# ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ. ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

# Фотолюминесценция HIT солнечных элементов

А. Н. Мацукатова, <sup>1</sup> Л. Н. Григорьева, <sup>1, 2, a</sup> К. А. Савин, <sup>1, 2</sup>

П. А. Форш,<sup>1,2,3</sup> А. А. Пручкина,<sup>2</sup> В. С. Кривобок,<sup>2</sup> Д. Ф. Аминев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет.

Россия, 119991, Йосква, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup> Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53.

<sup>3</sup> НИЦ Курчатовский институт. Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1.

Поступила в редакцию 23.03.2019, после доработки 08.04.2019, принята к публикации 09.04.2019.

Исследована фотолюминесценция двух типов гетероструктурных кремниевых солнечных элементов с различной пассивацией слоя кристаллического кремния. С помощью измерения фотолюминесценции при низкой температуре были выявлены вклады различных процессов в фотолюминесценцию образцов. Показана возможность оценки концентрации легирующей примеси в кристаллическом кремнии для солнечных элементов на основе гетероперехода аморфный кремний/кристаллический кремний по спектрам фотолюминесценции. Установлена корреляция между кинетиками фотолюминесценции гетероструктурных кремниевых солнечных элементов и эффективностью их фотопреобразования. Предложен эффективный способ определения качества пассивации поверхности кристаллического кремния в солнечных элементах на основе гетероперехода аморфный кремний/кристаллический кремний.

Ключевые слова: солнечные элементы, фотолюминесценция солнечных элементов, гетеропереход аморфный кремний/кристаллический кремний.

УДК: 53.06. РАСS: 78.68.+т.

#### введение

В настоящее время набирают популярность исследования электролюминесценции и фотолюминесценции солнечных элементов (СЭ) на основе кремния. Так, было обнаружено, что внешний квантовый выход фотолюминесценции солнечных элементов на основе кристаллического кремния достигает 6% [1], а электролюминесценции около — 1% [2]. В этих работах показано, что излучательная рекомбинация неравновесных носителей заряда в случае как фотолюминесценции, так и электролюминесценции происходит в кристаллическом кремнии. При этом негативным образом на фото- и электролюминесценцию сказываются поверхностные состояния, в связи с чем пассивация поверхности играет особенно важное значение.

Сейчас в области солнечной энергетики особое внимание уделяется элементам, содержащим гетеропереход аморфный гидрогенизированный кремний (a-Si:H) — кристаллический кремний (c-Si) с промежуточным слоем собственного a-Si:H. Такой гетеропереход используется в HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer) солнечных элементах. В этих элементах пассивация поверхности кристаллического кремния осуществляется с помощью *i*-слоя a-Si:H. Недавно было обнаружено, что коэффициент полезного действия (КПД) фотопреобразования в HIT-элементах достигает значений, превышающих 25% [3], также наблюдается эффективная электролюминесценция HIT солнечных элементов с КПД более 2% [4]. В статье [4] эффективная электролюминесценция объясняется не только хорошей пассивацией поверхности кристаллического

кремния, но и наличием в структуре СЭ двух гетеропереходов, что приводит к более эффективному сбору носителей заряда в кристаллическом кремнии. Так как механизмы электролюминесценции и фотолюминесценции схожи, можно сделать предположение и о хорошей фотолюминесценции HIT солнечных элементов. Кроме того, исследование фотолюминесценции при низких температурах может более детально охарактеризовать рекомбинационные процессы в HIT-элементах и установить корреляцию между параметрами фотолюминесценции и КПД фотопреобразования.

В данной работе была исследована фотолюминесценция двух образцов НІТ СЭ, в которых для пассивации поверхности с-Si использовались разные слои (SiO<sub>2</sub> и a-Si:H). Измерения производились при комнатной температуре, а также при низких температурах (5 K) для выявления вклада различных процессов в фотолюминесценцию образцов. Кроме этого, для обоих образцов, наряду с исследованием фотолюминесценции, была исследована эффективность их фотопреобразования для того, чтобы выявить зависимость обоих процессов от способа пассивации поверхности c-Si.

## 1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовались два образца со схожей структурой. Структура первого образца (S1) типична для НІТ СЭ. Основой образца S1 была текстурированная пластина с-Si, легированная фосфором (P), то есть пластина n-типа толщиной 180 мкм, которая пассивировалась с обеих сторон тонкими слоями i-a-Si:H толщиной 5 нм. На верхний слой i-a-Si:H был напылен слой  $p^+$ -a-Si:H толщиной 10 нм,

<sup>&</sup>lt;sup>*a*</sup> E-mail: ln.grigorjeva@physics.msu.ru

а на нижний —  $n^+$ -а-Si:Н толщиной 20 нм. Получившаяся структура завершалась с обеих сторон проводящим слоем оксида индия—олова, который наносился сверху сеткой, а снизу — сплошным слоем. Единственным отличием структуры второго образца (S2) является то, что для пассивации поверхности с-Si использовались тонкие слои оксида кремния (SiO<sub>2</sub>), а не i-a-Si:Н. Фотовольтаические измерения проводились при температуре 25°С. Образец освещался сфокусированным белым светом источника излучения с интенсивностью 100 мВт/см<sup>2</sup>.

