

А. И. Дикусар*, Л. И. Брук****, Э. В. Монайко***, Д. А. Шербан*,
А. В. Симашкевич*, И. М. Тигиняну*****

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО p-InP

* *Институт прикладной физики АН Молдовы,*

ул. Академией, 5, Кишинев, MD–2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

** *Молдавский государственный университет,*

ул.А. Матеевича, 60, Кишинев, MD–2009, Республика Молдова

*** *Технический университет Молдовы,*

ул. Штефана чел Маре, 168, Кишинев, MD–2004, Республика Молдова

Фосфид индия – один из наиболее перспективных материалов для изготовления фотоэлектрических структур, так как его запрещенная зона соответствует энергии фотонов максимума спектрального излучения солнечной радиации. Следовательно, используя его, можно получить наибольшую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую. Действительно, на основе InP уже изготовлены солнечные элементы с КПД, превышающим 20% [1]. Однако из-за высокой стоимости базового материала эти элементы не являются конкурентоспособными для наземного использования. Известно также [2], что фосфид индия – радиационно стойкий материал и приборы на его основе, в частности, солнечные элементы, могут работать в условиях ионизирующего излучения.

Снижение стоимости солнечных элементов может быть достигнуто за счет упрощения технологии их изготовления, например изготовление структур полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП) методом пиролизической пульверизации смеси окислов олова и индия (ИТО) на поверхность кристаллов p-InP [3–6]. Преимущество этого метода состоит в том, что он исключает из технологической цепочки высокотемпературные процессы диффузии или эпитаксии, необходимые для формирования поверхностных гетеро- или p-n-переходов в традиционных солнечных элементах. В случае ПДП структур потенциальный барьер, разделяющий фотогенерированные носители заряда, формируется на границе раздела ИТО-InP, на которой в процессе нанесения слоя ИТО образуется туннельно-прозрачный тонкий окисный слой P₂O₅ [7, 8].

Такого же результата можно достичь увеличением активной рабочей поверхности фотовольтаического элемента. Увеличение активной поверхности обычно происходит за счет ее текстурирования селективным химическим травлением. В результате на поверхности базового полупроводникового материала образуются инверсные пирамиды или усеченные конусы, основания которых имеют размеры порядка 5х5 мкм или диаметр 10 мкм соответственно (см. рис.1).

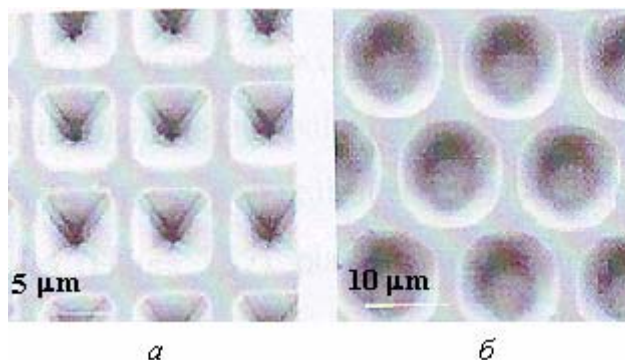


Рис.1. Текстурированные активные поверхности фотоэлементов в виде инверсных пирамид (а) и усеченных конусов (б)

Наноструктурированная поверхность представляет собой предельный случай текстурирования. Такая поверхность обладает максимальной величиной поверхности, поэтому изучение возможности использования полупроводниковых материалов с наноструктурированной активной поверхностью в фотоэлектрических приборах представляется весьма актуальным. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование возможности получения гетероструктур на основе проводящих прозрачных для солнечного излучения окислов ITO, SnO₂ и p-InP с нанопористой поверхностью, а также соответствующих фотовольтаических элементов, в изготовлении которых при использовании фосфида индия с гладкой поверхностью у авторов имеется достаточный опыт [2–6].

В таблице представлены параметры фотоэлементов, изготовленных на основе структур ITO/p-InP с гладкой поверхностью.

