

УДК 535.215.4

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУР С ПОРИСТЫМ КРЕМНИЕМ

© Н. В. Латухина, Д. А. Нестеров, Н. А. Полуэктова,
Д. А. Шишкина, Д. А. Услин

*Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королёва,
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34
E-mail: natalat@yandex.ru*

Исследовано влияние покрытий, содержащих ионы диспрозия или эрбия, на свойства фоточувствительных структур на основе пористого кремния. Измерены вольт-амперные, вольт-фарадные и спектральные характеристики структур с p - n -переходом и плёнками фторида эрбия или диспрозия, а также структуры с оксидным слоем сложного состава, содержащего ионы эрбия. Изучалось влияние рентгеновского излучения с энергией кванта 6,9 КэВ на фотоэлектрические свойства структур с пористым слоем и покрытием из фторида эрбия. Показано заметное влияние покрытия на характеристики структур.

Ключевые слова: пористый кремний, солнечные элементы, редкоземельные элементы, вольт-амперные характеристики, вольт-фарадные характеристики, спектры фоточувствительности, рентгеновское излучение.

DOI: 10.15372/AUT20220611

Введение. Пористый кремний (ПК) является перспективным материалом для солнечных элементов [1, 2]. Пористая поверхность имеет низкий коэффициент отражения, а наличие нанокристаллов на стенках пор расширяет спектральный диапазон фоточувствительности структур с пористым кремнием в коротковолновую область. Одним из недостатков ПК является нестабильность параметров, что может быть решено с помощью специальных оптически прозрачных покрытий. Хорошими просветляющими покрытиями для кремниевых солнечных элементов являются плёнки из оксидов и фторидов редкоземельных элементов [3–5]. Они обладают высокой прозрачностью (98–99 %) в области 400–1000 нм, имеют подходящий показатель преломления и увеличивают спектральное значение фототока короткого замыкания и КПД кремниевых фотоэлектрических преобразователей на 40–70 %. Эти материалы, помимо просветляющих, обладают и заметными пассивирующими свойствами, что имеет большое значение для структур с пористым рабочим слоем. Оксидный слой с ионами эрбия представляет интерес как ап-конверсионное покрытие для солнечных элементов, поскольку в подобных системах наблюдается эффективное преобразование излучения ближней ИК-области в видимое, обусловленное излучательными переходами в ионах Er^{3+} [6–8].

Цель работы — изучить влияние на свойства структур с пористым кремнием покрытий из фторидов редкоземельных элементов диспрозия, эрбия и оксидного слоя, содержащего ионы эрбия.

Методики эксперимента. Слой пористого кремния создавался электрохимическим травлением на подложках монокристаллического кремния с полированной или текстурированной поверхностью и заранее созданным мелкозалегающим p - n -переходом со стороны n -слоя. Покрытия из фторида диспрозия и фторида эрбия наносились на пористый слой

