

### ЭФФЕКТИВНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИТО-nSi С ТЕКСТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНИЯ

А.В. Симашкевич, Д.А. Шербан, Л.И. Брук, Е.Е. Харя, Ю.В. Усатый

*Институт прикладной физики АНМ,  
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова,  
[alexeisimashkevich@hotmail.com](mailto:alexeisimashkevich@hotmail.com)*

#### Введение

В последние годы все больше внимания уделяется развитию так называемой «чистой» или «зеленой» энергетики, обеспечиваемой возобновляемыми энергетическими ресурсами, среди которых особое место занимает солнечная энергия.

Первые солнечные элементы (СЭ) на основе *p-n* переходов были разработаны в 1954 году [1], и с тех пор солнечная энергетика стала бурно развиваться. Уже через несколько лет солнечные батареи обеспечивали электропитание космических кораблей, а с 1966 года они стали широко применяться и в наземных условиях. Нефтяной кризис 1972 года стимулировал бурное развитие производства и применения солнечных батарей, стали разрабатываться новые их разновидности, такие как фотоэлектрохимические элементы, фотовольтаические элементы на основе диодов Шоттки и МДП-структур, двусторонние СЭ. МДП-структуры наряду с рядом преимуществ, связанных с относительной простотой их изготовления, обладают одним крупным недостатком. Фронтальный металлический слой поглощает большую часть падающей солнечной радиации. Замена верхнего металлического слоя прозрачным проводящим окислом привела к созданию структур типа полупроводник-диэлектрик-полупроводник (ПДП). Самым подходящим материалом для этой цели оказались двуокись олова ( $\text{SnO}_2$ ), окись индия ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) или их смесь ИТО. В качестве поглощающего материала чаще всего применяется кремний *n*- или *p*-типа. Для увеличения потенциального барьера на границе раздела и уменьшения тока насыщения на поверхности кремния создается тонкий, туннельно-прозрачный диэлектрический слой, чаще всего  $\text{SiO}_2$ . Такие ПДП-структуры впервые появились в США в 1976 году [2]. Вначале их эффективность не превышала 1%. Однако уже через несколько лет были разработаны ИТО- $\text{SiO}_2$ -Si СЭ с КПД до 10% [3–5], что уже представляло значительный практический интерес благодаря простоте и дешевизне технологического процесса их изготовления. Исследования возможных энергетических потерь в процессе преобразования солнечной энергии в электрическую показали, что эффективность ПДП-структур на основе кремния может достигать 20% [6]. Оптимизация фотоэлектрических параметров СЭ ИТО- $\text{SiO}_2$ -Si привела к повышению эффективности до 12% [7–9]. Таким образом, видно, что еще остаются резервы для увеличения эффективности солнечных элементов на основе ПДП-структур.

Исходя из изложенного, целью настоящей работы являются исследования, ведущие к дальнейшей оптимизации фотоэлектрических параметров структур ИТО- $\text{SiO}_2$ -Si, полученных методом пульверизации и пиролиза, и изготовление одно- и двусторонних дешевых и эффективных СЭ на их основе.

#### Способы оптимизации параметров СЭ

В работе [10] мы сообщили о разработке и исследовании структур ИТО- $\text{SiO}_2$ -Si с односторонней чувствительностью с КПД 10,1%. На их основе были изготовлены структуры  $n^+\text{ИТО-SiO}_2-n-n^+\text{Si}$  с двусторонней чувствительностью и эффективностью 13,9% [11]. Последние состоят только из однотипных *n-n*<sup>+</sup> переходов, поэтому являются двусторонними СЭ нового типа. В настоящем сообщении представлены результаты по оптимизации параметров этих структур, которые свидетельствуют об увеличении эффективности преобразования солнечной радиации в электрическую энергию для односторонних до 15,8% и для двусторонних до 20,9%.

Проведенные исследования включают в себя оптимизацию толщины фронтального слоя ИТО, толщины слоя диэлектрика  $\text{SiO}_2$ , концентрации и длины диффузии электронов в кремниевой пластине и химическую обработку поверхности кремниевых пластин для уменьшения отражения падающего излучения и увеличения его поглощения.