Параметры фотоэлементов ITO/p-InP

Ориентация поверхности InP	Площадь, см ²	U _{хх} , В	J _{кз} , мА/см ²	FF	КПД, %
(111)В	1,0	0,674	28,3	0,74	10,4
(100)p ⁺ /p	1,0	0,707	30,8	0,73	11,6
(111)А	1,0	0,626	22,72	0,71	10,1

Из таблицы видно, что эффективность структур ITO/p-InP, изготовленных простым методом пульверизации при температуре 450 °С раствора хлоридов индия и олова в этаноле на пластины фосфида индия, сравнима с эффективностью других структур на основе этого полупроводникового материала, CdS/p-InP, p-n-InP, изготовленных по более сложной технологии [2].

Анодное электрохимическое травление является одним из простых методов формирования нанопористых поверхностей, однако до настоящего времени среди специалистов нет единого взгляда на механизмы порообразования. Поэтому если в 2005 г. группа немецких специалистов [9] утверждала применительно к порообразованию в InP, что нанопоры можно получить как на поверхности n-InP, так и на поверхности p-InP, то, основываясь на своих представлениях о формировании нанопор, авторы [10] утверждают, что на поверхности p-InP электрохимическое порообразование невозможно. Тем не менее, с учетом изложенных в [9] рекомендаций, нам удалось анодным травлением в 1М HBr поверхности кристаллов p-InP с концентрацией носителей заряда 10¹⁶–10¹⁷ см⁻³ получить нанопористые слои толщиной 3–5 мкм с диаметром пор 500–800 нм. Правда, нанопористый слой на поверхности p-InP не являлся сплошным, а занимал примерно 80% площади, подверженной электрохимическому травлению.

Структуры ITO/p-InP как на гладкой (см. выше), так и на нанопористой поверхности, образованной электрохимическим травлением, получались методом пиролизической пульверизации спиртовых растворов хлоридов индия и олова в пропорции 10:1 на установке, описанной в [11]. Диспергирующим газом служил кислород. Температура подложки InP была 450 °С, время напыления – 60–80 с. Но оказалось, как видно из результатов изучения поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM), что на нанопористой поверхности InP не образуется сплошной пленки ITO, а формируются конгломераты застывших капель In₂O₃ (см. рис. 2). Не исключено, что вследствие неравномерного распределения температуры на нанопористой поверхности (на остриях стенок нанопор она, очевидно, выше) и из-за низкой температуры плавления индия при пиролизе собирается в капли, отчетливо видимые на рис. 2.

Для формирования потенциального барьера на пористой поверхности p-InP был использован другой материал из класса хорошо проводящих электрический ток и прозрачных для солнечного излучения оксидов (TCO), а именно SnO₂. Тонкие слои SnO₂, легированные сурьмой (SnO₂:Sb), наносились на нанопористую поверхность p-InP тем же методом, что и слои ITO. Для этого смесь 1М растворов хлоридов олова и сурьмы в этиловом спирте в соотношении 11:2 пульверизировалась при температуре 400–450 °С на упомянутую поверхность в течение не более 60 с. Осажденные слои SnO₂:Sb были сплошными, их электропроводность, обеспеченная концентрацией электронов 10²⁰ см⁻³ и их подвижностью до 20 см²/(В·с), достигала значений 10² Ом⁻¹см⁻¹. Вид в SEM нанопористой поверхности p-InP с нанесенным слоем SnO₂:Sb и результаты EDX-анализа поверхности в отмеченных крестиком точках показаны на рис. 3.