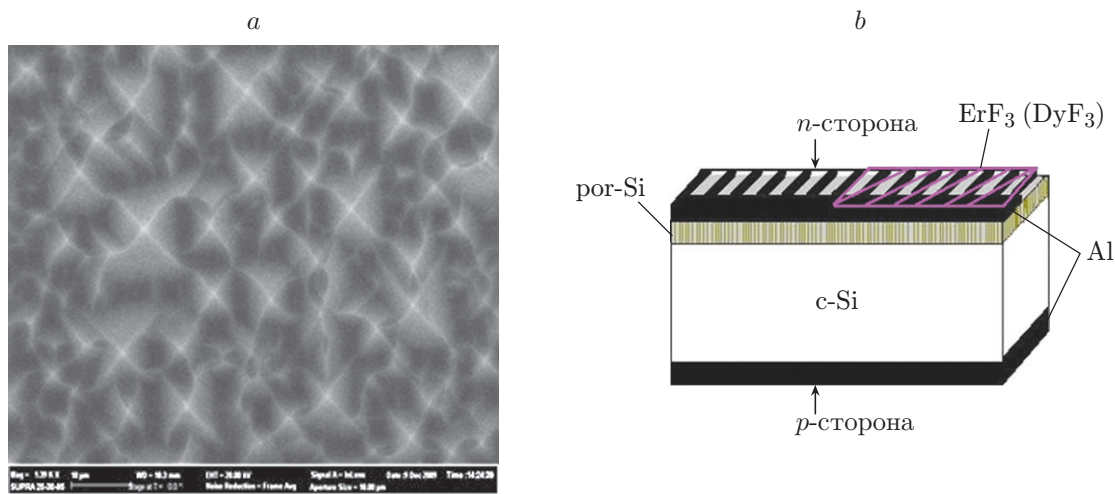


Рис. 1. Текстурированная поверхность с пористым слоем: РЭМ-изображение (а); схематичное изображение структуры с p - n -переходом, контактами и покрытием (б)

методом термического испарения в вакууме. Плёнка напылялась на часть подложки поверх контактов так, что на одной пластине были расположены структура с покрытием и без него, что удобно для сравнения их характеристик (рис. 1, а, б). Оксидный слой создавался пропиткой пористого слоя водным раствором азотнокислого эрбия с последующим отжигом при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ в воздушной среде в течение 1 ч. Алюминиевые контакты для всех типов структур изготавливались термическим испарением в вакууме.

Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводилось на постоянном токе в диапазоне смещений от 0 до +1 В при освещении имитатором солнечного излучения мощностью 1000 Вт/м^2 . Для измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) использовался измеритель RLC E7-12 с частотой измерительного сигнала 1 МГц. Спектральные зависимости fotocувствительности образцов R в диапазоне 400–1000 нм измерялись на стенде, включавшем ртутную лампу белого света, монохроматор МДР-3 и универсальный вольтметр В7-21А. Спектральная чувствительность R рассчитывалась как отношение фототока к мощности падающего излучения. Для изучения влияния облучения рентгеном на характеристики структур была использована рентгеновская трубка с кобальтовым катодом, дающая излучение на длине волны 0,178 нм (энергия квантов 6,9 КэВ). Время облучения составило 30 мин.

Анализ полученных результатов.

Структуры с плёнкой DyF_3 . На рис. 2 представлены ВАХ четырёх структур: 1) на подложке кремния, не подвергшегося травлению (Si); 2) Si с нанесённым слоем просветляющего покрытия из фторида диспрозия (Si + DyF_3); 3) пористого кремния, полученного путём травления той же подложки (por-Si); 4) por-Si с нанесённой плёнкой фторида диспрозия (por-Si + DyF_3). Сравнение графиков показывает, что покрытия оказывают существенное влияние на ток короткого замыкания как образцов без пористого слоя (ток увеличивается примерно в 3 раза), так и образцов с пористым слоем (увеличение вдвое). Это происходит из-за уменьшения рекомбинационных центров на поверхности и связано с пассивирующими свойствами плёнки фторида диспрозия. На рисунке также прослеживается положительное влияние пористого слоя, благодаря которому ток короткого замыкания увеличивается почти вдвое, а напряжение холостого хода — примерно в 6 раз, что можно объяснить значительным уменьшением коэффициента отражения поверхности пористого слоя относительно исходной.

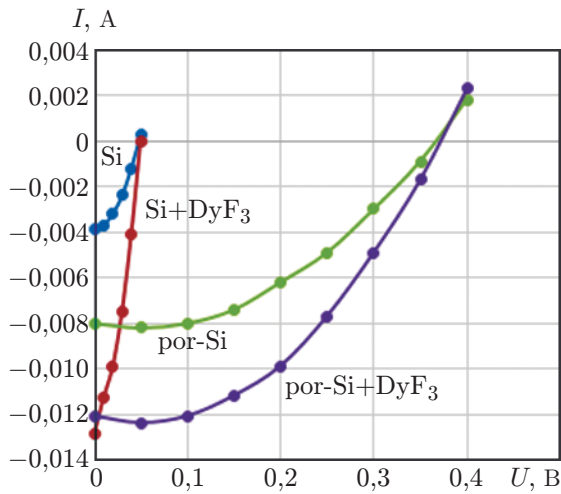


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики структур с плёнкой DyF₃ и без нее на пористом слое и на контрольном участке без пор

