

УДК 621.382

А.В. Белоусько, В.М. Коваль, А.Н. Шмырева, д-р техн. наук

## Функциональные свойства кремниевых композитов, легированные иттрием, для тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей

Рассмотрены перспективные направления развития тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей. На основе проведенных комплексных исследований свойств тонких пленок кремниевых композитов, легированных иттрием, установлены факторы, обеспечивающие повышение их фоточувствительности в видимой и ультрафиолетовой области спектра. Показано, что изменение температуры осаждения пленок приводит к формированию разных типов морфологических структур от аморфной до нанокристаллической.

The promising directions of thin film photovoltaic technology are discussed. Using complex analysis of thin film silicon composites doped by yttrium, factors that increase their photoresponse in visible and UV light were defined. It was shown that changes in deposition temperature lead to formation of different types of structures from amorphous to nanocrystalline silicon.

**Ключевые слова:** кремниевый композит, редкоземельные металлы, иттрий, тонкие пленки, фотоэлектрический преобразователь.

### Введение

С улучшением свойств материалов, совершенствованием тонкопленочной технологии и новыми методами производства, а также с резким повышением интереса к фотоэлектрическим системам (ФЭС) в связи с высокой стоимостью природного горючего и явлением глобального потепления, тонкопленочные (ТП) ФЭС стали областью, куда активно инвестируют огромные средства на протяжении последних нескольких лет.

Основные типы ТП ФЭС приведены в табл. 1, где они сравниваются с традиционными решениями на основе кристаллического кремния [1–11].

Можно выделить четыре основные программы разработок, которые привели к их коммерческой реализации в настоящее время, а именно:

- Аморфный кремний. Это первое ТП решение, прошедшее коммерциализацию, и хорошо известное по его использованию в

калькуляторах. Со временем была увеличена эффективность, и сейчас материал используется в построении интегральных модулей и для других применений. Аморфный кремний остается сейчас наиболее широко используемым материалом для ТП ФЭС.

- Соединения CuInSe (CIS), CuInGaSe (CIGS). Этим материалам уделялось внимание еще с 1980 года, что сказалось на высокой эффективности солнечных элементов на основе данных соединений, которая находится на уровне эффективности солнечных элементов традиционной ФЭС. Некоторые фирмы уже сделали продукты на их основе коммерческими и в будущем хотят сосредоточиться на понижении стоимости и повышении выхода годных изделий.
- Соединения CdTe. Пока только несколько фирм используют ТП CdTe и ведут разработки в этом направлении. Одной из главных проблем при эксплуатации изделий на их основе является деградация CdTe в области контактов (металлических выводов) и токсичность исходных материалов.
- Органические материалы. В лабораторных условиях было получено множество тонкопленочных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе органических материалов, причем часть из них находится на пути к коммерциализации. Следует отметить, что такие ФЭП не обладают высокой эффективностью преобразования солнечной энергии и характеризуются низкой стабильностью фотоэлектрических параметров. Но в перспективе ожидается, что решения на основе этих материалов будут создаваться посредством недорогого производственного процесса – печати. Органические материалы и решения на их основе могут использоваться для создания мобильных приборов в потребительской электронике, где не требуется долгого периода работы батареи.

Это не единственные материалы, которые используются в ФЭС. Арсенид галлия используется для аэрокосмических применений, так как солнечные элементы каскадного типа на основе соединений  $A^3B^5$  обладают высокой эффектив-

