

Оптимизация условий осаждения и отжига пленок легированного фтором оксида индия применительно к кремниевым солнечным элементам

© Г.Г. Унтила[†], Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.А. Тимофеев

НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119234 Москва, Россия

(Получена 19 апреля 2012 г. Принята к печати 25 апреля 2012 г.)

Пленки легированного фтором оксида индия (IFO) осаждали методом ультразвукового спрей-пиролиза на структуры $(pp^+)Si$ и $(n^+nn^+)Si$ из монокристаллического кремния. Исследовали влияние длительности осаждения IFO, а также длительности отжига в атмосфере аргона с парами метанола на химический состав IFO, фотонапряжение и фактор заполнения зависимостей $Illumination-U_{oc}$ структур IFO/ $(pp^+)Si$, а также на слоевое сопротивление структур IFO/ $(n^+nn^+)Si$, коррелирующее с сопротивлением контакта IFO/ $(n^+)Si$. Обнаруженные закономерности объяснены модификацией свойств переходного слоя SiO_x на границе IFO/Si как в процессе осаждения, так и при отжиге. Анализ полученных результатов позволил оптимизировать условия изготовления солнечных элементов на основе IFO/ $(pp^+)Si$ -гетероструктур и повысить их эффективность с 17% до рекордных 17.8%.

1. Введение

Пленка легированного фтором оксида индия IFO (Indium Fluorine Oxide), полученная методом ультразвукового спрей-пиролиза (rugosol), обладает уникальным свойством формировать сильно выпрямляющий контакт к кремнию p -типа [1] в отличие от других пленок прозрачных проводящих оксидов TCO (Transparent Conducting Oxide), таких как легированный оловом оксид индия ИТО (Indium Tin Oxide) [2], оксид олова SnO_2 [3] и оксид цинка ZnO [4], которые формируют выпрямляющий контакт к кремнию n -типа. Это свойство имеет большое значение как для создания высокоэффективного солнечного элемента (СЭ) на основе гетероперехода TCO/ p -Si, так и для СЭ на основе структуры TCO/ $(n^+pp^+)Si$ с диффузионным эмиттером. В последнем случае сильно выпрямляющий контакт TCO/ p -Si необходим для преодоления проблемы шунтирования n^+ -Si эмиттера через дырки (pinholes), возникающие в процессе реального процесса производства СЭ [5]. Риск шунтирования возрастает во много раз в случае формирования высокоэффективного мелкого эмиттера.

Ранее было исследовано влияние наиболее важных параметров процесса осаждения пленок IFO методом rugosol на напряжение холостого хода U_{oc} структуры IFO/ $(pp^+)Si$ — основного параметра, определяющего эффективность СЭ. Было показано, что увеличение U_{oc} происходит:

- с ростом температуры осаждения IFO до $\sim 500^\circ C$ [1,6];
- при увеличении содержания фтора в пленкообразующем растворе (ПОР) до соотношения $F/In \approx 25at\%$ [7];
- при добавлении воды в пленкообразующий раствор в концентрации: 0.1–0.4 vol% [8];
- при добавлении 2–5% кислорода в состав газоносителя (Ar) [7];

— при увеличении длительности осаждения IFO t_D до 2–2.5 мин [8];

— после отжига гетероструктур в атмосфере аргона с парами метанола при температуре $380^\circ C$ в течение нескольких минут [6].

Используя эти результаты, была достигнута эффективность 17% для СЭ на основе гетероперехода IFO/ p -Si и 19.2% для СЭ на основе структуры IFO/ $(n^+pp^+)Si$ с диффузионным эмиттером [9]. Токособирающую сетку изготовили из проволоки по технологии Laminated Grid Cell (LGCell) [10,11].

СЭ на основе гетероперехода IFO/ p -Si предложено использовать в качестве модельной структуры для оптимизации требуемых свойств IFO, при этом эффективность такого СЭ можно рассматривать как интегральный критерий качества, отражающий влияние всех основных свойств — барьерных, оптических, электрических и т.д. на работу СЭ на основе структуры IFO/ $(n^+pp^+)Si$ [6].

Однако было обнаружено, что иногда отжиг гетероструктуры IFO/ p -Si в атмосфере аргона с парами метанола приводил не к росту, а к уменьшению U_{oc} . Для выяснения закономерностей деградации U_{oc} в результате отжига в данной работе исследовали влияние длительности осаждения пленки IFO t_D в сочетании с длительностью ее отжига t_A на химический состав пленки IFO, сопротивление контакта IFO/ $(n^+)Si$, а также на фотоэлектрические свойства структуры IFO/ p -Si. Отметим, что пленки IFO изучены крайне мало [12–15].