Исследования по каждому из перечисленных выше пунктов проводились на образцах  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с односторонней чувствительностью, то есть на образцах со сплошным тыльным контактом. И только после завершения работ по оптимизации были изготовлены образцы солнечных элементов с двусторонней чувствительностью с улучшенными фотоэлектрическими параметрами.

Оптимизация параметров структур  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  основана на следующих соображениях.

1. Толщина фронтального слоя ИТО – очень важный параметр, поскольку влияет на количество поглощенного света в активной кремниевой компоненте структуры. Необходимо найти такую толщину слоя ИТО, которая обеспечивает минимум отраженного излучения из спектральной области максимальной чувствительности солнечной ячейки  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ . В то же самое время толщина фронтального слоя ИТО влияет на последовательное сопротивление СЭ и, следовательно, на величину фототока. Однако увеличение толщины слоя ИТО с целью уменьшения сопротивления растекания приводит к росту оптических потерь и, следовательно, к уменьшению величины фототока. Оптимальная толщина фронтального слоя ИТО 0,5  $\mu m$  была определена экспериментально из фотоэлектрических измерений.

2. Свойства ПДП-структуры зависят в значительной степени от толщины слоя изолятора  $SiO_2$  на поверхности раздела ИТО-Si [5]. Этот слой может быть сформирован различными методами, такими, как анодное, термическое или химическое окисление. В нашем случае СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  были получены пульверизацией спиртовых растворов хлоридов индия и олова в атмосфере кислорода. Во время этого процесса на поверхности кремния образовывался слой двуокиси из-за повышенной температуры и присутствия кислорода. Оптимальная толщина слоя  $SiO_2$  в этих структурах достигнута комбинированным термохимическим методом, на основе регулирования температурного режима и газового потока в процессе осаждения слоя ИТО. Толщина слоя диэлектрика  $SiO_2$ , измеренная эллипсометрическим методом, составляла 30–40 Å.

3. Для определения оптимальной концентрации носителей заряда в пластинах кремния были исследованы ПДП-структуры  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$ , полученные осаждением ИТО на поверхности пластин монокристаллического кремния, легированных фосфором и сурьмой, с концентрациями электронов  $1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ,  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Все пластины были ориентированы в плоскости (100), так как только эта кристаллографическая ориентация гарантирует формирование потенциального барьера на поверхности раздела ИТО-nSi в случае осаждения ИТО упомянутым выше методом. Исследование электрических свойств СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  в зависимости от уровня легирования показывает, что оптимальные значения высоты потенциального барьера (0,53 эВ) и толщины области пространственного заряда (0,36 мкм) могут быть достигнуты для электронных концентраций  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Необходимо подчеркнуть, что для СЭ большое значение имеет длина свободного пробега носителей заряда (в данном случае электронов). Чем она больше, тем эффективнее будет СЭ преобразовывать солнечную радиацию в электричество. У используемых нами пластин кремния длина свободного пробега составляла ~ 200 мкм.

4. Состояние поверхности кремниевых пластин оказывает значительное влияние на эффективность СЭ. Повысить КПД можно увеличением эффективной площади перехода фотовольтаического элемента и минимизацией оптических потерь за счет уменьшения отражения падающего излучения. Этого эффекта обычно добиваются текстурированием поверхностей посредством селективного химического травления [12]. В результате на поверхности кремния формируются инверсные пирамиды или усеченные конусы с характерными микронными размерами.