Таблица 1. Типы тонкопленочных фотоэлектрических систем

Сравнительные характеристики	Кристаллический кремний	Аморфный кремний	CIGS/CIS	CdTe	Органические материалы
Производственная стоимость в настоящее время и ожидаемая в будущем	От 2,40 до 2,70 USD за Вт. Со временем может упасть до 1,75 USD. Хотя некоторые источники сообщают, что, в силу пика развития, стоимость не упадет	В пределах 2,00 USD за Вт и может упасть до 1,25 USD	Подобно кристаллическому кремнию в настоящее время. Может упасть до 2,00 USD за Вт и, возможно, до 1,25 USD за Вт	Возможно, от 2,45 до 2,65 USD за Вт. Может упасть до уровня 2,00 USD и, согласно некоторым источникам, до 1,00 USD за Вт	Решения на их основе еще не доступны, но предполагается в пределах 1,50 USD за Вт. Возможно падение до 0,50 USD или ниже
Эффективность (КПД)	От 15 до 20 %	От 6 до 10 %	19,5 % в лаборатории. От 10 до 14 % при полевых испытаниях	От 9 до 11 % при полевых испытаниях	Полимерные ячейки могут давать 5 %, с маленькими молекулярными ячейками – 7 %. В основном, эффективность еще ниже
Основные преимущества	Отработанная технология, стабильность материала, долговременная стабильность и срок эксплуатации	Коммерческая заинтересованность в таких решениях, сравнительно низкая стоимость, легкость, потенциал для использования с гибкими подложками	Высокая эффективность для тонкопленочных применений, высокая стабильность материала, легкость, потенциал для использования с гибкими подложками	Сравнительно высокая эффективность для тонкопленочных применений, легкость, потенциал для использования с гибкими подложками	Потенциально низкая стоимость по сравнению с другими решениями, легкость, гибкость и возможность простой интеграции с другими решениями, становится возможным расширение ассортимента новых продуктов
Основные недостатки	Относительно высокая стоимость, невозможность использования с гибкими подложками, большая масса солнечных батарей	Низкая эффективность, долгий период деградации свойств материала при воздействии солнечного излучения большой интенсивности	Высокая стоимость для тонкопленочных применений в настоящее время, малый опыт работы с такими материалами по сравнению с аморфным кремнием, потенциальное сокращение ресурса материалов в будущем, токсичность исходных материалов	Высокая стоимость для тонкопленочных применений в настоящее время, не широко поддерживаемая коммерчески идея, контактное сопротивление растет со временем, CdTe являются токсичными соединениями	Технология на ранних стадиях развития и коммерчески недоступна (отсутствует серийное производство), свойства материалов могут быть нестабильными на протяжении длительного периода использования

ностью и низким весом.

Современные кремниевые ТП ФЭП используют аморфный кремний (a-Si), который поглощает до 90 % используемой солнечной энергии, что намного больше, чем кристаллический кремний (c-Si). Это очень широко используемая модификация кремния в ТП ФЭП. Низкие эффективность (КПД) и долговечность солнечных элементов (СЭ) на основе a-Si – основные недостатки его применения в ТП ФЭС. По этим причинам увеличение эффективности СЭ на основе a-Si является главной технической задачей.

Важным шагом в этом направлении было создание так называемых многослойных структур [10, 11]. Такие структуры состояли из нескольких слоев тонких пленок. За счет этого часть спектра, которая не поглотилась в первом слое, проходила ко второму и т. д. Чередую нужным образом слои материалов, можно добиться поглощения широкой полосы спектра солнечного излучения. В тоже время, многослойные приборы имеют большую стоимость, чем обычные приборы на основе a-Si, так как его слои требуют согласования.

С использованием нанотехнологий можно добиться повышения эффективности до 20 %, в то время как теоретический предел составляет 93 %. Исследовательские работы, которые ведутся в этом направлении, затрагивают использование квантовых точек, ударную ионизацию, наноструктурные решения, имитирующие многослойные солнечные элементы для увеличения эффективности. Одним из перспективных направлений создания высокоэффективных фотоэлектрических преобразователей, на наш взгляд, является использование нанокристаллического кремния, свойства которого зависят от размера нанокристаллов, соотношения кристаллической и аморфной фаз, характеристик границы раздела этих фаз. Введение редкоземельных элементов обеспечивает снижение дефектности структуры, связывание кислорода, уменьшение рекомбинационных центров.

Для получения кремниевых композитов, легированных редкоземельными металлами (РЗМ), необходимо определить каким образом и в каком количестве вводить примесь.

Легирование кремниевой пленки из газовой фазы, которое происходит при химических методах нанесения пленок, сложно реализуется, так как РЗМ практически не образуют газообразных соединений [12, 13]. Поэтому данные композиты получают, в основном, методом магнетронного распыления мозаической мишени Si:РЗМ [12].