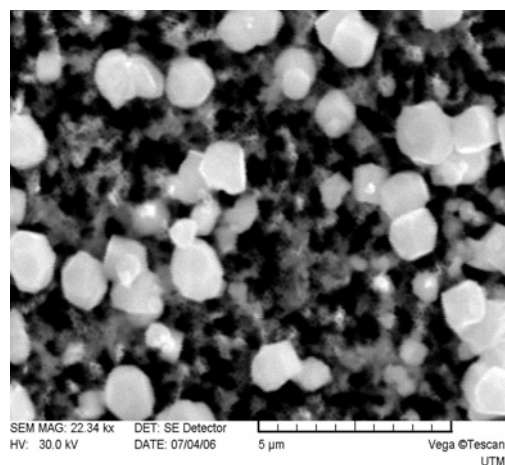
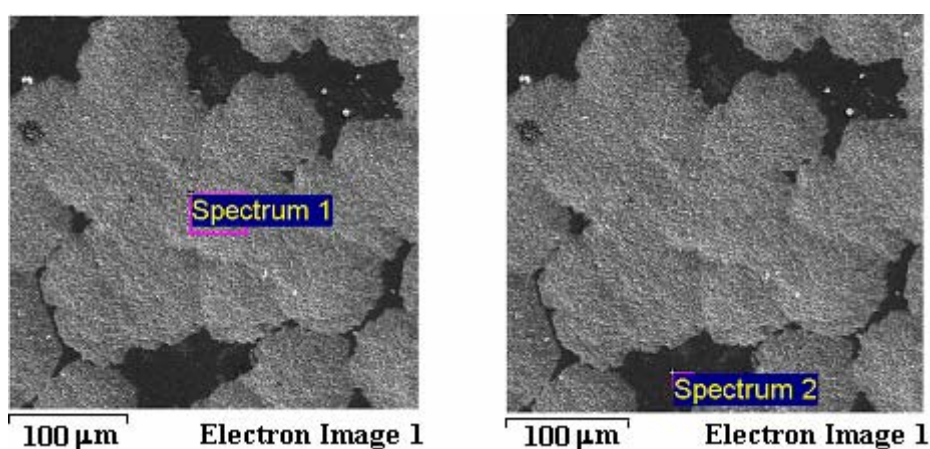


Рис.2. Вид в SEM нанопористой поверхности InP с нанесенным слоем ITO



Spectrum 1			Spectrum 2		
Элемент	Весовых %	Атомных %	Элемент	Весовых %	Атомных %
O K	26,06	68,44	O K	22,82	60,51
P K	5,06	6,86	P K	11,21	15,35
In L	26,55	9,72	In L	46,91	17,33
Sn L	42,32	14,98	Sn L	19,05	6,81
Всего	99,99	100	Всего	99,99	100

Рис.3. Вид в SEM нанопористой поверхности p-InP с нанесенным слоем SnO₂:Sb и результаты EDX-анализа этой поверхности

Результаты EDX-анализа исследуемой поверхности свидетельствуют, что в пространстве, подвергнутом EDX-анализу, присутствуют атомы элементов, образующих соединения InP, SnO₂, P₂O₅. Несколько завышенное содержание атомов кислорода, не соответствующее стехиометрическому составу перечисленных соединений, возможно, связано с адсорбцией кислорода нанопористой поверхностью p-InP.

Тонкий слой SnO₂ формируется не только на поверхности пористого InP, но и в объеме нанопор, что свидетельствует об эффекте увеличения активной поверхности фотоэлектрических структур из-за нанопористости поверхностного слоя.

На рис. 4,б по оси абсцисс отложены значения отношения расстояния места проведения EDX-анализа от поверхности пористого слоя и глубины расположения границы пористого слоя в кристаллической пластине InP, по оси ординат – содержание (в атомных процентах) олова, фосфора и индия в месте пористого слоя, подверженного анализу. Видно, что по мере удаления от поверхности пористого слоя InP содержание олова и кислорода уменьшается, а индия и фосфора увеличивается. Олово в районе границы пористый слой–объемный InP ($x/h=0,8-1,0$) не обнаруживается, а кислород присутствует и за этой границей, вероятно, из-за образования одновременно со слоем SnO₂ слоя P₂O₅. При значениях $x/h = 1,1$ кислород в объеме InP не обнаруживается, а содержание индия и фосфора в атом-

ных процентах становится строго стехиометрическим. Таким образом, можно заключить, что тонкий слой $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ формируется не только на поверхности пористого слоя InP , но и в его порах на глубине до 4 мкм (толщина электрохимически травленного слоя).