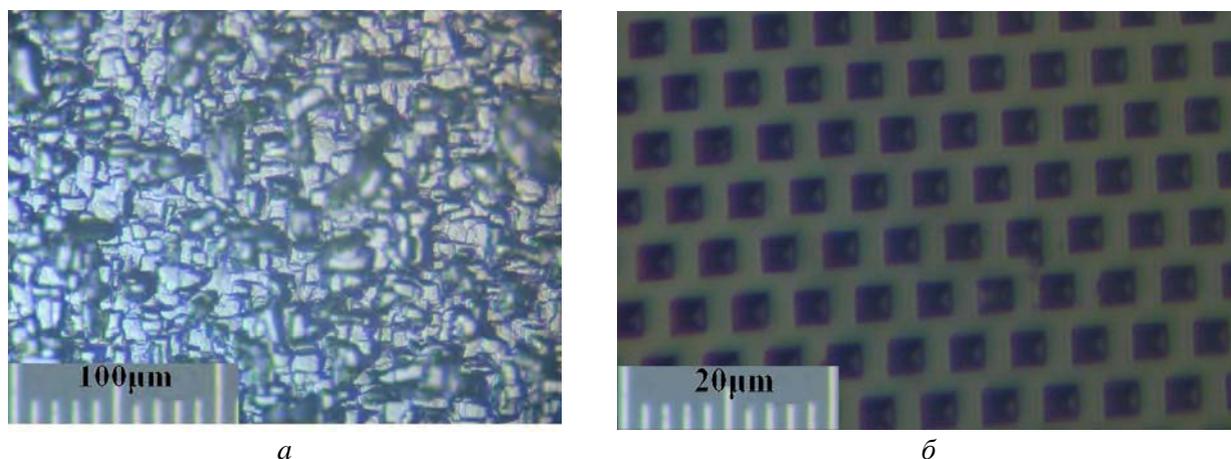
В нашем случае для увеличения эффективной площади перехода и уменьшения оптических потерь из-за отражения падающего солнечного излучения рабочая поверхность пластины кремния, ориентированная в плоскости (100), была подвергнута анизотропному травлению в кипящем 50% водном растворе КОН. Продолжительность обработки составляла 60–80 секунд. Травление проводилось двумя способами для получения нерегулярного и регулярного (упорядоченного) рельефа. Травление первым способом проводилось без предварительного создания на кремниевой поверхности очертаний фигур для последующей ориентации процесса травления. Результат такой химической обработки поверхности кремниевой пластины представлен на рис. 1,а.

Из рисунка видно, что рельеф поверхности является нерегулярным и неодинаковым по глубине. Глубина ямок травления колеблется в пределах 2–3 мкм.

Во втором случае применялся способ создания упорядоченного рельефа в виде инверсных пирамид. Этот процесс химического микроструктурирования поверхности пластины кремния осуществлялся в следующем порядке:

- осаждение методом электронного пучка тонкого слоя  $SiO_2$  толщиной ~0,1 мкм;

- осаждение на полученный слой  $\text{SiO}_2$  слоя фоторезиста и экспонирование его в ультрафиолетовом излучении через специальную маску;
- удаление облученного фоторезиста и травление слоя  $\text{SiO}_2$  в HF через образовавшиеся окна;
- удаление оставшегося фоторезиста и анизотропное травление поверхности кремния через окна в слое  $\text{SiO}_2$ .



а

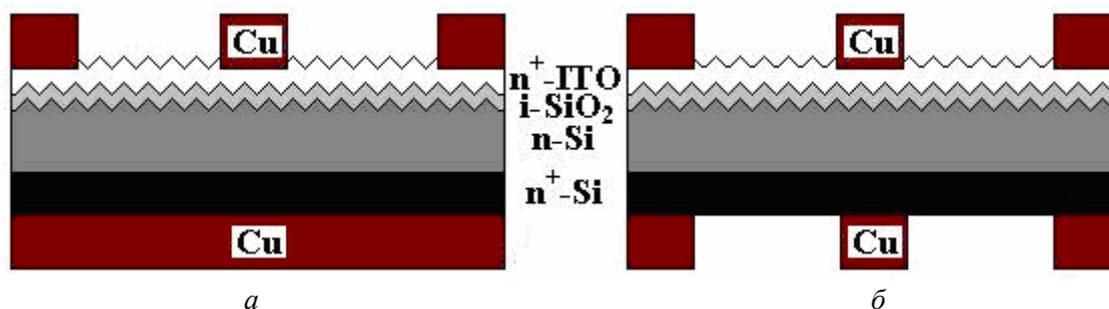
б

Рис. 1. Фотографическое изображение поверхностей пластин кремния после химической обработки в анизотропном травителе: а – нерегулярный рельеф поверхности; б – регулярный рельеф поверхности

Результат такого процесса травления показан на рис. 1,б. Видно, что микроструктурированная поверхность представляет собой плоскость с расположенными на ней с гексагональным орнаментом инверсными правильными четырехгранными пирамидами со стороной основания  $\sim 4$  мкм и глубиной  $\sim 2$ –3 мкм.