Целью данной работы является комплексное исследование свойств тонких пленок кремниевых композитов, легированных иттрием, в зависимости от уровня легирования РЗМ и технологических параметров процесса осаждения.

### Технология изготовления

В данной работе для получения кремниевых пленок использован метод электронно-лучевого испарения мишеней Si:РЗМ [13–16]. Эти сплавы были получены электродуговым методом в атмосфере аргона с предварительным распылением титана в вакуумной камере для снижения содержания кислорода.

В связи с известной низкой растворимостью редкоземельной примеси в монокристаллической матрице было решено подготовить сплавы с разным содержанием РЗМ. Пленки, легированные иттрием, получены из сплавов с разным содержанием редкоземельной примеси – 90:10 ат. % и 67:33 ат. %. Нижний предел содержания иттрия увеличен, так как в первых исследованиях данная примесь не была выявлена методом Оже-электронной спектроскопии в исследуемых образцах.

При этом для исследования свойств пленок кремниевых композитов использовались диэлектрические подложки оксидированного кремния, а для получения гетеропереходов – пластины монокристаллического кремния р-типа проводимости. Омические контакты получены на пленках Ti – Ni, которые осаждались методом электронно-лучевого испарения.

Химический состав исследуемых образцов изучался методом Оже-электронной спектроскопии, который позволяет получать кроме количественного анализа, еще и распределение химических элементов по глубине (рис. 1). Согласно результатам данного анализа исследуемая структура в поперечном сечении имеет следующий вид: контакт (на спектре показан только нижний слой – титан толщиной 30 нм), кремниевая пленка толщиной 5...40 нм и подложка – слой окисленного кремния толщиной 20...30 нм, выращенного термическим методом на c-Si. Пленка, главным образом, состоит из кремния и примеси иттрия, а также содержит незначительное количество побочных примесей (O, C). Что касается концентрации редкоземельной примеси в пленке, то, как и ожидалось, для иттрия наблюдается воспроизводимость химического состава по отношению к первоначальному сплаву.

Пленки, которые осаждались из сплава Si:Y (67:33 ат. %), содержат 30...33 ат. % иттрия

(рис. 1, а, б) с повышением содержания на границе с подложкой, а пленки, полученные из сплава Si:Y (90:10 ат. %), содержат 3...5 ат. % этой примеси (рис. 1, в, г). Распределение кон-