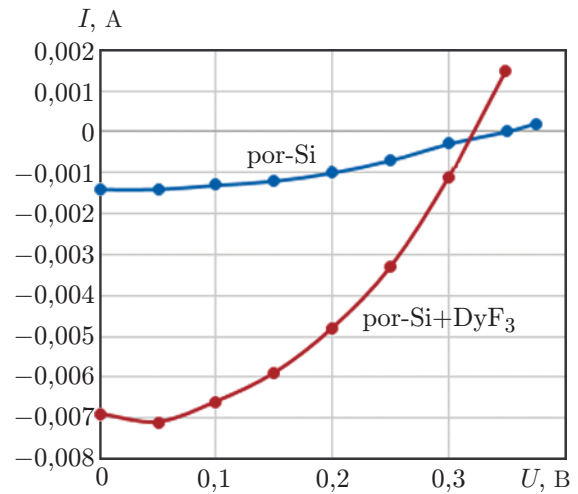


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики образцов до и после нанесения плёнки фторида диспрозия 0,17 мкм

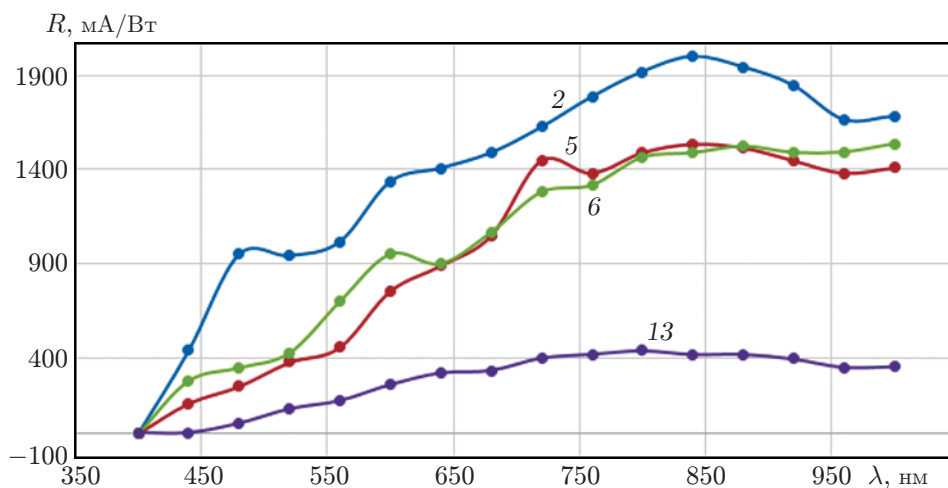


Рис. 4. Спектральные зависимости фоточувствительности образцов структур без покрытия (13) и с покрытием DyF₃ различной толщины (2 — 0,29 мкм, 5 — 0,11 мкм, 6 — 0,096 мкм)

Сравнительный анализ измеренных ВАХ показывает, что влияние покрытия на параметры структур зависит от его толщины. Структуры с толщинами покрытий от 0,096 до 0,37 мкм демонстрируют положительное влияние покрытия: увеличение тока короткого замыкания составляет от 30 до более 200 % (рис. 3). Структуры с более тонкими покрытиями (от 0,025 до 0,0089 мкм) демонстрируют уменьшение тока короткого замыкания до 25 % от первоначальной величины. Это может быть связано с тем, что более тонкие слои не образуют сплошного покрытия и не полностью блокируют центры рекомбинации, а также с тем, что при напылении молекулы DyF₃ проникают в крупные поры и препятствуют токопереносу.