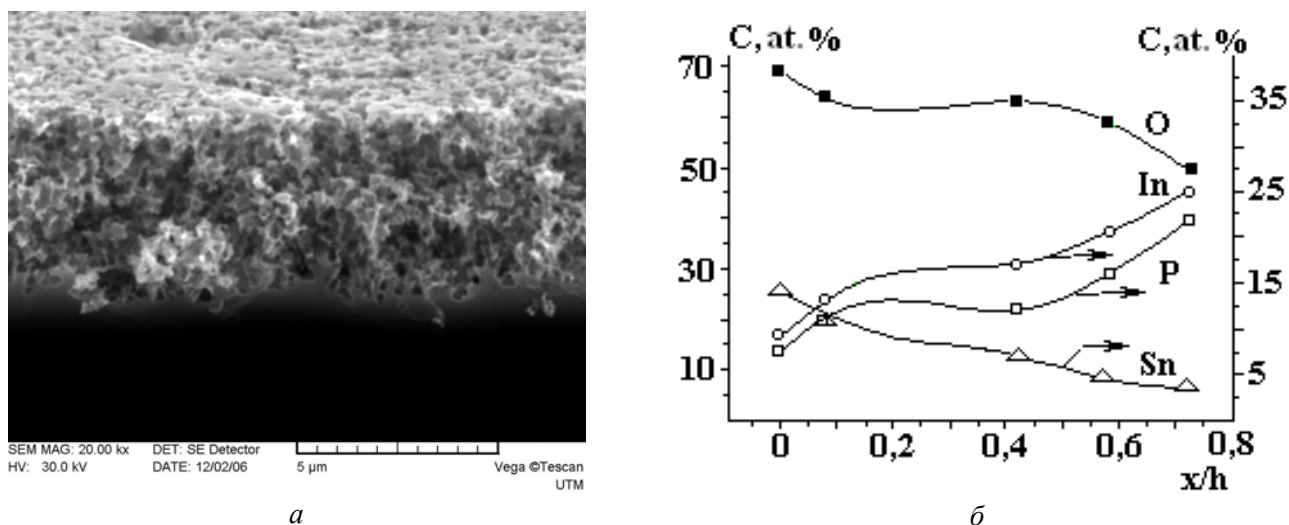


Рис. 4. Поперечное сечение нанопористого слоя $p\text{-InP}$ (а) и распределение химических элементов в слое в направлении от поверхности в глубь образца (б)

Для изучения электрических и фотоэлектрических свойств структуры $\text{SnO}_2:\text{Sb}/$ нанопористый $p\text{-InP}$ был изготовлен образец, схематическое изображение которого представлено на рис.5.

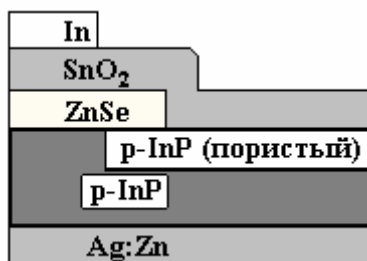


Рис.5. Схематическое изображение структуры $\text{SnO}_2:\text{Sb}/$ нанопористый $p\text{-InP}$