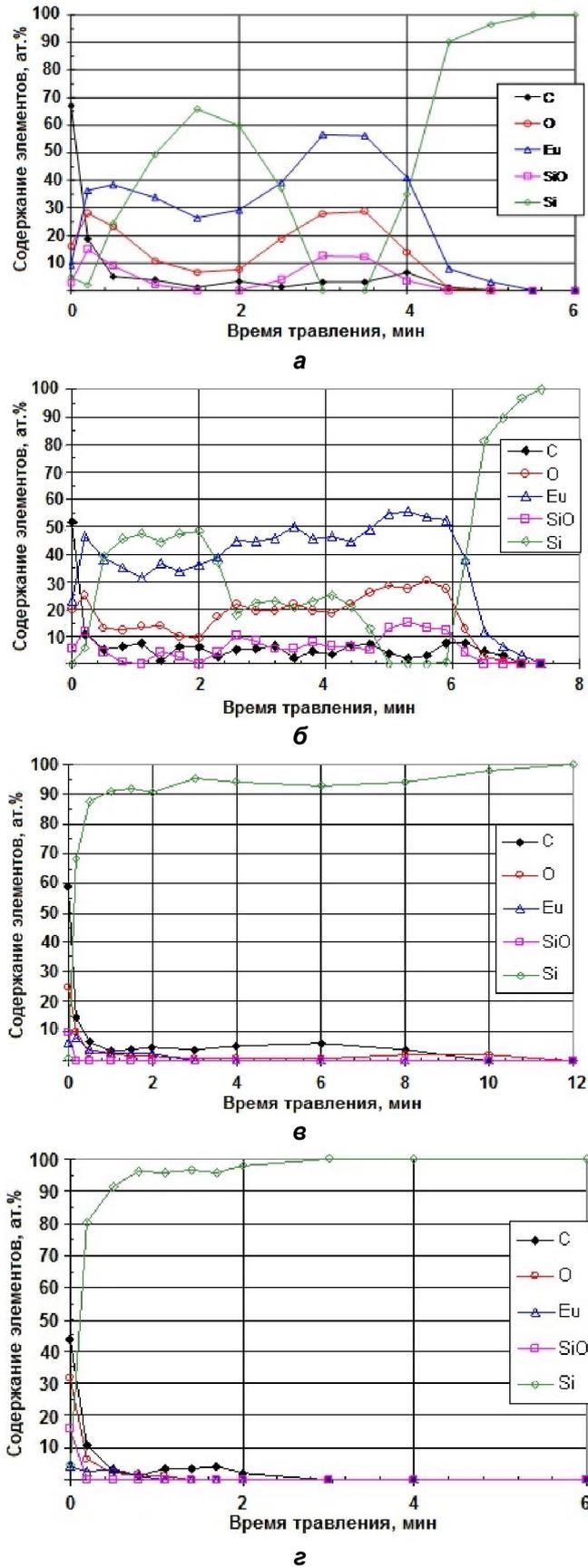


Рис. 1. Оже-спектры образцов, полученных из различных сплавов и при различных температурах осаждения ( $T_{oc}$ ): а – Si:Y – 67:33 ат. %,  $T_{oc}=180^{\circ}\text{C}$ ; б – Si:Y – 67:33 ат. %,  $T_{oc}=250^{\circ}\text{C}$ ; в – Si:Y – 90:10 ат. %,  $T_{oc}=180^{\circ}\text{C}$ ; г – Si:Y – 90:10 ат. %,  $T_{oc}=250^{\circ}\text{C}$

центрации редкоземельной примеси по толщине пленки неравномерное и неодинаково при разных ее концентрациях.

В случае высокой концентрации редкоземельной примеси данные Оже-электронной спектроскопии дают возможность предположить образование двухслойной пленки: нижний слой, который формируется непосредственно на подложке, характеризуется повышенным содержанием РЗМ и побочных примесей, а верхний – низкой их концентрацией. Толщина такого переходного слоя находится в пределах от 1 до 10 нм.

Показанные на рис. 1 спектры демонстрируют и геттерные свойства редкоземельных примесей, а именно: четко прослеживается идентичность концентрационного профиля для иттрия и кислорода, что может свидетельствовать о связи РЗМ–кислород. Таким образом, иттрий, связывая не контролируемые примеси, «очищает» пленку от электрически активных дефектов, что создает условия для улучшения электрических и оптических свойств пленок кремниевых композитов.

Исследование вольт-амперных характеристик (рис. 2) показало наличие существенного влияния температуры осаждения и содержания иттрия на свойства пленок кремниевого композита Si:Y.

Данная редкоземельная примесь приводит к возрастанию проводимости, причем это влияние тем заметнее, чем большее его содержание в исходном сплаве. Так, введение 10 ат. % иттрия приводит к возрастанию электропроводности кремниевой пленки на порядок, тогда как уровень 33 ат. % вызывает повышение этой величины на два порядка. Величина изменения электропроводности материала определяется и температурой осаждения. При образовании нанокристаллитов происходит разделение электронных зон на подзоны и отдельные электронные уровни, а переход от отдельных атомов и молекул сопровождается расширением отдельных уровней до зон, хотя эти переходы не носят резко выраженного характера.