#### Результаты оптимизации и параметры СЭ

Методом пульверизации и пиролиза [10], согласно вышеописанной методике оптимизации, были получены СЭ  $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-n-n}^+ \text{Si}$  с односторонней и двусторонней чувствительностью с улучшенными параметрами на основе изотипной структуры ITO-nSi. На рис. 2 приведены схематические изображения этих структур.



а

б

Рис. 2. Схематическое изображение СЭ.  $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-nSi}$  с односторонней (а) и двусторонней чувствительностью (б)

Результаты исследований их фотовольтаических свойств описаны ниже. На рис. 3 представлены нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ  $n^+ \text{ITO-SiO}_2\text{-n-n}^+ \text{Si}$  с односторонней чувствительностью. Нагрузочные вольт-амперные характеристики и КПД измерялись в стандартных условиях АМ1,5 с помощью тестера солнечных элементов ST 1000. Видно, что для образцов с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния (рис. 3,а) КПД вырос почти на 2% по сравнению с полученными ранее СЭ [10]. Заметно улучшились и другие параметры, характеризующие качество СЭ, такие как плотность тока короткого замыкания  $J_{\text{кз}} = 34,0 \text{ mA/cm}^2$ , напряжение холостого хода  $U_{\text{хх}} = 0,50 \text{ V}$ , коэффициент заполнения  $\text{FF} = 69,3\%$ , последовательное ( $R_{\text{п}} = 3,6 \text{ Ом}$ ) и шунтирующее ( $R_{\text{ш}} = 10^4 \text{ Ом}$ ) сопротивление.

Из рис. 3,б следует, что для образцов с рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид КПД вырос более чем на 5% по сравнению с полученными ранее нами СЭ с

неструктурированной поверхностью пластин Si [10] и превышает на 3% эффективность, полученную в [9, 13]. Остальные параметры этих СЭ составляли:  $J_{кз} = 40,6 \text{ мА/см}^2$ ,  $U_{хх} = 0,51 \text{ В}$ ,  $FF = 76,5\%$ ,  $R_{п} = 3,86 \text{ Ом}$ ,  $R_{ш} = 1,4 \cdot 10^3 \text{ Ом}$ .

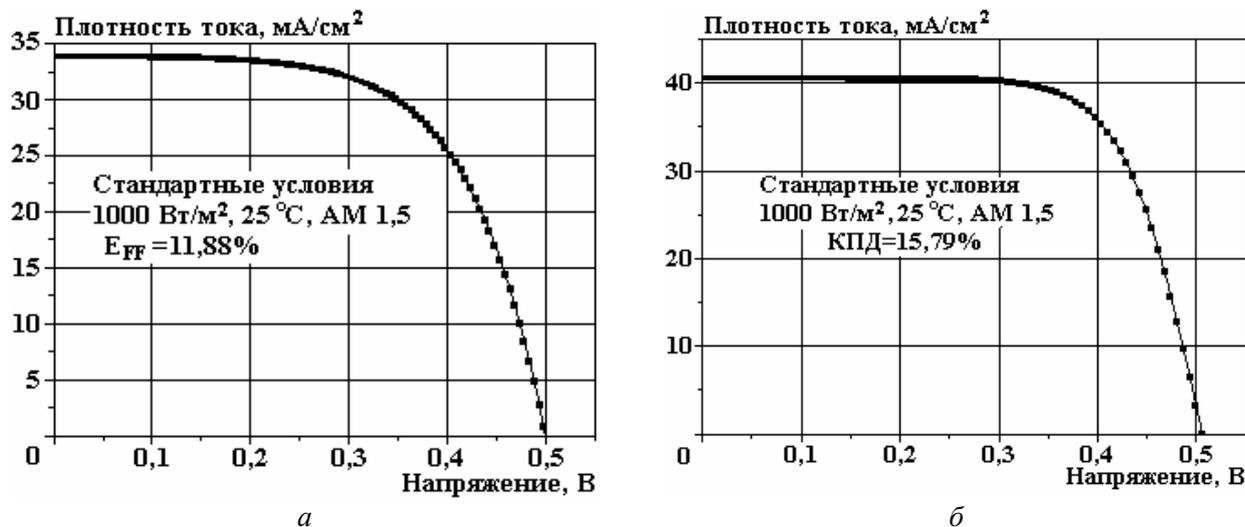


Рис. 3. Нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с односторонней чувствительностью: а – с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния

Сравнивая фотоэлектрические параметры исследуемых СЭ, нетрудно заметить, что структура с регулярным рельефом поверхности пластины кремния имеет КПД на 4% выше, чем КПД СЭ с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния.

На рис. 4 представлены нагрузочные вольт-амперные характеристики для СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с двусторонней чувствительностью и различным рельефом поверхности пластины кремния.

Полученные результаты позволяют заключить, что произведенная оптимизация технологии позволяет увеличивать итоговую эффективность с 12,6 [11] до 15,73% в случае нерегулярного травления кремниевой поверхности и до 20,89% – в случае регулярного травления. Отметим также, что эффективность структур, освещаемых с тыльной стороны, составляла до 40% от их эффективности при освещении с фронтальной стороны, а после структурирования поверхности пластины кремния достигает 75%.

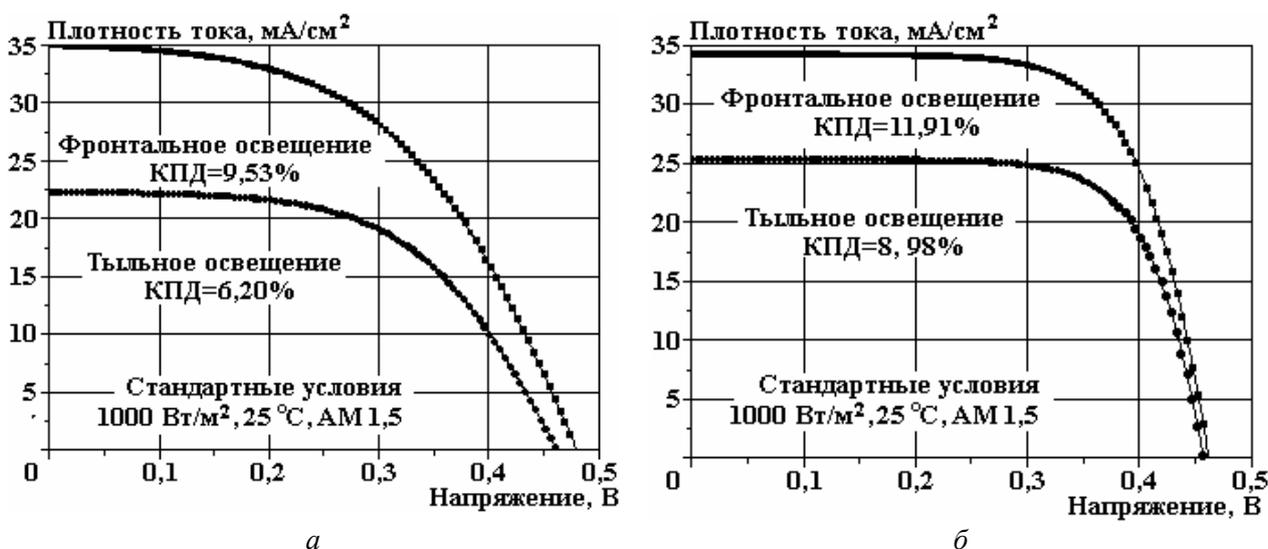


Рис. 4. Нагрузочные вольт-амперные характеристики СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с двусторонней чувствительностью: а – с нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния

Исследование спектрального распределения эффективного квантового выхода показало (рис. 5), что область чувствительности разработанных структур расположена в интервале длин волн 350–1200 нм и не зависит от направления освещения. От этого направления зависит значение квантового выхода, максимум которого у СЭ с нетекстурированной поверхностью пластины кремния  $\sim 0,84$  в случае фронтального освещения и  $\sim 0,33$  – при тыльном освещении (см. рис. 5,а). Для двусторонних СЭ с регулярным рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид эти величины составляют  $\sim 0,93$  и  $\sim 0,60$  соответственно (см. рис. 5,б).