2. Методика эксперимента

Для изготовления $(pp^+)Cz-Si$ и $(n^+nn^+)Cz-Si$ структур диффузией бора и фосфора из нанесенных стекол были использованы пластины кремния, изготовленного по методу Чохральского (Cz-Si), соответственно p -типа толщиной 200 мкм с удельным сопротивлением $\sim 1 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и n -типа $0.03 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ со слоевым сопро-

[†] E-mail: GUntila@mics.msu.ru

тивлением $0.4 \text{ Ом}/\square$; p -Si и n^+ -Si поверхности у (pp^+) Si и (n^+nn^+) Si структур были текстурированы.

Структуры IFO/ (pp^+) Si и IFO/ (n^+nn^+) Si получали нанесением пленок IFO методом pyrosol [16] — пиролиза аэрозоли пленкообразующего раствора (ПОР), полученной в ультразвуковом распылителе Альбедо-ИН7 с рабочей частотой 2.64 МГц. Схема установки была описана ранее [17]. Пленку осаждали из ПОР $0.2 \text{ M InCl}_3 + 0.05 \text{ M NH}_4\text{F} + 0.1 \text{ M H}_2\text{O}$ в метаноле. Аэрозоль доставляли в камеру напыления с помощью газоносителя $\text{Ar} + 5\% \text{ O}_2$ со скоростью 0.8 л/мин. Перед осаждением пленок IFO структуры обрабатывали 10 мин в перекисно-аммиачном растворе и 30 с в 4% растворе HF. Распыление аэрозоля ПОР производилось на нагретую до 475°C подложку, помещенную на массивную плиту. Температуру плиты контролировали термопарой. Длительность напыления варьировали от 1 до 5 мин. Толщину пленки проверяли по разнице веса Si пластины до и после нанесения IFO, используя значение плотности для In_2O_3 ($7.18 \text{ г}/\text{см}^3$).

На установке Jandel RM3-AR четырехзондовым методом измеряли слоевое сопротивление пленок IFO в структуре IFO/ (pp^+) Si, а также слоевое сопротивление R_n IFO/ (n^+nn^+) Si структур со стороны пленки IFO.

Для структур IFO/ (pp^+) Si в пяти точках образца измеряли зависимости U_{oc} от освещенности (Illumination- U_{oc}), которые имеют форму световой вольт-амперной характеристики СЭ, нормированной на величину тока короткого замыкания и не искаженной влиянием последовательного сопротивления СЭ [18]. Из графиков Illumination- U_{oc} определяли U_{oc} и фактор заполнения FF . Измерения проводили как после осаждения IFO, так и после каждого шага отжига в аргоне с парами метанола. Отжиг проводили при температуре 380°C . Метанол в виде аэрозоли, полученный ультразвуковым методом, доставляли в камеру потоком аргона. Состав пленок IFO определяли на сканирующем электронном микроскопе LEO1340 с приставкой Energy Dispersion Spectrometer (EDS) Inca Energy 350XT. Солнечные элементы были изготовлены по технологии LGCell. На тыльный контакт наносили эвтектику InGa.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Осаждение пленок IFO

3.1.1. Химический состав и удельное сопротивление IFO. На рис. 1 показаны некоторые важные закономерности в изменении состава пленки IFO при увеличении длительности осаждения: практически не изменяется содержание фтора ($3.7 \pm 0.4 \text{ ат}\%$); концентрация кислорода в течение первых 2.5 мин процесса осаждения немного увеличивается с ~ 53 до $\sim 55 \text{ ат}\%$ и затем стабилизируется; концентрация индия In растет с 25.5 до $32.2 \text{ ат}\%$, а вот азота N уменьшается с 16.8 до $9.5 \text{ ат}\%$. Роль и поведение концентрации азота пока непонятна и требует дополнительного изучения.

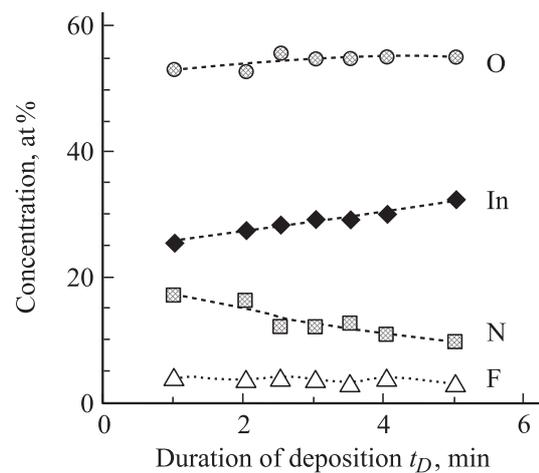


Рис. 1. Влияние длительности осаждения на концентрацию кислорода O, индия In, азота N и фтора F в пленках IFO.