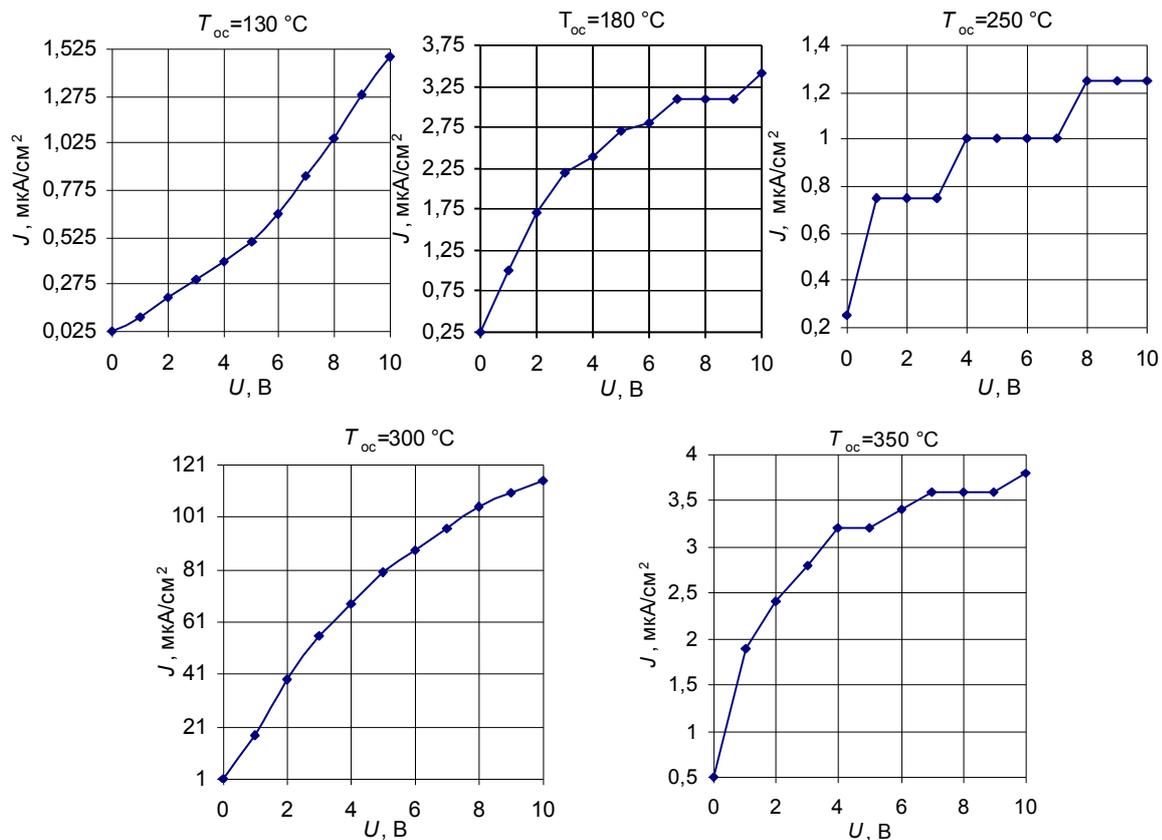
Появление дискретных электронных уровней связано с ограничением длины свободного пробега электронов и характеризует эффекты квантового ограничения в нанокристаллитах. Это приводит к снижению электропроводности с уменьшением размера нанокристаллита и появлению кулоновского барьера для одноэлектронного перехода между уровнями, разделенными на энергию, которая больше температурного потенциала  $kT$ . Этот барьер определяет-

ся электростатической энергией  $e^2/(2 \cdot C)$ , где  $C$  – емкость нанокристаллической фазы, зависящая от ее размера. Вольт-амперные характеристики проводимости такой системы с размерами несколько нанометров обладают ступенчатыми зависимостями, причем количество ступеней возрастает с уменьшением размера нанокристаллита. На ступенчатый характер проводимости, как видно из впервые полученных зависимостей для кремниевых композитов (рис. 2), влияет и содержание иттрия, который формирует межфазную структуру на поверхности нанокристаллита и на интерфейсе с аморфной кремниевой матрицей. Причем, с повышением температуры осаждения размер нанокристаллической фазы возрастает.

