

Влияние концентрации олова на состав, оптические и электрические свойства пленок ITO, осажденных методом ультразвукового спрей-пиролиза на кремний и стекло

© 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, 119991 Москва, Россия

(Получена 21 декабря 2011 г. Принята к печати 30 декабря 2011 г.)

С целью оптимизации свойств легированного оловом оксида индия (ITO) применительно к кремниевым солнечным элементам осаждали пленки толщиной ~ 100 нм методом ультразвукового спрей-пиролиза при температуре 380°C в аргоне на подложки (m^+)-Cz-Si и стекла, варьируя относительное содержание Sn и In в пленкообразующем растворе в диапазоне Sn/In = 0–12 ат%. Оптимальные параметры показали пленки, полученные при Sn/In = 2–3 ат% в растворе (в пленке Sn/(In + Sn) = 5.2–5.3 ат%): эффективное поглощение пленок на стекле, взвешенное по солнечному спектру в диапазоне длин волн 300–1100 нм, составило 1.6–2.1%, слои сопротивление пленок на кремнии $R_s = 45\text{--}55 \text{ Ом}/\square$, пленок на стекле $R_s = 165\text{--}175 \text{ Ом}/\square$. Через 8 месяцев хранения на воздухе R_s оптимальных пленок не изменилось, R_s остальных пленок выросло: для пленок на кремнии до 2 раз, на стекле до 14 раз.

1. Введение

Применение пленок прозрачных проводящих оксидов (TCO, transparent conducting oxide), обладающих уникальным сочетанием высокой оптической прозрачности и электропроводности, в качестве прозрачного электрода и одновременно просветляющего, а также пассивирующего слоя в солнечном элементе (СЭ) из кристаллического кремния (*c*-Si) с диффузионным *p*–*n* переходом позволяет решить по меньшей мере две задачи: снизить сопротивление контакта с металлическими „ресничками“, а также снять проблему, связанную с сопротивлением растекания между „ресничками“, причем даже в случае высокоэффективного эмиттера со слоевым сопротивлением $> 100 \text{ Ом}/\square$ [1].

Пленки TCO в промышленном производстве кремниевых СЭ использует только фирма Sanyo, СЭ которой на основе гетероперехода *a*-Si:H/*c*-Si являются одними из самых высокоэффективных в мире (эффективность 23.7% [2]). В конструкции СЭ с диффузионным *p*–*n* переходом пленки TCO пока используют только на лабораторном уровне [1,3]. Применение пленок легированного фтором оксида индия (IFO, indium fluorine oxide) и легированного оловом оксида индия (ITO, indium tin oxide) в СЭ IFO/[*n*⁺(*n* или *p*)*p*⁺]-*c*-Si/ITO конструкции LGCell (laminated grid cell) [4] позволило минимизировать оптико-резистивные потери, связанные с затенением и последовательным сопротивлением, и получить уникальные СЭ, которые являются одновременно двусторонними, концентраторными и при этом обладают высокой эффективностью. Получены СЭ с эффективностью (лицевое/тыльное освещение) (17.7–18.0)/(13.3–13.6)% при концентрации 1–6 солнц из кремния *p*-типа [5] и 17.0–17.2/15.0–15.5% для 2–5 солнц из кремния *n*-типа проводимости [6].

Дальнейшее повышение эффективности кремниевых СЭ с пленками TCO требует изучения и оптимизации оптических, электрических, пассивирующих и барьерных (контакт TCO/Si) свойств этих пленок применительно именно к СЭ из *c*-Si.

Анализ литературы показывает, что начиная с 1954 г., когда была получена пленка ITO [7], обладающая наилучшим сочетанием оптической прозрачности и электропроводности, начались всесторонние исследования этого класса материала (на основе In_2O_3 , SnO_2 , позднее ZnO [8] и др.) Однако, как правило, пленки TCO синтезировали на стекле для применения, например, в светодиодах (LEDs, light emitting diodes), тонкопленочных СЭ, жидкокристаллических и плазменных дисплеях и др. [9].