Для получения спектров фотолюминесценции при комнатной температуре измерения также проводились в геометрии на отражение. Для возбуждения использовался импульсный твердотельный неодимовый лазер с удвоением частоты, длина волны возбуждающего излучения которого 532 нм, длительность импульса по полувысоте 0.5 нс, плотность мощности возбуждения около 500 Вт/см<sup>2</sup>. Излучение анализировалось решеточным монохроматором ИКС 31, для регистрации использовался фотоэлектронный умножитель Нататаtsu 10330В–75, сигнал с которого поступал на цифровой осциллограф. Временное разрешение схемы 2 нс, спектральное разрешение в условиях эксперимента — 6 мэВ.

Спектры низкотемпературной фотолюминесценции записывались при температуре 5 К в геометрии «на отражение» в условиях стационарного возбуждения излучением с длиной волны 472 нм. Использовались сравнительно небольшие плотности мощности возбуждения  $\sim 0.05~{\rm Br/cm^2}$ , при которых в кремнии не образуется электронно-дырочная жидкость. Рекомбинационное излучение анализировалось решеточным монохроматором, оснащенным многоканальным ПЗС-приемником. В условиях эксперимента спектральное разрешение было не хуже 0.1 мэВ. Погрешность измерения абсолютного значения спектрального положения (в основном связанная с изменениями температуры и влажности) составляла  $\sim 0.2$  мэВ.

#### 2. ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

На рис. 1 изображены световые ВАХ для обоих образцов, обе зависимости имеют выпрямляющий характер, что типично для гетероструктурных СЭ. Значения плотности тока короткого замыкания (38.7 мА/см<sup>2</sup>) и напряжения холостого хода (0.62 В)



Рис. 1. Нагрузочные ВАХ при комнатной температуре

для образца S1 значительно выше, чем для образца S2 (плотность тока короткого замыкания — 24.4 мА/см<sup>2</sup>, напряжение холостого хода — 0.57 В). КПД образца S1 составлял 17.4% и более, чем в два раза превышал КПД образца S2, равный 7.8%. Такое различие может быть связано с разной пассивацией поверхности образцов S1 и S2 и, соответственно, с разной концентрацией дефектов на поверхности, ответственных за каналы безызлучательной рекомбинации. Для подтверждения данного предположения была исследована фотолюминесценция образцов S1 и S2.

# 3. КИНЕТИКА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

На рис. 2 показаны спектры фотолюминесценции обоих образцов при комнатной температуре. Полученные спектральные зависимости образцов S1 и S2 качественно не отличаются друг от друга и характерны для краевой люминесценции в с-Si [5, 6].



Рис. 2. Спектры фотолюминесценции при комнатной температуре

Тем не менее отличие образцов отчетливо видно при анализе затухания сигнала фотолюминесценции в условиях импульсного возбуждения (рис. 3). В связи с тем, что характерное время излучательной рекомбинации в кремнии и гетероструктурах на его основе имеет миллисекундный масштаб, скорость затухания сигнала на рис. 3 определяется процессами безызлучательной рекомбинации носителей заряда.

Профиль затухания сигнала люминесценции для образца S1 формируется из быстрого неэкспоненциального затухания (малые времена задержки) и следующего за ним экспоненциального спада (большие времена задержки). Быстрый спад, наблюдаемый при больших концентрациях носителей, соответствует ситуации, при которой доминирующим механизмом рекомбинации являются оже-процессы в неравновесной электронно-дырочной системе высокой плотности [7, 8]. В этом случае концентрация фотовозбужденных электронно-дырочных пар может заметно превышать концентрацию равновесных носителей. Экспоненциальная зависимость интенсивности фотолюминесценции от времени на больших временах спада может свидетельствовать об безызлучательном механизме рекомбинации неравновесных носителей



Рис. 3. Кинетики фотолюминесценции при комнатной температуре

заряда с постоянным временем жизни. Аппроксимация экспериментальных данных дает значение характерного времени экспоненциальной части спада  $\tau \sim 10$  мкс.