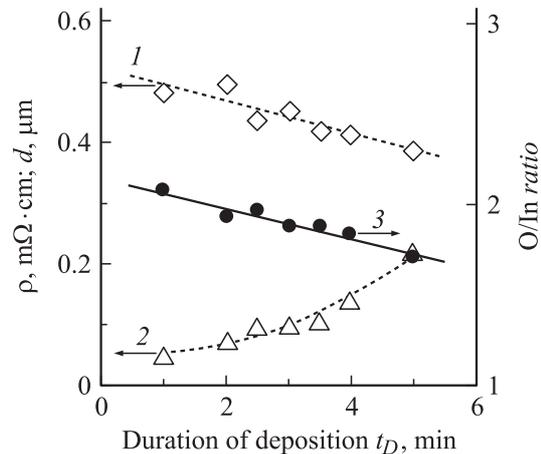


Рис. 2. Влияние длительности осаждения пленок IFO на их удельное сопротивление (1), толщину (2) и отношение атомов кислород/индий (O/In ratio) (3) в составе пленок.

Из рис. 2 видно, что с увеличением длительности осаждения IFO растет толщина пленки d , уменьшается ее удельное сопротивление ρ с ~ 0.5 до $\sim 0.4 \text{ мОм} \cdot \text{см}$, а также соотношение O/In с 2.1 до 1.7.

Проводимость пленок IFO связана с кислородными вакансиями, которые являются донорами электронов [19]. В процессе роста IFO фтор встраивается в поверхностный слой, замещая кислород, а затем десорбируется, оставляя кислородную вакансию. Таким образом, фтор способствует образованию кислородных вакансий. Следовательно, рост концентрации вакансий приводит к уменьшению и удельного сопротивления, и соотношения O/In, что объясняет наблюдаемую корреляцию зависимостей $\rho(t_D)$ и O/In(t_D) (рис. 2). В стехиометрическом In_2O_3 соотношение O/In должно быть 1.5. С учетом кислородных вакансий в нестехиометричном $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ это соотношение должно быть менее 1.5, поэтому

измеряемые значения 1.7–2.1, по-видимому, связаны с кислородом в переходном слое SiO_x , формируемом на границе раздела IFO/Si, а также с адсорбированным кислородом.

3.1.2. Слоеое сопротивление R_n . На рис. 3 показано влияние длительности осаждения IFO на слоеое сопротивление IFO/(n^+nn^+)Si структур R_n , измеренное со стороны пленки IFO, которое коррелирует и соответственно отражает характер изменения сопротивления контакта IFO/(n^+)Si. Очевидно, что в случае нулевого сопротивления контакта IFO/(n^+)Si измеряемая величина R_n будет равна слоеому сопротивлению подложки $0.4 \text{ Ом}/\square$, поскольку типичное значение слоеого сопротивления пленки IFO на 2 порядка больше. В случае бесконечно большого контактного сопротивления R_n будет равно слоеому сопротивлению пленки IFO. Таким образом, очень низкое слоеое сопротивление специально изготовленных тестовых структур (n^+nn^+)Si ($0.4 \text{ Ом}/\square$) позволяет сделать качественную оценку контактного сопротивления между пленкой IFO и поверхностью (n^+)Si по величине R_n : чем больше измеренное значение R_n , тем больше сопротивление контакта IFO/(n^+)Si.

В свою очередь величина сопротивления контакта IFO/(n^+)Si определяется свойствами переходного слоя оксида кремния SiO_x , который, как известно, неизбежно образуется на границе TCO/ SiO_x /Si при осаждении TCO методом спрей-пиролиза, и в нем локализован положительный встроенный заряд, формируемый кислородными вакансиями в SiO_x [20–22].

Экспериментальная зависимость $R_n(t_D)$ (рис. 3) свидетельствует о том, что в процессе роста IFO толщина переходного слоя SiO_x сначала увеличивается (первые 3.5 мин), а затем либо она уменьшается, либо деградируют диэлектрические свойства слоя.

3.1.3. Фотонапряжение U_{oc} . Фотонапряжение IFO/(pp^+)Si структур U_{oc} зависит от величины положительного заряда, встроенного в нестехиометричный переходный SiO_x слой [6], которая в свою очередь пропорциональна плотности заряда, а также толщине слоя. Экспериментально обнаруженная согласованность в поведении зависимостей $U_{oc}(t_D)$ и $R_n(t_D)$ (рис. 3) позволяет предположить, что их изменения управляются одними и тем же механизмами.

3.1.4. Нормированный фактор заполнения ff . Величина фактора заполнения FF графиков Illumination– U_{oc} в случае „идеального“ СЭ определяется значением U_{oc} . Для СЭ, у которого зависимость темнового тока J от приложенного напряжения U не искажена влиянием последовательного и шунтирующего сопротивлений и описывается экспоненциальной функцией

$$J \propto \exp(U/\varphi_T), \quad (1)$$

где $\varphi_T = k_B T/e$, e — заряд электрона, T — абсолютная температура, k_B — константа Больцмана, „идеальный“

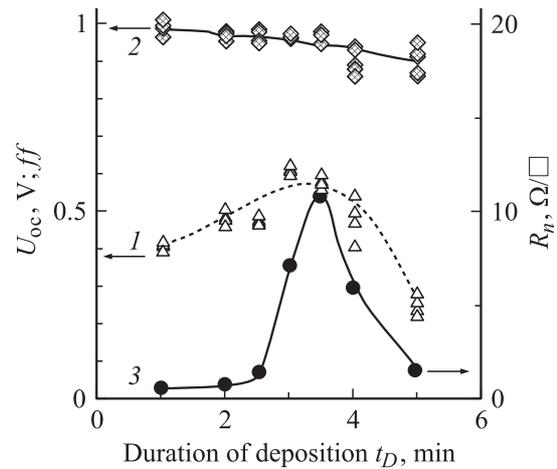


Рис. 3. Влияние длительности осаждения t_D пленок IFO на фотонапряжение U_{oc} (1), ff (2) структур IFO/(pp^+)Si, а также на слоеое сопротивление R_n (3) структуры IFO/(n^+nn^+)Si.