Спектральные характеристики фоточувствительности структур с пористым слоем на текстурированной поверхности (рис. 4) также демонстрируют положительную роль

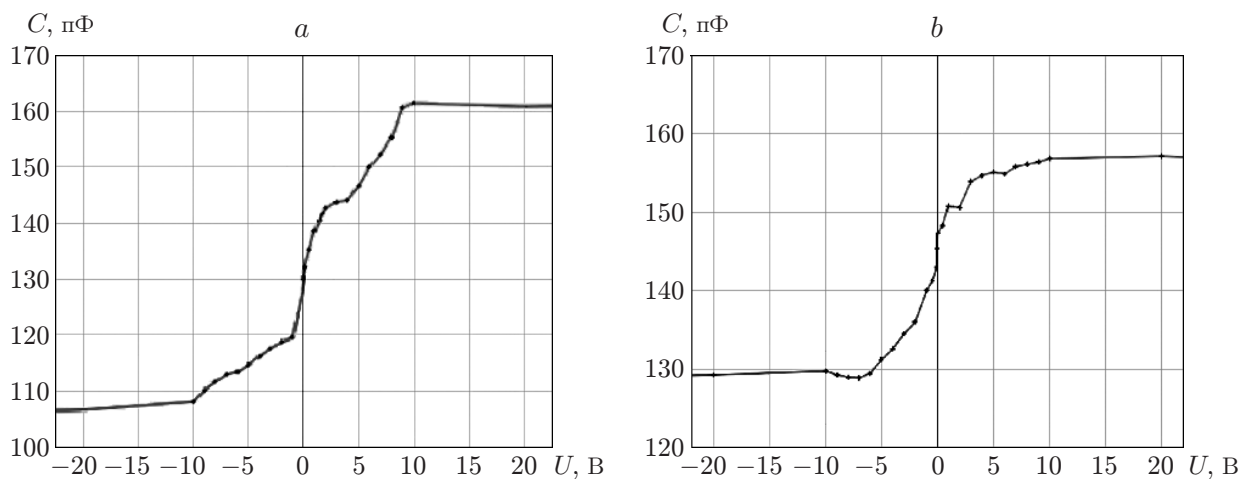


Рис. 5. Вольт-фарадные характеристики структур на пористом слое с покрытием: DyF_3 (a) и ErF_3 (b)

покрытия из фторида диспрозия и зависимость фоточувствительности от толщины покрытия. Лучшую фоточувствительность демонстрирует структура с толщиной плёнки 0,29 мкм. Структуры с более тонкими покрытиями имеют заметно более низкие значения фоточувствительности во всём спектральном диапазоне, хотя и превосходящие аналогичные величины структуры без покрытия.

Для исследования вольт-фарадных характеристик плёнки фторидов диспрозия и эрбия наносились на пористый слой, сформированный на подложках p -типа проводимости без p - n -перехода, а «точечные» алюминиевые контакты — поверх диэлектрических плёнок так, что образцы представляли собой группу структур МДП (металл—диэлектрик—проводник) на единой подложке. Графики ВФХ имеют характерный для МДП-структур вид с выраженными участками насыщения как в области обогащения, так и в области инверсии (рис. 5, a, b). Горизонтальные участки характеристик указывают на отсутствие утечки токов через диэлектрик. Симметричное расположение участков обогащения и инверсии относительно оси ёмкости свидетельствует об отсутствии захваченного заряда на границе диэлектрик — полупроводник, что подтверждает пассивирующий эффект плёнок фторидов диспрозия и эрбия.

Структуры с плёнкой ErF_3 . На структурах с плёнкой ErF_3 изучалось влияние облучения рентгеновскими квантами с энергией 6,9 КэВ на фотоэлектрические свойства структур. На рис. 6, a, b приведены световые ВАХ структур с плёнкой ErF_3 и без неё до облучения рентгеном и после.