Затухание сигнала фотолюминесценции для структуры S2 качественно отличается от того, что наблюдается для структуры S1. В частности, для данной структуры заметно снижена роль быстрого спада фотолюминесценции, наблюдаемого на коротких временах задержки. Кроме того, затухание при сравнительно больших временах задержки не описывается экспоненциальным спадом. При аппроксимации спада в данном случае использовалась сумма двух экспонент. Такую аппроксимацию часто используют для описания спада фотопроводимости для p-n перехода [9]. Характерное время экспоненциальной части спада на больших временах составило  $\sim 850$  нс, что примерно на порядок меньше аналогичной величины в структуре S1. Физическая причина уменьшения времени жизни носителей может быть связана с изменением состава точечных дефектов в образце, что было проверено далее в измерениях при низких температурах. Меньшие значения характерных времен для образца S2 указывают на меньшие значения времен жизни неосновных носителей заряда для него. Таким образом, можно сделать вывод о том, что отсутствие оже-рекомбинации и меньшие значения характерных времен указывают на большую концентрацию дефектов в образце S2 по сравнению с образцом S1. Влияние способа пассивации поверхности с-Si на характерное время спада фотолюминесценции значительно сильнее, чем на КПД фотопреобразования, из чего можно сделать вывод о хорошей чувствительности кинетики

фотолюминесценции к концентрации дефектов на поверхности с-Si в HIT СЭ. Таким образом, результаты измерения кинетики фотолюминесценции при комнатной температуре позволяют установить взаимно-однозначное соответствие между скоростью затухания фотолюминесценции и КПД исследуемых СЭ и, как следствие, значительно упростить процедуру качественного сравнения фотовольтаических элементов.

# 4. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Для выявления различных особенностей дефектного состава образцов были измерены спектры фотолюминесценции при температуре 5 К. Как видно из рис. 4, спектры фотолюминесценции при низких температурах для образцов S1 и S2 качественно отличаются друг от друга. Для образца S1 набор линий характерен для кристаллического кремния, легированного фосфором. Наиболее яркая линия (ВЕ<sub>NP</sub>, 1.1490 эВ) в пределах погрешности эксперимента совпадает с литературным положением бесфононной линии излучательной рекомбинации экситона, связанного на данной примеси [10]. Наряду с бесфононной линией, хорошо видны сателлиты, соответствующие рекомбинации с испусканием поперечных акустических (ВЕ<sub>ТА</sub>, 1.1304 эВ) и поперечных оптических (ВЕ<sub>ТО</sub>, 1.0911 эВ) фононов. Соотношение интенсивностей для бесфононной линии и ее ТА/ТО фононных повторений также характерно для экситонно-примесного комплекса (ВЕ) на нейтральной примеси фосфора. Собственное излучение кремния представлено двумя пиками, которые возникают в результате рекомбинации свободных экситонов (FE) с одновременным испусканием ТО (FE<sub>TO</sub>, 1.0961 эВ) и ТА (FE<sub>TA</sub>, 1.1355 эВ) фононов. Соотношение интегральных интенсивностей линий ВЕ<sub>ТО</sub> и FE<sub>TO</sub> ~1 характерно для сравнительно небольших концентраций  $\sim 10^{13} - 10^{15}$  см<sup>-3</sup> легирующей примеси фосфора.

Для образца S2 излучение свободных экситонов не регистрируется, а примесно-дефектное излучение представлено широкой бесфононной полосой ( $BE_{NP}$ , ~1.443 эB) и ее фононными повторениями. Используемые низкие плотности возбуждения,



Рис. 4. Фрагмент спектра стационарной низкотемпературной фотолюминесценции (температура 5 К) вблизи края собственного поглощения кремния

а также наличие бесфононного перехода исключают связь широких полос в спектре излучения S2 с рекомбинацией носителей в электронно-дырочной жидкости. В то же время сравнительно небольшая величина отношения интегральных интенсивностей бесфононного перехода и его фононных повторений характерна для экситонно-примесных комплексов, сформированных мелкими примесными центрами. При этом значительная (~6 мэВ) полуширина линии указывает на заметную роль беспорядка при формировании соответствующих электронных состояний. По-видимому, эти электронные состояния формируются вблизи интерфейсов, для которых роль структурного беспорядка может быть более существенной. В этих спектрах подтверждается выдвинутое ранее предположение об отличии образца S2 от S1, связанное с изменением состава и количества точечных дефектов в образце. Тот факт, что излучение свободных экситонов не регистрируется в структуре S2, позволяет утверждать, что концентрация дефектов заметно превышает величину  $10^{15}$  см<sup>-3</sup>; на большую степень дефектности поверхности образца S2 указывают также уширенные линии спектра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе была изучена фотолюминесценция двух образцов НІТ СЭ, в которых для пассивации поверхности с-Si использовались разные слои (SiO<sub>2</sub> и a-Si:H). Было сделано заключение о зависимости КПД фотопреобразования исследованных структур от способа пассивации поверхности с-Si. Кроме этого, показано, что спектры фотолюминесценции позволяют произвести оценку диапазона значений концентраций легирующей примеси для с-Si в HIT СЭ. Также были измерены кинетики фотолюминесценции обоих образцов. Показано, что измерение кинетик фотолюминесценции — простой для осуществления способ оценки качества пассивации поверхности НІТ СЭ. Были измерены спектры фотолюминесценции при низких температурах, с помощью которых удалось выделить вклады от рекомбинации связанных на примеси экситонов и от свободных экситонов в излучение образцов. Стоит отметить, что отсутствие излучения в результате рекомбинации свободных экситонов свойственно более дефектному образцу. На основании проведенных измерений было определено, что образец НІТ СЭ, поверхность которого пассивирована i-a-Si:H, обладает лучшими параметрами для применения в фотовольтаике (больший КПД, меньшая концентрация дефектов), чем образец НІТ СЭ, в котором для пассивации поверхности с-Si используются тонкие слои оксида кремния (SiO<sub>2</sub>).