фактор заполнения FF_{id} зависит только от величины нормированного напряжения холостого хода $\varphi_{oc} = U_{oc}/\varphi_T$ и может быть вычислен по формуле [23]

$$FF_{id} = \left(1 - \frac{1}{\varphi_{oc}}\right) \left(1 - \frac{\ln \varphi_{oc}}{\varphi_{oc}}\right). \quad (2)$$

В случае реального СЭ, когда темновой ток диода представляет собой сумму токов, протекающих по разным механизмам, и хотя бы один из них функционально не описывается выражением (1), FF меньше „идеального“. Для гетеропереходов TCO/Si, в частности ITO/ n -Si, показано, что такой избыточный ток связан с рекомбинацией носителей на поверхностных состояниях, причем, что важно, этот ток подавляется в случае более стехиометричного слоя SiO_x из-за уменьшения плотности поверхностных состояний [21]. Таким образом, для анализа свойств гетероструктур IFO/(pp^+)Si более полезным является не FF , а нормированный фактор заполнения ff :

$$ff = FF/FF_{id}, \quad (3)$$

который служит мерой „неидеальности“ СЭ, т.е. мерой величины избыточного тока, в том числе за счет рекомбинации на поверхностных состояниях, и, следовательно, может коррелировать с плотностью поверхностных состояний. Плотность поверхностных состояний в свою очередь связана с качеством пассивации поверхности кремния, которая является необходимым условием высокой эффективности СЭ, в том числе с диффузионным эмиттером.

Исходя из этих предпосылок и поведения зависимости $ff(t_D)$ (рис. 3), которая монотонно спадает от ~ 0.99 до ~ 0.9 , можно сделать вывод, что в процессе роста пленки IFO плотность поверхностных состояний и соответственно нестехиометричность слоя SiO_x увеличиваются.

3.1.5. Обсуждение зависимостей $U_{oc}(t_D)$, $R_n(t_D)$ и $ff(t_D)$. Таким образом, и фотонапряжение U_{oc} и нормированный фактор заполнения ff структур IFO/SiO_x/(pp⁺)Si, и сопротивление контакта IFO/SiO_x/n⁺-Si определяются свойствами слоя SiO_x (его толщиной и параметром x , для стехиометрического оксида кремния $x = 2$), которые в ходе роста пленки IFO могут изменяться вследствие различных процессов. Рассмотрим эти процессы.

1) Диффузия кислорода извне в слой SiO_{2-x} должна приводить к:

- уменьшению x и соответственно плотности положительного заряда (снижению U_{oc});
- уменьшению плотности поверхностных состояний (росту ff).

Поскольку на начальном этапе процесса роста пленки IFO ($t_D = 1-3.5$ мин) экспериментальные кривые $U_{oc}(t_D)$ и $ff(t_D)$ (рис. 3) обнаруживают прямо противоположные тенденции, можно сделать вывод, что данный механизм не является доминирующим в изменении свойств слоя SiO_x при высокотемпературном осаждении IFO.

2) Диффузия кислорода из слоя SiO_x в кремний (окисление) должна сопровождаться:

- увеличением толщины слоя, т.е. ростом R_n ;
- уменьшением x , т.е. ростом плотности поверхностных состояний (снижением ff) и величины положительного встроенного заряда, пропорционального и толщине слоя, и плотности заряда в нем (ростом U_{oc}).

Именно такие тенденции показали зависимости $U_{oc}(t_D)$, $R_n(t_D)$ и $ff(t_D)$ на начальном этапе процесса роста пленки IFO ($t_D = 1-3.5$ мин).

Далее, если длительность процесса осаждения IFO становится чрезмерно большой, то из-за диффузии кислорода из слоя SiO_x в кремний величина x может стать меньше некоторого критического значения, что постепенно приведет к:

- размыванию слоя вплоть до деградации его диэлектрических свойств (уменьшению R_n);
- деградации положительного заряда (уменьшению U_{oc});
- дальнейшему росту плотности поверхностных состояний (уменьшению ff).

Поскольку и эти три тенденции также обнаруживаются на рис. 3 при $t_D = 3.5-5$ мин, можно сделать вывод, что именно диффузия кислорода из слоя SiO_x в кремний управляет изменением свойств слоя SiO_x в течение всех 5 мин процесса роста IFO.