Анализ графиков ВАХ показал, что нанесение покрытия оказывает заметное положительное влияние на характеристики и параметры образцов. Плотность тока короткого замыкания возрастает в 1,2–6,7 раза, коэффициент заполнения повышается на 16–17 %. Улучшение характеристик связано с пассивирующими свойствами фторида эрбия, ионы которого связывают рекомбинационные центры на поверхности ПК, переводя их в неактивное состояние. Облучение рентгеном оказывает разнонаправленное влияние на параметры образцов. Ток короткого замыкания уменьшился как для пористых образцов, так и для контрольного без пор, что связано с образованием дефектов в кристалле кремния, которые служат рекомбинационными центрами. Но для пористых образцов есть и положительное влияние облучения из-за увеличения эффективной поглощающей поверхности после воздействия рентгеновского излучения, которая является и эффективным стоком образующихся дефектов [9]. Поэтому суммарное действие этих противоположных факторов

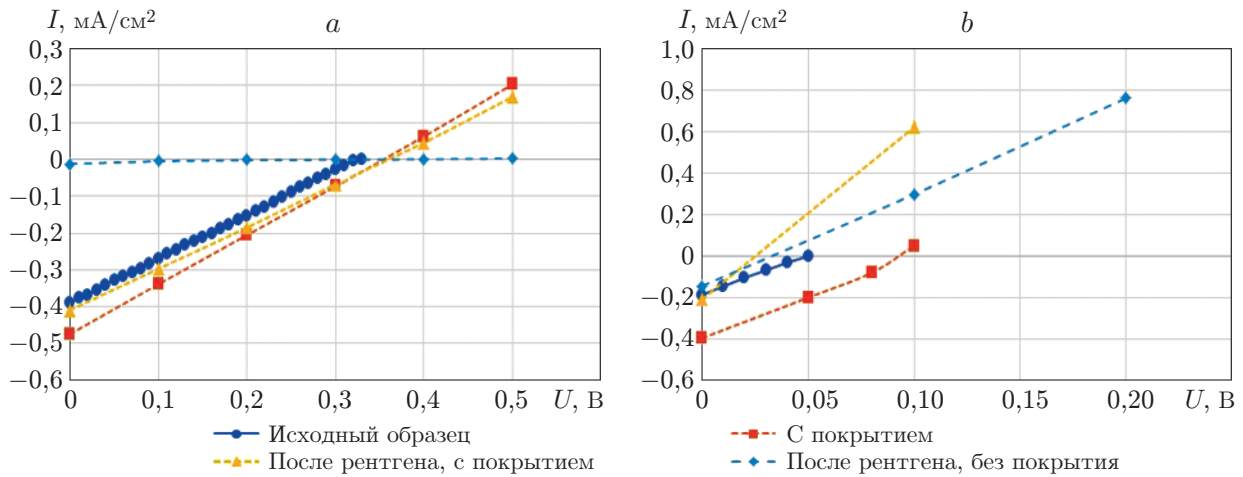


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики структур с покрытием EgF_3 толщиной 0,29 мкм до и после воздействия рентгеновского излучения и пористым слоем: на полированной (а) и текстурированной (б) поверхностях

