, что рекомбинационные центры с энергией E3 локализованы во фронтальной области пространственного заряда гетероперехода a-Si:H(p)/c-Si(n), а с энергией E2 - во фронтальной области пространственного заряда гетероперехода a-Si:H(p)/c-Si(n) p-n-n гетероструктуры. Уровень E4 локализован во фронтальной области пространственного заряда гетеропереходов a-Si:H(n)/c-Si(p) n-p-p элемента. Совокупность данных, полученных независимым методом РСГУ, подтверждает результаты, определенные модифицированным методом Гровера.

Основные результаты работы

1. Проведенный анализ существующих методов исследования процессов рекомбинации в многослойных гетеропереходных солнечных элементах показал, что большая часть методов не позволяют получить достоверную информацию о локализации центров рекомбинации в активных слоях многослойных солнечных элементов. Метод, предложенный Гровером, позволяет определить положение центров рекомбинации в активных слоях (квазинейтральная часть базы, область пространственного заряда, граница раздела) солнечных элементов типа CIGS на основе расчета значений скорости рекомбинации в соответствующих слоях структуры.

2. Проведено усовершенствование (модификация) метода Гровера для определения положения центров рекомбинации в активных областях многослойных солнечных элементов, заключающееся в построении математической модели расчета скорости рекомбинации через глубокие состояния в активных слоях многослойной гетероструктуры, а также использовании способа монохроматического сканирования с разной длиной волны для смещения области поглощения света по глубине гетероструктуры. Расчет значений скорости рекомбинации в каждом активном слое проводится на основе экспериментального определения коэффициента идеальности, температурной зависимости напряжения холостого хода и решения уравнения непрерывности в стационарном состоянии. На примере многослойного НІТ элемента, показана методика расчета значений скорости рекомбинации в базе, фронтальных и тыльных слоях аморфного кремния, областях пространственного заряда и гетерограницах.

3. В результате моделирования эксперимента в программной среде AFORS-NET и теоретического расчета скоростей рекомбинации определено, что в типовом p-n-n НІТ солнечном элементе на каждой длине волны преобладает рекомбинация на границах раздела аморфный/кристаллический кремний при освещении монохроматическим светом 450...700 нм в диапазоне температур 200...350К. Однако, экспериментальные исследования p-n-n и n-p-p структуры типового НІТ элемента при таких же условиях показали, что преобладающей является рекомбинация в области пространственного заряда гетероперехода. Это объясняется применением буферных слоев собственного аморфного кремния в реальных НІТ-структурах на границах раздела a-Si:H/c-Si, пассивирующих оборванные связи, что приводит к снижению скорости рекомбинации на гетерограницах.

4. Разработан макет экспериментальной установки со спектральным и монохроматическим освещением для определения значения коэффициента идеальности барьера перехода, зависимости напряжения холостого хода от температуры на базе автоматизированного комплекса, предназначенного для исследования электрофизических характеристик полупроводниковых барьерных структур в широком температурном диапазоне 7-350 К и спектральном диапазоне 400-1100 нм.

5. Для Ag/ITO/a-Si:H(p)/a-Si:H(i)/c-Si(n)/a-Si:H(i)/a-Si:H(n+)/ITO/Ag (p-n-n) гетероструктуры модифицированным методом Гровера определено, что центры рекомбинации локализованы в области пространственного заряда фронтального гетероперехода a-Si:H(p)/c-Si(n). В Ag/ITO/a-Si:H(n)/a-Si:H(i)/c-Si(p)/a-Si:H(i)/a-Si:H(p+)/ITO/Ag (n-p-p) гетероструктуре рекомбинационные центры локализованы в области пространственного заряда гетероперехода a-Si:H(n)/c-Si(p). Полученные данные подтверждены независимым методом РСГУ. Спектры РСГУ измерялись на специально подготовленных тестовых образцах и технологически законченных структурах НІТ солнечных элементов.

Список цитированной литературы

1. Sachit Grover, Jian V. Li, David L. Young et al. Reformulation of solar cell physics to facilitate experimental separation of recombination pathways // Applied Physics Letters. 2013. V. 103, Issue 9. 5 pp.