Обратим внимание, что уменьшение U_{oc} (деградация положительного заряда) начинается немного раньше, чем уменьшение R_n (деградация диэлектрических свойств SiO_x слоя).

Ранее было обнаружено, что в структуре ITO/SiO_x/Si слой SiO_x неоднороден по составу и в нем присутствуют не только атомы Si, связанные с четырьмя атомами кислорода (форма Si-O₄), но также с тремя (Si-O₃), двумя (Si-O₂) и одним атомом кислорода (Si-O) [21].

Можно предположить, что диэлектрическая прочность, а также способность SiO_x формировать положительный заряд уменьшаются в направлении от Si-O₄ к Si-O.

3.2. Отжиг структур

Отжиг структур в аргоне с парами метанола (MetOH) проводили при температуре 380°C, поскольку при более высоких температурах пленки IFO деградируют (чернеют).

Исходя из описанной выше модели изменения свойств слоя SiO_x при осаждении IFO можно было предположить, что при дополнительном тепловом воздействии на структуры при отжиге за время t_A будут получены зависимости $R_n(t_A)$, $U_{oc}(t_A)$ и $ff(t_A)$, поведение которых качественно будет повторять зависимости $R_n(t_D)$, $U_{oc}(t_D)$ и $ff(t_D)$, но с учетом точки старта отжига:

- для образцов, полученных при $t_D \leq 3$ мин, кривые $R_n(t_A)$ и $U_{oc}(t_A)$ будут сначала расти, пройдут через максимум, а затем станут уменьшаться; ff будет снижаться;
- для $t_D = 4$ и 5 мин все 3 кривые $R_n(t_A)$, $U_{oc}(t_A)$ и $ff(t_A)$ будут монотонно спадать;
- образец с $t_D = 3.5$ мин мог продемонстрировать любой из этих двух вариантов.

Снижение R_n могло произойти вплоть до значения ~ 0.4 Ом/□.

3.2.1. Состав и удельное сопротивление пленок IFO. Отжиг структур в течение 50 мин на состав и удельное сопротивление пленок IFO не повлиял.

3.2.2. Зависимости $R_n(t_A)$ и $U_{oc}(t_A)$. У всех 7 исследованных образцов все зависимости $R_n(t_A)$ и $U_{oc}(t_A)$ (рис. 4) качественно подтвердили сделанный выше прогноз, за исключением только одной кривой $R_n(t_A)$ для образца с $t_D = 4$ мин.

У образцов с $t_D = 1, 2, 2.5$ и 3 мин величина R_n увеличивалась с отжигом. Максимум обнаружен не был, возможно, из-за недостаточности 130 мин отжига. Заметим, что температура отжига на $\sim 100^\circ\text{C}$ меньше температуры осаждения IFO, и поэтому процессы диффузии и окисления протекают значительно медленнее, чем во время роста IFO. Величина U_{oc} у этих образцов также выросла, стала демонстрировать тенденцию к насыщению ($t_D = 1$ мин) и даже мягкий максимум ($t_D = 2, 2.5$ и 3 мин).

Только для образца с $t_D = 3.5$ мин был зафиксирован максимум на кривой $R_n(t_A)$, причем величина U_{oc} у них монотонно снижалась, что еще раз указывает на то, что с ростом нестехиометричности деградация положительного заряда наступает раньше, чем деградация диэлектрических свойств оксида кремния.

У образцов с $t_D = 4$ и 5 мин, как и прогнозировали, по мере отжига величины R_n и U_{oc} уменьшались, за исключением только зависимости $R_n(t_A)$ для образца с $t_D = 4$ мин.