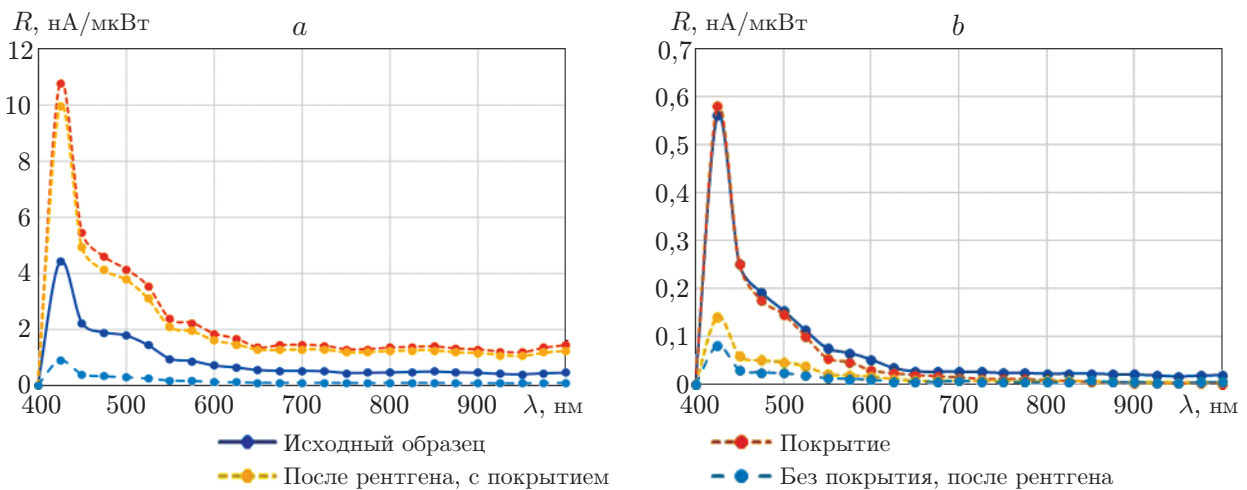


Рис. 7. Спектральные зависимости фоточувствительности образцов структур с покрытием EgF_3 толщиной 0,29 мкм до и после воздействия рентгеновского излучения и пористым слоем: на полированной (а) и текстурированной (б) поверхностях

проявляется по-разному для образцов с различным типом исходной поверхности и разной пористостью.

Спектральные зависимости фоточувствительности тех же образцов структур с пористым слоем и покрытием EgF_3 до и после воздействия рентгеновского излучения (рис. 7, а, б) показывают, что влияние покрытия наиболее заметно в коротковолновой части спектра. Это свидетельствует о том, что наиболее сильное влияние оказывается именно на поверхностный пористый слой, в котором происходит поглощение коротковолнового излучения.

Структуры с оксидным слоем. Исследования структур с окисленным слоем ПК, допированного ионами эрбия, включали измерение ВФХ и спектров фототока. Поскольку проводилась высокотемпературная обработка при 1000 °С, слой пористого кремния, насыщенный азотнокислым эрбием, частично окислялся, образуя диэлектрик сложной гео-

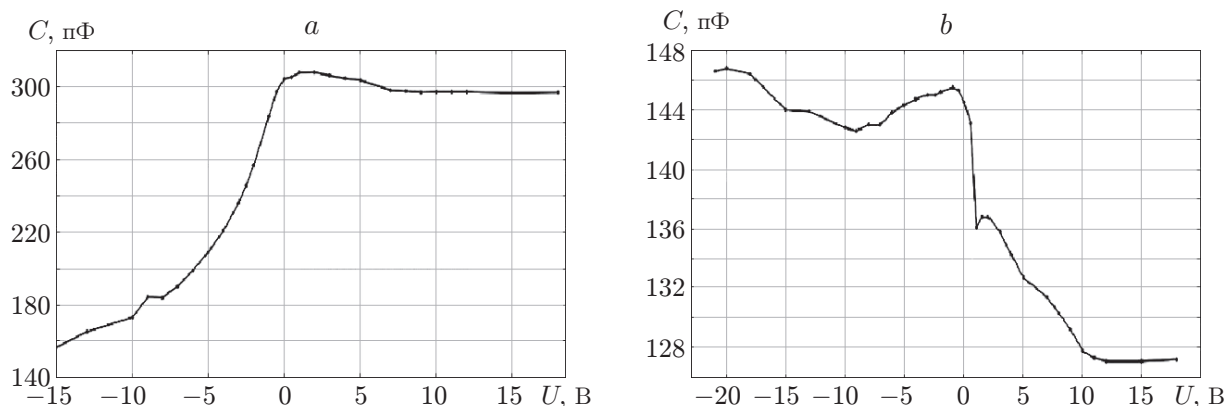


Рис. 8. Вольт-фарадные характеристики образцов структур с оксидным слоем на текстурированной поверхности: средняя пористость исходного слоя 1,3 % (a); средняя пористость исходного слоя 0,5 % (b)