2. Вихров С.П., Вишняков Н.В., Гудзев В.В. и др. Исследование локализованных состояний в барьерных структурах элементов электроники на основе аморфного гидрированного кремния // Радиотехника. 2017. №5. с. 186-192.
3. Вихров С.П., Вишняков Н.В., Гудзев В.В. и др. Исследование глубоких энергетических уровней в солнечном элементе типа HIT // ФТП. 2018. Т. 52. Вып. 7. с. 787-791.
4. A.D. Maslov, D.V. Almazov, V.G. Mishustin et al. Investigation of electric field distribution across the barrier silicon solar cells // Proceedings of the 2016 5th Mediterranean conference on embedded computing. 2016. p. 51-55.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. A.D. Maslov, N.V. Vishnyakov, S.P. Vikhrov, V.V. Gudzev, A.V. Ermachikhin, D.V. Shilina, V.G. Litvinov, V.G. Mishustin, E.I. Terukov, A.S. Titov. Study of deep levels in a HIT solar cell // Semiconductors, Volume 52, Issue 7, pp. 926-930
2. A.D. Maslov, E.V. Bezuglaya. Theoretical model for spatial separation of dominating recombination region in a-Si:H/c-Si structures // Journal of Physics Conference Series. 2018. V. 1124. Issue 4. 4 pp.
3. A.D. Maslov, N.V. Vishnyakov, V.G. Mishustin et al. Experimental method to measure built-in electric fields in multilayer barrier homo- and heterostructures // Proceedings of 12th International Conference Elektro. 2018. 6 pp.
4. A.D. Maslov, N.V. Vishnyakov, V.G. Mishustin et al. Simulation of current-voltage characteristics of multilayer solar cells based on crystalline and non-crystalline semiconductors // Proceedings of the 2017 6th Mediterranean conference on embedded computing. 2017. p. 292-296.
5. A.D. Maslov, D.V. Almazov, V.G. Mishustin et al. Investigation of recombination processes in multicrystalline silicon solar cells // Proceedings of the 2017 6th Mediterranean conference on embedded computing. 2017. p. 259-262.
6. A.D. Maslov, D.V. Almazov, V.G. Mishustin et al. Influence of the localized states on the collection efficiency of photogenerated charge carriers in solar cells based on a-Si:H // Proceedings of the 2016 5th Mediterranean conference on embedded computing. 2016. p. 47-51.
7. A.D. Maslov, D.V. Almazov, V.G. Mishustin et al. Investigation of electric field distribution across the barrier silicon solar cells // Proceedings of the 2016 5th Mediterranean conference on embedded computing. 2016. p. 51-55.

Статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. А.Д. Маслов, А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев, Е.П. Трусов, В.Г. Литвинов. Квантовый выход двусторонних солнечных элементов типа HIT // Физика и техника полупроводников. 2020. том 54, вып. 10 с. 1066-1071.
2. А.Д. Маслов, Н.В. Вишняков. Метод определения скоростей рекомбинации носителей заряда в активных слоях гетеропереходного солнечного HIT-элемента // Радиотехника. 2019. Т.83. №11. Вып. 18. с. 88-95.
3. А.Д. Маслов, Н.В. Вишняков, В.Г. Литвинов и др. Развитие методов исследования полупроводниковых материалов и приборных структур микро- и нанoeлектроники // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2017. № 2. Вып. 60. с. 164-170.

Охранные документы:

1. А.Д. Маслов. Программа для моделирования энергетических и фотоэлектрических характеристик солнечных элементов типа НІТ. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017619779. Дата государственной регистрации в Реестре программ для ЭВМ 6 сентября 2017

2. А.Д. Маслов, Е.В. Безуглая, Н.В. Вишняков. Программный модуль для расчета времени жизни неосновных носителей заряда в солнечных элементах на основе кремния с известным значением напряжения холостого хода. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018615970. Дата государственной регистрации 18 мая 2018 г.

Прочие публикации:

1. А.Д. Маслов, Е.В. Безуглая, Н.В. Вишняков. Определение пространственной локализации рекомбинационных центров в гетероструктурах аморфный/кристаллический кремний // Диагностика наноматериалов и наноструктур: сб. тр. X Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых. 2018. Т.2. с. 142.

2. А.Д. Маслов, Е.В. Безуглая, Н.В. Вишняков. Методика расчета области с наибольшей скоростью рекомбинации носителей заряда в гетеропереходных кремниевых солнечных элементах с учетом слоя аморфного гидрогенизированного кремния // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сб. тр. XI Международной конференции. 2018. с. 218-219.

3. A.D. Maslov, E.V. Bezuglaya. Analytical model for spatial determination of dominating recombination region in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells // Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures: book of abstracts of 5th International School and Conference. 2018. p. 252-253.

4. А.Д. Маслов. Анализ возможности реализации метода оценки качества гетеропереходных солнечных элементов на основе кремния // Диагностика наноматериалов и наноструктур: сб. тр. IX Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых. 2018. Т.2. с. 117-118.

М а с л о в Алексей Дмитриевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЦЕНТРОВ
РЕКОМБИНАЦИИ В МНОГОСЛОЙНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ
С ГЕТЕРОПЕРЕХОДОМ АМОРФНЫЙ/КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ
КРЕМНИЙ**

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 23.09.2020 Формат бумаги 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина
390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.