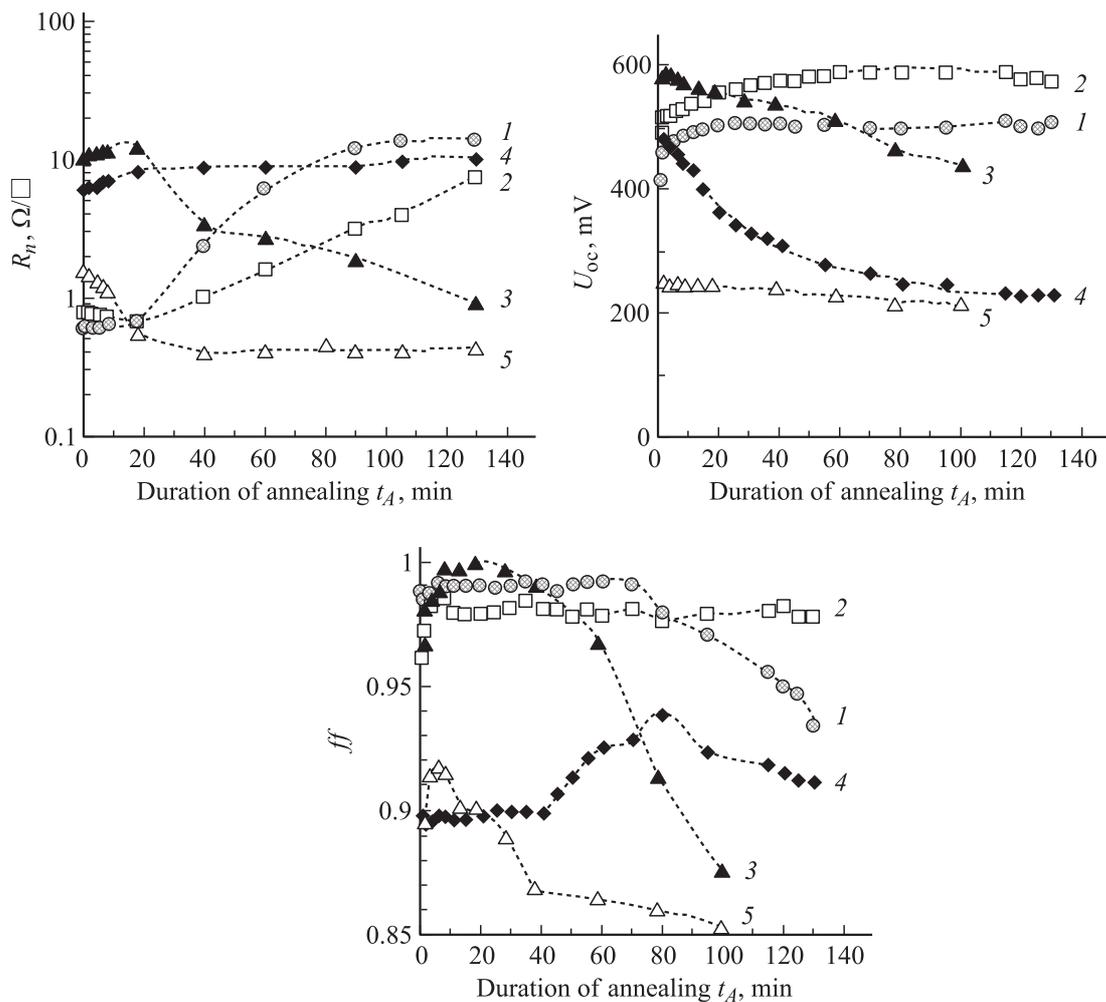


Рис. 4. Влияние длительности отжига t_A в атмосфере Ag + МОН при температуре 380°C на параметры R_n , U_{oc} и ff структур IFO/(n^+m^+)Si и IFO/(pp^+)Si с пленкой IFO, осажденной за: 1 — 1, 2 — 2 — 2, 3 — 3.5, 4 — 4, 5 — 5 мин.

3.2.3. Зависимости $ff(t_A)$, причина роста ff на ранних стадиях отжига. У всех образцов на ранних стадиях отжига обнаружили заметный рост параметра ff (на 0.5–3.6%). Нетривиальность этого эффекта состоит в том, что прогнозировали только снижение ff , исходя из сделанного выше вывода о том, что отжиг структур сопровождается ростом числа кислородных вакансий в слое SiO_x , с которыми связана плотность поверхностных состояний и избыточный рекомбинационный ток. Если величина ff растет, то получается, что при увеличении общего числа кислородных вакансий в слое SiO_x их концентрация на границе раздела SiO_x/Si уменьшается, потому что в рекомбинационном токе рекомбинационные уровни внутри SiO_x играют второстепенную роль.

Этот неожиданный эффект становится понятным, если не рассматривать SiO_x как однородный и застывший слой. Экспериментально показано, что:

— в слое SiO_x , возникающем между кремнием и пленкой TCO, концентрация кислорода неоднородна и уменьшается в направлении от границы раздела TCO/ SiO_x к границе раздела SiO_x/Si [20];

— при термообработках свойства слоя SiO_x (стехиометрия) изменяются [24].

Далее, если предположить, что при низкотемпературном отжиге скорость окисления кремния снижается настолько, что доминирует диффузия кислорода внутри слоя SiO_x (стимулируемая градиентом концентрации кислорода), то параметр x на границе раздела SiO_x/Si на первых этапах отжига может увеличиваться (рост ff), хотя его среднее значение в слое SiO_x будет при этом уменьшаться (рост U_{oc}) за счет медленного утолщения SiO_x . Заметим также, что само по себе перераспределение атомов кислорода в решетке SiO_x не изменяет суммарную величину встроенного заряда, т.е. U_{oc} .

3.3. Солнечные элементы, изготовленные при оптимальных условиях

Используя оптимальные условия осаждения пленки, изготовили СЭ LGCell на основе гетероперехода IFO/(pp^+)Cz–Si. Параметры преобразования СЭ LGCell приведены в таблице.