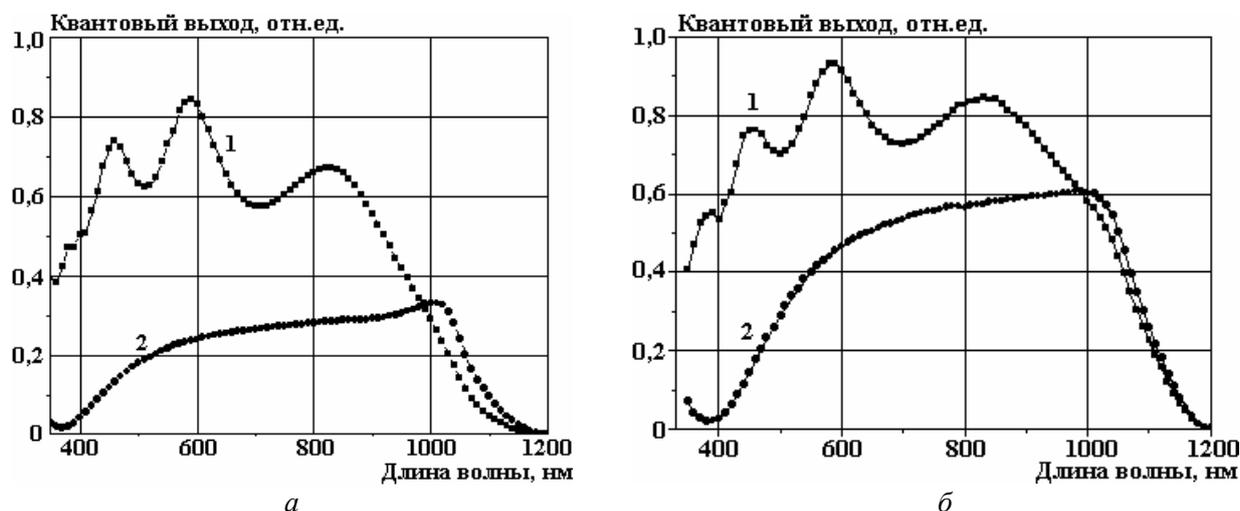


Рис. 5. Спектральное распределение эффективного квантового выхода для СЭ  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с двусторонней чувствительностью: а – до процесса оптимизации; б – с регулярным рельефом поверхности пластины кремния (1 – фронтальное освещение; 2 – тыльное освещение)

Такое увеличение величины эффективного квантового выхода можно объяснить использованием в качестве поглощающей свет компоненты кремния с повышенной ( $\sim 200$  мкм) длиной диффузии носителей заряда.

#### Заключение

Разработана методика текстурирования поверхности пластин кремния, ориентированных в плоскости (100), с получением нерегулярного и регулярного рельефа. Для пластин с нерегулярным рельефом глубина ямок травления – 2–3 мкм. Регулярная микроструктурированная поверхность имеет гексагональный орнамент из инверсных правильных четырехгранных пирамид со стороной основания  $\sim 4$  мкм и глубиной  $\sim 2$ –3 мкм, расположенных на расстоянии  $\sim 4$  мкм друг от друга.

С использованием текстурированных пластин кремния изготовлены СЭ с одно- и двусторонней чувствительностью на основе структур  $n^+ITO-SiO_2-n-n^+Si$  с изотипными переходами и с улучшенными фотоэлектрическими параметрами.

КПД СЭ с односторонней чувствительностью и нерегулярным рельефом поверхности пластины кремния составляет 11,88%, что на 2% выше, чем у СЭ с неоптимизированными параметрами.

КПД СЭ с односторонней чувствительностью и рельефом поверхности пластины кремния в виде инверсных пирамид вырос с 10,1 до 15,79%, что более чем на 5% превышает эту величину по сравнению с СЭ с неструктурированной поверхностью кремния.