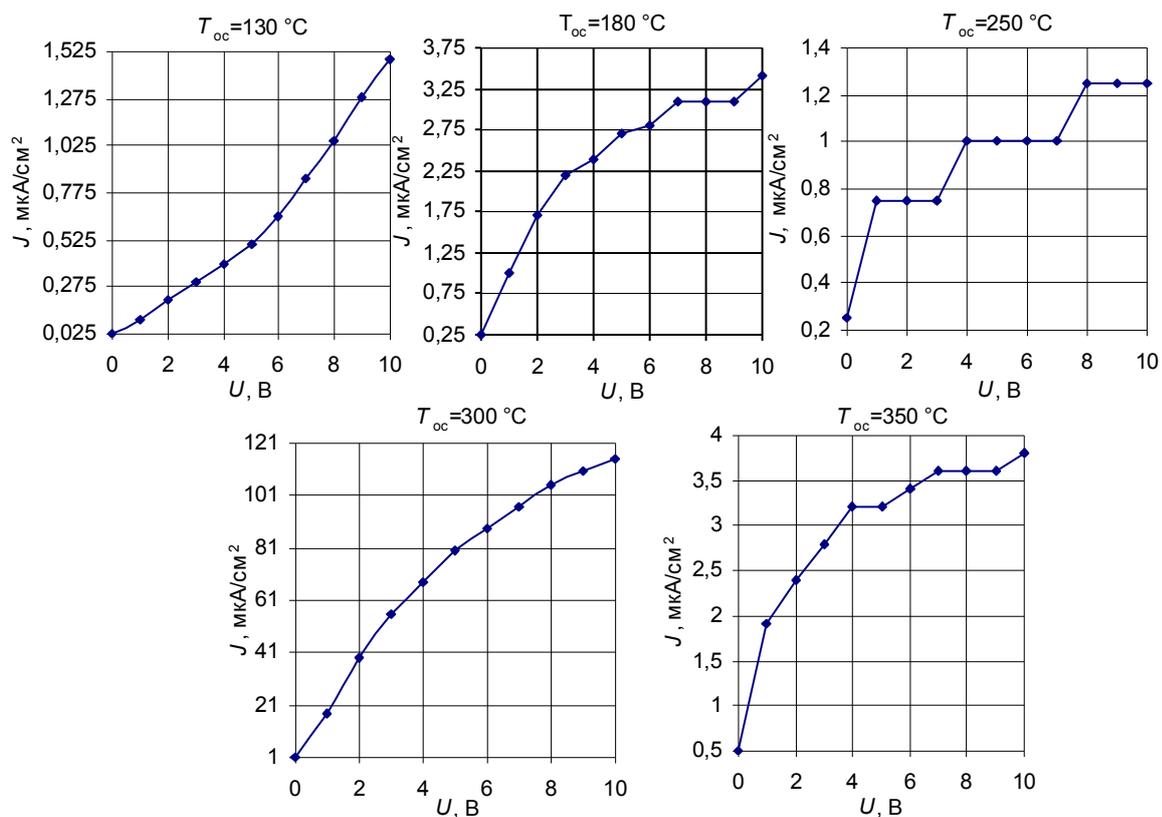
Существует несколько возможных объяснений такому влиянию примесей РЗМ на электрические свойства пленок. Во-первых, редкоземельные элементы – известные геттеры неконтролируемых примесей и структурных дефектов, что улучшает условия транспорта носителей заряда. Во-вторых, имеет место насыщение оборванных связей Si, что также приводит к возрастанию проводимости. Согласно анализу химического состава материала (рис. 1), можно сделать вывод о присутствии обеих указанных причин. Ослабление же проводящих свойств нанокристаллитов связывается с рассеянием электронов проводимости на его поверхности. При объединении нанокристаллитов в наноструктуры сохраняются факторы уменьшения числа носителей заряда и рассеяния на межфазных границах. Однако появляются и новые факторы, которые связаны с возможными туннельными электронными переходами между соседними нанокристаллитами, наличием диэлектрических зарядов и т. д.

При исследовании оптических характеристик (рис. 3) установлено влияние температуры осаждения на коэффициент оптической прозрачности пленок ( $K$ ).

На приведенных зависимостях просматривается общая тенденция к смещению максимума зависимости и края оптической прозрачности в сторону коротких волн при повышении температуры осаждения. Данное поведение характеристик можно объяснить, опираясь на связь коэффициентов прозрачности и поглощения. При повышении температуры край поглощения смещается в длинноволновую область, что обусловлено образованием нанокристаллической фазы и, соответственно, сужением запрещенной зоны.