Параметры преобразования солнечного элемента LGCell на основе гетероструктуры IFO/(pp⁺)Cz-Si, полученные в данной работе в сравнении с предыдущим результатом

Параметр	Данная работа	Предыдущий результат [9]
J_{sc} , мА/см ²	37.7	38.3
U_{oc} , мВ	618	596
FF , %	76.3	74.6
Eff , %	17.8	17.0

Оптимизация условий осаждения пленки IFO значительно повысила эффективность LGCell с 17.0% ($U_{oc} = 596$ мВ) [9] до 17.8% ($U_{oc} = 618$ мВ). Это рекордная эффективность для СЭ на основе гетероперехода TCO/Si.

4. Заключение

Исследовано влияние длительности осаждения t_D методом ультразвукового спрей-пиролиза пленки легированного фтором оксида индия IFO, а также длительности отжига t_A пленок в атмосфере аргона с парами метанола на:

- (1) химический состав IFO;
- (2) слоиое сопротивление IFO/(n⁺nn⁺)Si структур R_n , коррелирующее с сопротивлением контакта IFO/n⁺-Si;
- (3) фотонапряжение U_{oc} и нормированный фактор заполнения ff зависимостей Illumination- U_{oc} структур IFO/(pp⁺)Si.

Анализ полученных результатов привел к следующим выводам.

1. Процесс роста пленки IFO начинается с формирования переходного слоя SiO_x, на который затем осаждается пленка IFO. В слое SiO_x концентрация кислорода неоднородна и уменьшается в направлении от границы раздела IFO/SiO_x к границе раздела SiO_x/Si. В нем присутствуют не только атомы Si в форме Si-O₄, но также в формах Si-O₃, Si-O₂ и Si-O. Кислородные вакансии в SiO_x формируют положительный встроенный заряд, который увеличивает величину U_{oc} структур IFO/SiO_x/(pp⁺)Si. Также вакансии на границе раздела SiO_x/Si ответственны за поверхностные состояния и связанный с ними ток рекомбинации на поверхностных состояниях, который уменьшает ff структур IFO/SiO_x/(pp⁺)Si. Толщина слоя SiO_x определяет сопротивление контакта IFO/SiO_x/Si. Диэлектрическая прочность, а также способность формировать положительный заряд уменьшаются в направлении от Si-O₄ к Si-O.

2. По мере высокотемпературного роста пленки IFO свойства слоя SiO_x изменяются. Доминирует процесс диффузии кислорода в кремний (окисление). Процесс изменения свойств SiO_x проходит 2 последовательные стадии.

2.1. На первой стадии осаждения IFO ($t_D \leq 3.5$ мин) увеличивается толщина слоя (растет R_n), число кисло-

родных вакансий (растет U_{oc}) и плотность поверхностных состояний (уменьшается ff).

2.2. На второй стадии ($t_D > 3.5$ мин) параметр стехиометрии x становится меньше некоторого критического значения, что приводит к:

- деградации диэлектрических свойств SiO_x (уменьшению R_n);
- деградации положительного заряда в SiO_x (уменьшению U_{oc});
- дальнейшему росту плотности поверхностных состояний (уменьшению ff).

3. При низкотемпературном отжиге структур в атмосфере аргона с парами метанола скорость диффузии кислорода в кремний сильно замедляется по сравнению с высокотемпературным процессом осаждения IFO, поэтому в начале отжига на изменение свойств слоя SiO_x доминирующее влияние оказывает процесс диффузии кислорода от границы IFO/SiO_x к границе SiO_x/Si, стимулированный изначальным градиентом концентрации кислорода. Поэтому параметр x на границе раздела SiO_x/Si сначала увеличивается и соответственно растет ff . В результате этого перераспределения кислорода в слое SiO_x градиент его концентрации уменьшается и соответственно уменьшается скорость его доставки к границе раздела SiO_x/Si. Поэтому при дальнейшем отжиге параметр x на границе раздела SiO_x/Si будет уменьшаться одновременно с уменьшением его среднего значения в пленке.

4. Характер влияния отжига на параметры R_n и U_{oc} зависит от того, сколько времени происходило изменение свойств слоя SiO_x при высокой температуре (осаждении IFO).

5. У структур с $t_D > 3.5$ мин, у которых процесс деградации диэлектрических свойств слоя SiO_x и положительного заряда в нем начался еще при осаждении IFO, процесс деградации продолжается и при отжиге, поэтому зависимости $R_n(t_A)$ и $U_{oc}(t_A)$ спадают.

6. У структур с $t_D \leq 3.5$ мин, у которых процессы деградации слоя SiO_x не начались при осаждении IFO, процесс изменения свойств слоя SiO_x проходит 2 стадии. Чем больше t_D , тем раньше наступает вторая стадия отжига.

6.1. На первой стадии отжига структур с $t_D \leq 3.5$ мин среднее значение параметра x в слое SiO_x уменьшается и растет число кислородных вакансий (растет U_{oc}) из-за медленного, но утолщения SiO_x (растет R_n).

6.2. На второй стадии отжига структур с $t_D \leq 3.5$ мин начинается деградация свойств слоя SiO_x и уменьшение всех исследуемых параметров.

7. С увеличением длительности осаждения IFO растет толщина пленки, уменьшаются ее удельное сопротивление с ~ 0.5 до ~ 0.4 мОм·см, а также отношение атомов кислорода и индия O/In с 2.1 до 1.7.