Для СЭ с двусторонней чувствительностью суммарная эффективность выросла с 12,6 [11] до 15,73% в случае нерегулярного рельефа кремниевой поверхности и до 20,89% – в случае регулярного рельефа. КПД неоптимизированных структур, освещаемых с тыльной стороны, составляет до 40% от их эффективности при фронтальном освещении, а после структурирования поверхности достигает 75%.

Для структур с двусторонней чувствительностью наблюдается увеличение эффективного квантового выхода при структурировании поверхности кремния как при фронтальном, так и при тыльном освещении СЭ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chapin D.M., Fuller C.S., Pearson G.I. A New Silicon p-n Junction Photocell for Conversion Solar Radiation into Electrical Power. *J. Appl. Phys.* 1954, **25**(5), 676–677.

2. Mizrah T., Adler D. Operation of ITO-Si heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* 1976, **29**(8), 682–684.
3. Feng T., Ghosh Amal K., Fishman C. Efficient electron-beam deposited ITO/nSi solar cells. *J. Appl. Phys.* 1979, **50**(7), 4972–4974.
4. Manificier J., Szepessy L. Efficient sprayed In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn n-type silicon heterojunction solar cell. *Appl. Phys. Lett.* 1977, **31**(7), 459–462.
5. Gagara L., Gorcheac L., Radu C., Radu S., Sherban D., Simaschkevici A. Photovoltaic converters of Solar Energy on the base of SIS structures. *Proc. of the Int. Conf. "Euro Sun 96"*. DGS-Sonnenenergie Verlags\_GmH, Munchen. 1996, **2**, 665–66.
6. Shewchun J., Burk D., Singh R., Spitzer M., Dubow G. The semiconductor-insulator-semiconductor (indium tin oxide on silicon) solar cells: characteristics and loss mechanisms. *J. Appl. Phys.* 1979, **50**(10), 6524–6533.
7. Ashok S., Sharma P.P., Fonash S. Spray-deposited ITO –Silicon SIS heterojunction solar cells. *IEEE Trans. Electron. Dev.* 1980, **27**(4), 705–716.
8. Nagatomo T., Inagaki Y., Amano Y., Omoto O. A comparison of spray deposited ITO/n-Si and SnO<sub>2</sub>/n-Si solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1982, **21**(21–2), 121–124.
9. Malik, O., De la Hidalga-W, F.J., Zuniga –I, C., Ruiz-T, G. "Efficient ITO-Si solar cells fabricated with a low temperature technology. Results and perspectives". *Journal of non crystalline solids.* 2008, **354**, 2472–2477.
10. Simaschevici A., Serban D., Bruc L., Coval A., Fedorov V., Bobeico E., Usatii Iu. Spray deposited ITO-nSi solar cells with enlarged area. *Proc. of 20th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 6–10 June 2005, Barcelona, Spain. 2005, 980–982.
11. Bruk L., Fedorov V., Sherban D., Simashkevich A., Usatii I., Bobeico E., Morvillo P. Isotype bifacial silicon solar cells obtained by ITO spray pyrolysis. *Materials Science and Engineering.* 2009, **B 159–160**, 282–285.
12. Dikusar A.I., Bruk L.I., Monaico E.V., Sherban D.A., Simashkevich A.V., Tiginyanu I.M. Photoelectric structures based on nanoporous p-InP. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* 2008, **44**(1), 1–5.
13. Malik, O. & F.Javier De La Hidalga-W. Efficient Silicon Solar Cells Fabricated with a Low Cost Spray Technique. *Solar Energy.* Croatia, Vukovar: 2009. c.81.

*Поступила 10.01.11*

### Summary

The results on optimization of parameters n<sup>+</sup>ITO-SiO<sub>2</sub>-n-n<sup>+</sup>Si solar cells with unilateral and bilateral sensitivity with isotype transitions are presented. The developed procedure of surfaces silicon wafers structurization has allowed to increase efficiency of conversion solar radiation in electrical energy for unilateral C $\text{\textcircled{C}}$  up to 15,8% and for bilateral up to 20,9%.