**a**



**б**

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики исследуемых композитных пленок, легированных иттрием: а – Si:Y – 67:33 ат. %; б – Si:Y – 90:10 ат. %

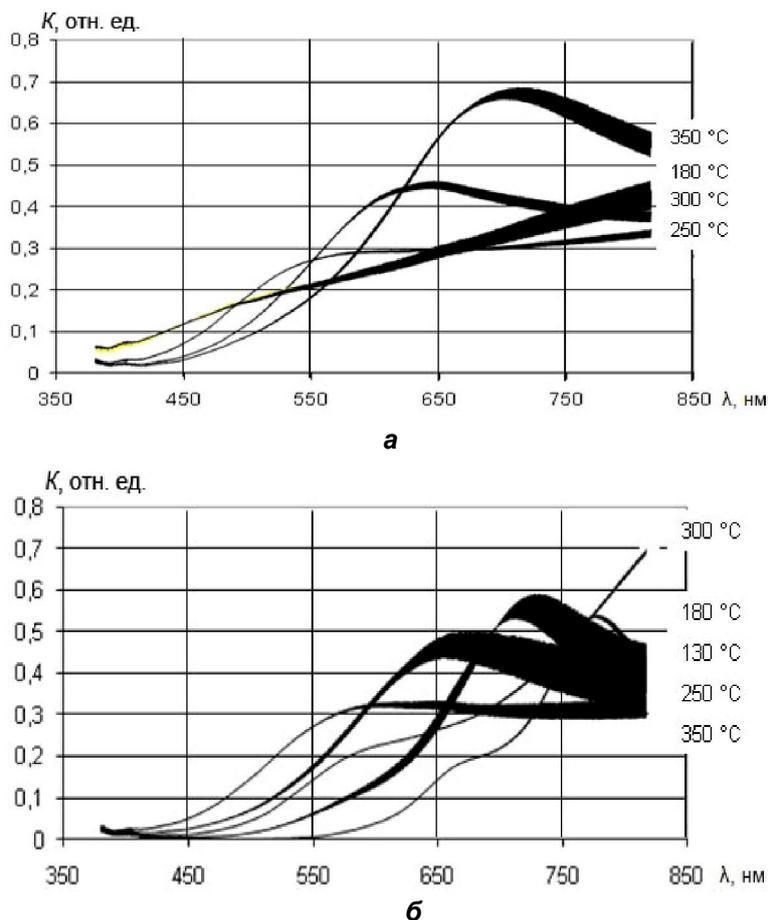


Рис. 3. Спектры оптической прозрачности композитных пленок Si:Y при разных температурах их осаждения: а – Si:Y – 90:10 ат. %; б – Si:Y – 67:33 ат. %

В табл. 2 приведены расчетные фотоэлектрические параметры композитных пленок Si:Y, которые определяются структурой пленок, на-

личием нанокристаллической фазы и содержанием иттрия, формирующего межфазную границу.

Таблица 2. Фотоэлектрические параметры композитных пленок Si:Y

Номер образца	Состав пленки	Температура осаждения, °C	Коэффициент fotocувствительности к видимому излучению, мА/лм	Коэффициент fotocувствительности к УФ-излучению, мА/Вт
1-1	a-Si:Y(33%)	130	0,75	0,15
1-2		180	0,60	0,17
1-3		250	2,80	0,15
1-4		300	3,20	0,32
1-5		350	6,10	1,20
2-1	a-Si:Y(10%)	130	1,50	1,74
2-2		180	0,60	0,92
2-3		250	1,70	0,30
2-4		300	4,70	4,80
2-5		350	0,79	0,98

## Выводы

1. Установлено, что легирование кремниевых композитов иттрием позволяет получить пленки с высокой фоточувствительностью как в видимой (5...6 мА/лм), так и в ультрафиолетовой (2...5 мА/Вт) области спектра.

2. Повышение температуры осаждения приводит к формированию пленок с различной структурой от аморфной до нанокристаллической, что подтверждается наблюдаемыми ступенчатыми характеристиками проводимости и сдвигом края собственного оптического поглощения. Причем имеются определенные значения температур осаждения, при которых наблюдается максимальная фоточувствительность и чувствительность к ультрафиолетовому облучению.