8. Таким образом, модель гетероструктур IFO/SiO_x/(pp⁺)Si [6] дополнена представлениями:

- о доминировании процесса диффузии кислорода из слоя SiO_x в кремний при высокотемпературном осаждении пленки IFO;

— о доминировании на начальном этапе низкотемпературного отжига механизма диффузии кислорода от границы IFO/SiO_x к границе SiO_x/Si, что приводит к уменьшению плотности поверхностных состояний;

— о деградации диэлектрических свойств слоя SiO_x и положительного заряда в нем, когда параметр стехиометричности x становится меньше некоторого критического значения.

— Применение оптимальных условий формирования гетероперехода IFO/ p -Si позволило значительно повысить эффективность солнечного элемента LGCell на основе гетероструктуры IFO/(pp^+)Cz-Si с 17.0% ($U_{oc} = 596$ мВ) до рекордных 17.8% ($U_{oc} = 618$ мВ).

Работа была выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-08-01171, 11-08-01301, 11-08-01251).

Список литературы

- [1] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 21st Eur. Photovolt. Solar Energy Conf* (Dresden, 2006) p. 1199.
- [2] H. Kobayashi, Y.-L. Liu, Y. Yamashita, J. Ivanco, S. Imai, M. Takahashi. *Sol. Energy*, **80**, 645 (2006).
- [3] T. Nagamoto, M. Endo, O. Omoto. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **18**, 1103 (1979).
- [4] H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida, Y. Nakato. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1301 (1995).
- [5] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 22nd Eur. Photovolt. Solar Energy Conf* (Milan, 2007) p. 1641.
- [6] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха. *ФТП*, **42**, 415 (2008) [*Semiconductors*, **42**, 406 (2008)].
- [7] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 22nd Eur. Photovolt. solar Energy Conf* (Milan, 2007) p. 600.
- [8] G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva. *Thin Sol. Films*, **518**, 1345 (2009).
- [9] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 23rd Eur. Photovolt. Solar Energy Conf* (Valencia, 2008) p. 704.
- [10] G. Untila, A. Osipov, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, A. Pinov. *Proc. 16th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf* (Glasgow, 2000) VA1.72.
- [11] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха. *ФТП*, **39**, 1393 (2005) [*Semiconductor*, **39**, 1346 (2005)].
- [12] T. Maruyama, T. Nakai. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2915 (1992).
- [13] S.M. Rozati, T. Ganj. *Renewable Energy*, **29**, 1665 (2004).
- [14] T. Asikainen, M. Ritala, W.-M. Li, R. Lappalainen, M. Leskela. *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 231 (1997).
- [15] Z. Ning, S. Cheng, F. Huang, Y. Bian, X. Luo. *Mater. Sci. Eng.*, **B90**, 196 (2002).
- [16] M. Langlet. *Thin Sol. Films*, **389–399**, 71 (2001).
- [17] A.B. Chebotareva, G.G. Untila, T.N. Kost. *Thin Sol Films*, **515**, 8505 (2007).
- [18] R.A. Sinton, A. Cuevas. *Proc. 16th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf* (Glasgow, 2000) p. 1152.
- [19] J.N. Avaritsiotis, R.P. Howson. *Thin Sol. Films*, **80**, 63 (1981).
- [20] J. Shewechun, J. Dubow, C.W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk, J.F. Wager. *J. Appl. Phys.*, **50**, 2832 (1979).
- [21] H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, Y. Nakato. *J. Appl. Phys.*, **74**, 4756 (1993).
- [22] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **69**, 1736 (1991).
- [23] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) с. 125 [Пер. с англ.: A.L. Farenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., Academic Press, 1983)].
- [24] H.P. Maruska, F.K. Ghosh, D.J. Eustace, T. Feng. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2489 (1983).

Редактор Т.А. Полянская

Optimization of deposition and annealing conditions of fluorine doped indium oxide films for silicon solar cells

G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, M.A. Timofeyev

Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University
119234 Moscow, Russia

Abstract Fluorine doped Indium Oxide (IFO) films were deposited on (pp^+)Si and (n^+nm^+)Si monocrystalline silicon structures by ultrasonic spray pyrolysis (pyrosol) method. The impact of the duration of the IFO film deposition process as well as the duration of the annealing in argon with methanol vapors on the chemical composition of the IFO film, on the photovoltage and film factor of the Illumination- U_{oc} curves for IFO/(pp^+)Si structures and on the sheet resistance R_n of the IFO/(n^+nm^+)Si structures, which correlated with IFO/(n^+)Si contact resistance, were investigated. The obtained results were interpreted in assumption of SiO_x layer modification on the IFO/Si interface during the deposition as well as during the annealing. Optimization of the deposition and annealing conditions of IFO films significantly improved the efficiency of the IFO/(pp^+)Cz-Si heterojunction solar cell from previous 17% up to record 17.8%.