Базовая пластина $p\text{-InP}$ подвергалась электрохимическому травлению для образования пористого слоя таким образом, чтобы на краю пластины оставалась полоска шириной примерно 2 мм электрохимически нетравленной поверхности. Эта полоска и прилегающая к ней малая часть поверхности пористого слоя $p\text{-InP}$ покрывались тонким слоем диэлектрического селенида цинка, полученного термическим испарением в вакууме. Далее на слой ZnSe и на оставшийся непокрытым пористый слой $p\text{-InP}$ методом пульверизации спиртовых растворов хлоридов олова и сурьмы в условиях, отмеченных выше, наносился тонкий слой $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Омическими контактами к изготовленной структуре служили сплав $\text{Ag}+5\%\text{Zn}$ и In. Сплав $\text{Ag}+5\%\text{Zn}$ наносился термическим испарением в вакууме сплошным тонким слоем на свободную поверхность $p\text{-InP}$, а In тем же методом наносился в виде гребенки на поверхность слоя $\text{SnO}_2:\text{Sb}$. Гребенка на поверхности слоя $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ формировалась таким образом, чтобы ее зубцы располагались на поверхности пористого слоя, а металлическая полоска из индия, соединяющая их, располагалась над не подвергшимся электрохимическому травлению участком кристаллического InP. После нанесения омических контактов с целью их формирования исследуемая структура в течение 9 мин подвергалась термической обработке в вакууме при температуре 350°C . Таким образом, при включении структуры в измерительные цепи через механические или другого рода контакты нанопористая часть объекта исследования оставалась неповрежденной, диэлектрический слой из селенида цинка надежно защищал от регистрации измерений контакта $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ с кристаллическим $p\text{-InP}$.

Электрические измерения показали, что зависимость тока через In/SnO₂:Sb/ нанопористый p-InP/Ag+5%Zn от приложенного напряжения (ВАХ) имеет асимметричный характер, который может быть описан известным [12] выражением:

$$J = J_0 [(exp qU/AkT) - 1],$$

где J – плотность тока, J_0 – плотность тока насыщения, q – заряд электрона, U – приложенное напряжение, A – постоянная, k – постоянная Больцмана, T – температура эксперимента. Величины электрических параметров структуры, определенные из электрических измерений, имеют следующие значения: $A=1,5$; $J_0=2 \cdot 10^{-7}$ А; $U_d=0,7$ В.

Исследованные структуры In/SnO₂:Sb/нанопористый p-InP/Ag+5%Zn чувствительны к освещению. Область чувствительности охватывает часть спектра солнечного излучения, расположенную в интервале длин волн $0,4 \leq \lambda \leq 1,0$ мкм. Нагрузочная характеристика структуры как фотовольтаического элемента при освещении обычной лампой накаливания представлена на рис.6.

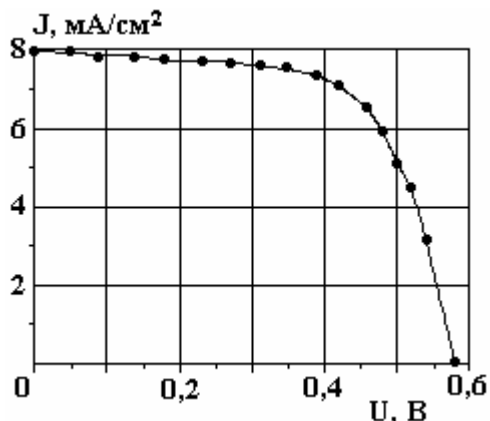


Рис.6. Нагрузочная ВАХ структуры SnO₂:Sb/нанопористый p-InP

Из рис.6 следует, что образующийся на границе раздела слоя SnO₂ и пористого слоя p-InP потенциальный барьер эффективно разделяет генерированные светом носители заряда, что делает перспективным использование структур In/SnO₂:Sb/ нанопористый p-InP /Ag+5%Zn для разработки фотовольтаических элементов с повышенной эффективностью из-за увеличенной наноструктурированием активной поверхности.