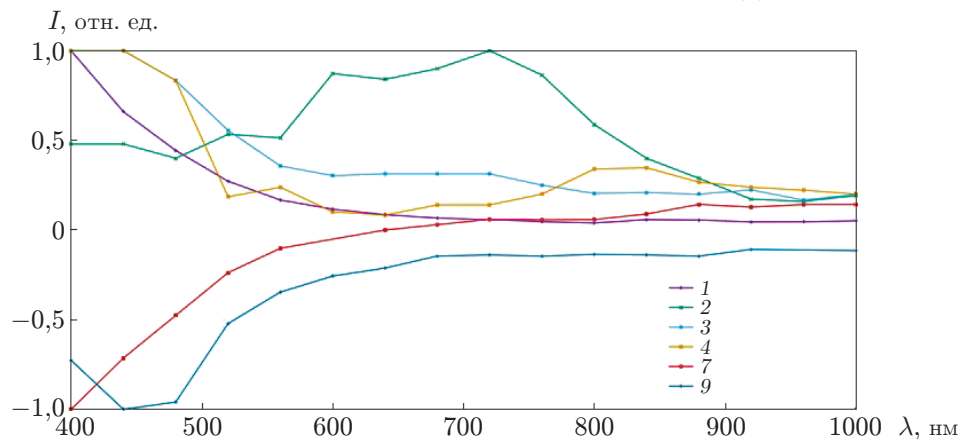


Рис. 9. Спектральные характеристики фототока I образцов структур с оксидным слоем: с 1 по 4 — на полированной поверхности, 7 и 9 — на текстурированной поверхности

метрической формы и химического состава. Поэтому ВФХ имеют вид, характерный для структур МДП с участками насыщения (рис. 8, a, b), но с некоторыми особенностями на участках кривых от области инверсии до области обогащения. Эти особенности, в частности увеличение ёмкости вблизи участка насыщения, можно объяснить влиянием включений кристаллического кремния с высокой проводимостью. По максимальному значению ёмкости в области насыщения проведена оценка диэлектрической проницаемости оксидного слоя, которая показала зависимость этой величины от пористости слоя. Значения в диапазоне 4–12 Ф/м, соответствующие показателям с-Si, были получены для образцов с наименьшей пористостью, а значения для 2–4 Ф/м, соответствующие значениям для оксида кремния SiO_2 — для образцов с большей пористостью. Следует отметить, что для образцов с наибольшей пористостью наблюдается инверсия типа проводимости полупроводника с p -типа на n -тип, вызванная диффузией азота из слоя азотнокислого эрбия, заполняющего поры.

Представленные на рис. 9 спектральные характеристики фототока образцов структур с оксидным слоем на текстурированной поверхности показывают перемену знака фототока в области коротких длин волн для образцов 7 и 9, которые имели наибольшую пористость. Это подтверждает гипотезу о перелегировании поверхностного слоя кремния

за счёт диффузии азота. Образцы с 1 по 4 были изготовлены на полированной поверхности, и спектральные зависимости фототока не имеют перемены знака. Это свидетельствует о том, что на полированной поверхности в отличие от текстурированной суммарная внутренняя поверхность пор, в которых содержится «диффузант» в виде азотнокислого эрбия, недостаточно велика для обеспечения перелегирования кремния. Следует отметить характерную для пористого кремния повышенную фоточувствительность в коротковолновой части спектра всех образцов, кроме образца 2, для которого спектр фототока больше похож на характерный спектр кристаллического кремния. Поскольку повышенную фоточувствительность в коротковолновой части спектра пористого кремния связывают обычно с наличием нанокристаллов или аморфного кремния в порах, отсутствие такого участка на спектре может свидетельствовать о том, что в случае образца 2 их образование не происходило.