## Литература

1. *Gasman L.* Thin Film and Organic PV: New Application for Solar Energy // *NanoMarkets*. – 2006. – № 3. – P.1–60.
2. *Catchpole K.R., McCann M.J., Weber K.J., Blakers A.W.* A review of thin-film crystalline silicon for solar cell application. Part 2: Foreign substrates // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2001. – № 68. – P.173–215.
3. *Bergmann R.B.* Crystalline Si films on foreign substrates for electronic applications Recent Research Developments in Crystal Growth Research // *NanoMarkets*. – 1999. – № 1. – P.1–4.
4. *Yamanoto K., Yoshimi M., Tawada Y., Okamoto V., Nakajima A.* Cost effective and high performance thin film Si solar cell towards the 21st century // *Proceeding of Technical Digest of the International PVSEC-11 (12–15 September 1999)*. – Sapporo, Japan, 1999. – P. 25–35.
5. *Andra G., Bergmann J., Falk F., Ose F., Sinh N.D.* Properties of laser crystallised silicon thin films for solar cells // *Proceeding of 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion (6–10 July, 1998)*. – Vienna, Austria, 1998. – P. 1–9.
6. *Hofmann M., Glunz S., Preu R., Willeke G.* 21%-efficient silicon solar cells using amorphous silicon rear side passivation // *Proceeding of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference (4–8 September, 2006)*. – Dresden, Germany, 2006. – P. 609–612.
7. *Scherff M.L.D., Ma Y., Dungen W., Mueller T., Fahrner W.R.* Increased efficiencies a-Si:H(n)/cz-Si(p) heterojunction solar cells due to gradient doping by thermal donors // *Proceeding of 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference (4–8 September, 2006)*. – Dresden, Germany, 2006. – P. 1177–1180.
8. *Stangl R., Bivour M., Conrad E., Didschuns I., Korte L., Lips K., Schmidt M., Recash K.* A novel high efficiency buried grid rear contact amorphous/crystalline silicon heterojunction solar cell concept // *Proceeding of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (3–7 September, 2007)*. – Milan, Italy, 2007. – P. 871–874.
9. *Franklin E., Blakers A., Everett V., Weber K.* A 20% efficient SLIVER solar cell // *Proceeding of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (3–7 September 2007)*. – Milan, Italy, 2007. – P. 905–908.
10. *Lu M., Bowden S., Das U., Birkmire R.* a-Si/c-Si heterojunction for interdigitated back contact solar cell // *Proceeding of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (3–7 September, 2007)*. – Milan, Italy, 2007. – P. 924–927.
11. *Korte L., Conrad E., Angermann H., Stangl R., Schmidt M.* Overview on a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells – physics and technology // *Proceeding of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (3–7 September, 2007)*. – Milan, Italy, 2007. – P. 862–865.
12. *Мездрогина М.М., Трапезникова И.Н., Терюков Е.И.* Природа примесных центров редкоземельных металлов и процессы самоорганизации в  $\alpha$ -Si(H) // *Физика и техника полупроводников*. – 2002. – Т. 36, № 11. – С. 1337 – 1344.
13. *Коваль В.М., Шмирева О.М.* Дослідження домішкових центрів Eu в кремнієвих плівках // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2007. – № 5. – С. 36–40.
14. *Shmyryeva A.N., Semikina T.V.* Optical Properties of amorphous silicon - yttrium films // *Material Research Society*. – 2005. – Vol. 862. – P. A18.7.1–A18.7.6.
15. *Коваль В.М., Шмирева О.М.* Нанокристалічний кремній з керованими напівпровідниковими властивостями // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2005. – № 4. – С. 14–28.
16. *Коваль В.М., Шмирева А.Н.* Гетероструктурные преобразователи на основе нанокристаллических кремниевых пленок nc-Si:Eu // *Материалы конференции «Тонкие пленки в оптике и наноэлектронике»*. – Харьков, 2006. – Т.2. – С. 184–188.