Изложенное выше позволяет сделать следующие основные выводы:

- разработана технология наноструктурирования поверхностей фосфида индия дырочной проводимости;
- осаждение тонких слоев оксидов металлов на наноструктурированные поверхности имеет свои особенности: сплошные тонкие слои ИТО методом пульверизации спиртовых растворов хлоридов индия и олова на пористой поверхности InP не формируются, они представляют собой конгломераты застывших капель In₂O₃;
- тонкие слои SnO₂, осажденные упомянутым выше методом на нанопористую поверхность InP, являются сплошными, хорошо проводящими электрический ток и прозрачными для видимого диапазона солнечного излучения;
- разработана методика изготовления и исследования гетероструктур SnO₂/InP с пористой поверхностью границы раздела;
- показано, что исследованные гетероструктуры могут служить базой для разработки фотовольтаических устройств с повышенной активной рабочей поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF-MRDA, проект N. MOE2-3062-CS-03.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gessert T.A., Li X., Wanlass M.W. and Coutts T.J. Progres in the ITO/InP Solar Cell // Second Int. Conf. Indium Phosphide and Related Materials, Denver, USA, 1990, p.260–264.
2. Botnaryuk V.M., Gorceak L.V., Grigorieva L.N., Simashkevich A.V. Radiation Degradation of Solar Cells Based on InP-CdS Heterojunction // Solar Energy Materials, v.20, 1990, p.359–365.

3. *Adeeb N., Kretsu I., Sherban D., Sushkevich V., Simashkevich A.* Spray Deposited ITO-CdTe Solar Cells // *Sol. Energy Mater.*, 1987, v. 15, N.1, p.9–19.
4. *Do Quoc Hung, Bobeico E., Gorceac L., Sherban D., Simashkevich A.* Solar Cells Based on SIS Structures // *Proc. Of the Third Int. Workshop on Material Sciences, Hanoi, 1999, part 1, p.56–59.*
5. *Gagara L., Gorcheac L., Radu C., Sherban D., Simashkevich A.* Photovoltaic Converters of Solar Energy on the Base of SIS Structures // *Proc. of the Int. Conf. "Euro-Sun 96", Munchen, 1996, v.2, p.665–669.*
6. *Andronic I., Gorceac L., Simashkevich A., Gagara L., Potlog T., Sherban D.* InP Based Radiation Stable Solar Cells // *Proc. of the 2nd World Conf. on PV Solar Energy Conversion, Vienna, 1998, v.1, p.249–252.*
7. *Singh R., Shewchun J.* A Possible Explanation for the Photovoltaic Effect in Indium Tin Oxide on InP Solar Cells// *J.Appl.Phys.*, 1978, v.49, p. 4588–4591.
8. *Ming Iong Tsai, Fahrenbruch A., Bube R.* Sputtering Oxide/ Indium Phosphate Junctions and Indium Phosphate Surfaces// *J.Appl.Phys.*, 1980, v.50, p. 2696–2705.
9. *Schlier U., Lockwood D.J., Graham M.J., Schmuki P.* Pore Formation on p-type InP(100) // *Phys. Stat. Sol.(a)*, 2005, v.202, N.8, p.1446–1450.
10. *Улин В.П., Конников С.Г.* Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ (Часть I) // *ФТП*, 2007, т.41, вып. 7, с.854–866.
11. *Simashkevich A., Sherban D., Bruk L., Bobeico E., Coval A., Fedorov V., Usatyi Iu.* Spray Deposited ITO-nSi Solar Cells With Enlarged Area // *Proc. of the 20 European PV Solar Energy Conf. Barcelona, 2005, p.980-982.*
12. *Родерик Э.Х.* Контакты металл–полупроводник (перевод с англ. под ред. Г.В.Степанова). М.: Радио и связь, 1982, 208 с.

Поступила 11.09.07

Summary

The possibility for nanostructuring of surfaces of indium phosphide with hole conductivity is confirmed. The technique of manufacturing and research of SnO_2/InP heterostructures with nanoporous morphology at interface is developed. It is shown, that the investigated structure can form the basis for working out of photovoltaic devices with enhanced active surface.