Авторы благодарят Е.И. Терукова за предоставленные образцы солнечных элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-02-01150, разделы 1–3) и РНФ (грант № 17-72-10265, разделы 4–6).

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Trupke T., Zhao J., Wang A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2003. 82(18). P. 2996.
- Green M. A., Zhao J., Wang A. et al. // Nature. 2001. 412(6849). P. 805.
- Masuko K., Shigematsu M., Hashiguchi T. // IEEE J. Photovolt. 2014. 4(6). P. 1433.
- 4. Жигунов Д. М., Ильин А. С., Форш П. А. и др. // Письма в ЖТФ. 2017. **43**(10). С. 95.
- 5. Емельянов А. М. ФТП. 2011. **45**. С. 823
- 6. Бреслер М. С., Гусев О. Б., Теруков Е. И. и др. // ФТТ. 2004. **46**. С. 18.
- Emel'yanov A. M. // High-Efficiency Solar Cells. Springer, 2014. 190. P. 73.
- Yasuda H., Kanemitsu Y. // Phys. Rev. B. 2008. 77. 193202.
- Ehrhardt A., Wettling W., Bett A. // Appl. Phys. A. 1991. 53. P. 123.
- Dean P. J., Haynes J. R., Flood W. F. // Phys. Rev. 1967. 161. P. 711.

#### Photoluminescence of a-Si/c-Si Heterojunction Solar Cells with Different Intrinsic Thin Layers

A. N. Matsukatova<sup>1</sup>, L. N. Grigoreva<sup>1,2</sup>, K. A. Savin<sup>1,2</sup>, P. A. Forsh<sup>1,2,3</sup>, A. A. Pruchkina<sup>2</sup>, V. S. Krivobok<sup>2</sup>, D. F. Aminev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia. <sup>2</sup>Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences. Moscow 119991, Russia. <sup>3</sup>NRC Kurchatov Institute. Moscow 123182, Russia. E-mail: <sup>a</sup>ln.grigorjeva@physics.msu.ru.

The photoluminescence of two types of heterostructural silicon solar cells with different passivation of crystalline silicon layer was studied. The contributions of various processes to the photoluminescence are revealed by measuring the photoluminescence at low temperatures. It is shown that the dopant concentration in crystalline silicon for solar cells based on an amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction can be estimated from photoluminescence spectra. The correlation between the photoluminescence kinetics of heterostructural silicon solar cells and the photoconversion efficiency is established. An effective method to determine the quality of surface doping in crystalline silicon solar cells based on an amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction is proposed.

*Keywords*: solar cells, photoluminescence of solar cells, amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction. PACS: 78.68.+m.

Received 23 March 2019.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2019. 74, No. 4. Pp. 369-373.

## Сведения об авторах

- 1. Мацукатова Анна Никосовна студент; e-mail: an.matcukatova@physics.msu.ru.
- 2. Григорьева Людмила Николаевна аспирант, мл. науч. сотрудник; e-mail: ln.grigorjeva@physics.msu.ru.
- 3. Савин Константин Антонович аспирант, мл. науч. сотрудник; e-mail: savinkonstantin93@gmail.com.
- 4. Форш Павел Анатольевич доктор физ.-мат. наук; e-mail: phorsh@mail.ru.
- 5. Пручкина Анна Артемовна канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник; e-mail: pruchkina-aa@mail.ru.
- 6. Кривобок Владимир Святославович канд. физ.-мат. наук, ст. науч.сотрудник; e-mail: krivobok@lebedev.ru.
- 7. Аминев Денис Фагимович канд. физ.-мат. наук; науч. сотрудник; e-mail: amdenis@yandex.ru.