Повышенной фоточувствительности в ближней ИК-области, которую можно было бы связать с эффектом ап-конверсии, в исследованных образцах практически не наблюдается, исключая очень слабое увеличение фототока для образца 2. Такое же слабое увеличение наблюдалось и для образца с покрытием ErF_3 (см. рис 7, а), но для подтверждения эффекта ап-конверсии в плёнках оксида или фторида эрбия требуются более тщательные исследования в этой области спектра.

Заключение. Нанесение покрытия фторида диспрозия или фторида эрбия на слой пористого кремния в солнечных элементах приводит к улучшению их характеристик. Нанесение покрытия из фторида диспрозия или фторида эрбия на пористый слой оказывает заметное положительное влияние на характеристики и параметры образцов благодаря пассивирующим свойствам этих материалов. Ток короткого замыкания и фактор заполнения ВАХ возрастают в несколько раз, при этом увеличение фототока сильнее проявляется в коротковолновой части спектра, что свидетельствует о повышении фотогенерации в пористом слое. Анализ ВФХ структур с фторидом диспрозия или эрбия подтверждает их пассивирующий эффект, демонстрируя отсутствие захваченного заряда на границе полупроводник — диэлектрик. Спектральные характеристики фоточувствительности показывают наиболее заметное влияние покрытий в коротковолновой части спектра, т. е. в области поглощения в пористом слое. Выявленная зависимость влияния покрытия на свойства структур от его толщины позволяет осуществить выбор оптимальной толщины для фоточувствительных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Latukhina N. V., Lizunkova D. A., Rogozhina G. A., Shishkin I. A. Multilayer structure based porous silicon for solar cells // AIP Conference Proceedings. 2020. **2276**. P. 020039-1–020039-4. DOI: 10.1063/5.0027097.
2. Гуртов А. С., Ивков С. В., Латухина Н. В. и др. Эксплуатационные характеристики фотоэлектрических фотопреобразователей на базе пористого кремния, участвующих в летном эксперименте на МКА «Аист-2Д» // Сб. матер. Междунар. молодёж. науч. конф. «XIV Королевские чтения». 2017. Т. 1. С. 503–504.
3. Аношин Ю. А., Петров А. И., Рожков В. А., Шалимова М. Б. Просветляющие и пассивирующие свойства плёнок оксидов и фторидов редкоземельных элементов // ЖТФ. 1994. **64**, вып. 10. С. 118–123.
4. Рожков В. А., Петров А. И., Шалимова М. Б. Просветляющие покрытия из фторидов лантана, самария и диспрозия для кремниевых фотоэлектрических приборов // Изв. вузов. Физика. 1994. **37**, № 4. С. 7–10.

5. **Латухина Н. В., Пирышов В. А.** Рекомбинационные свойства кремниевых структур с покрытием из оксидов редкоземельных элементов // Тез. докл. IV Междунар. науч.-техн. конф. «Электроника и информатика». М.: Зеленоград, 2002. Т. 2. С. 258–259.
6. **Shalav A., Richards B., Trupke T.** Application of NaYF₄:Er³⁺ up-converting phosphors for enhanced infrared silicon solar cell response // Appl. Phys. Lett. 2005. **86**, Iss. 1. 013505.
7. **Goldschmidt J. C., Fischer S.** Upconversion for Photovoltaics — a Review of Materials, Devices and Concepts for Performance Enhancement // Advanced Optical Materials. Weinheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2015. Vol. 3. P. 510–535. DOI: 10.1002/adom.201500024.
8. **Гапоненко Н. В., Корнилова Ю. Д., Лашковская Е. И. и др.** Излучательные свойства ап-конверсионных покрытий, формируемых на основе ксерогелей титаната бария, легированных эрбием // ФТП. 2021. **55**, вып. 9. С. 713–718.
9. **Ерофеев А. С., Шишкин И. А., Латухина Н. В.** Дegradация солнечных элементов на базе пористого кремния // Вестн. молодых учёных и специалистов Самарского университета. 2020. **16**, № 1. С. 272–278.

Поступила в редакцию 23.09.2022

После доработки 05.10.2022

Принята к публикации 21.10.2022