Исходя именно из этих применений для оптимизации свойств пленок обычно используют некие критерии качества φ_{TC} , чаще применяют величину $\varphi_{\text{TC}} = T^{10}/R_s$ [10], реже $\varphi_{\text{TC}} = 1/\alpha\rho = -1/[R_s \ln(R + T)]$ [11], где R_s — слои сопротивление, T — пропускание, R — отражение, ρ — удельное сопротивление, α — коэффициент поглощения пленки TCO на прозрачной подложке (стекле). Однако величины T и R определяли, естественно, для видимого излучения: на одной длине волны, например, 550 нм [12] или использовали среднее значение в диапазоне, например, 400–800 нм [13]. Применение подобных критериев качества, в которых доминирующую роль играет удельное сопротивление TCO, поскольку в видимом диапазоне поглощение невелико, привело фактически к соревнованию за удельное сопротивление. В таблице приведены некоторые наилучшие результаты, полученные для пленок ITO, осажденных различными физическими и химическими методами на стекло.

Следует отметить, что спрей-пиролиз является наиболее простым и дешевым из известных методов. Иногда даже особо подчеркивают, что результат получен с помо-

[¶] E-mail: GUntila@mics.msu.edu

Величина удельного сопротивления пленок ИТО ρ , полученная различными методами

Метод осаждения	ρ , 10^{-4} Ом · см	Год, ссылка
Reactive evaporation	0.7	1980 [14]
Reactive electron beam evaporation (EBE)	0.44	1993 [15]
Plasma-assisted EBE	2.6	1993 [16]
Magnetron sputtering	0.68	1983 [17]
Intermittent spray	0.95	2002 [18]
Pulsed laser deposition (PLD)	0.77	2000 [19]
	1.79	2012 [20]
Aerosol CVD	(1–2)	2003 [21]
Sol-gel	8	2002 [22]
Spray pyrolysis	5	1981 [23]
Pyrosol	2.2	1981 [24]
	1.6	2008 [25]

стью парфюмерного пульверизатора стоимостью менее 2 долларов [18]. Метод pyrosol — это улучшенная версия спрей-пиролиза, в котором аэрозоль пленкообразующего раствора (FFS, film forming solution) получают не пневматическим, а ультразвуковым способом. В нашей установке для получения аэрозоля используется ультразвуковой ингалятор стоимостью ~ 250 долларов.

Однако результаты, полученные для пленок ТСО на стекле, напрямую нельзя использовать при разработке кремниевых СЭ по двум причинам.

Первая причина состоит в том, что метод оптимизации ТСО по упомянутым критериям качества неприменим в случае СЭ, поскольку в промышленных СЭ из монокристаллического кремния поверхность специально текстурируют пирамидами [26], чтобы свет, отраженный от грани одной пирамиды, снова попадал на грань соседней пирамиды; следовательно, этот отраженный луч нельзя отнести к прямым потерям. Более того, если рассматривать новые перспективные конструкции СЭ на основе „черного“ кремния [27], то отражение от них пренебрежимо мало. Поэтому важен не спектр пропускания пленок на стекле, являющийся стандартным предметом исследования в литературе, а величина эффективного поглощения A_{eff} — заметим, не средняя, а взвешенная по спектральному распределению фотонов $N(\lambda)$ спектра солнечного излучения в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}1100$ нм [28]:

$$A_{\text{eff}} = \frac{\int_{300}^{1100} A(\lambda)N(\lambda)d\lambda}{\int_{300}^{1100} N(\lambda)d\lambda}. \quad (1)$$

Мы провели анализ спектров $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$, приведенных в работах [18,19], в которых достигнуты рекордно низкие значения ρ . Величины A_{eff} составили $\sim 12\%$ [18] и $\sim 14\%$ [19]. Столь большие потери на поглощение делают эти рекордные пленки ИТО непригодными для использования в кремниевых СЭ. Отметим, что в литературе крайне редко встречаются исследования именно спектров поглощения пленок ТСО [13,21].

Вторая причина связана с тем, что свойства ТСО зависят от подложки [29,30]. Например, в работе [19] получили R_s пленки ИТО на стекле на 2 порядка выше, чем для ИТО на подложке YSZ (yttrium-stabilized zirconia — стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония). Еще в 1977 г. обнаружили, что оптимизированная по ϕ_{TC} пленка ИТО на стекле оказалась неоптимальной для СЭ на основе гетероперехода ИТО/ n -Si [31].

Таким образом, следует вывод, что методы и параметры процессов синтеза пленок ТСО на кремнии, а также свойства пленок с точки зрения их применения в СЭ из c -Si с диффузионным p - n -переходом исследованы и оптимизированы недостаточно. Заметим, что на c -Si ТСО синтезировали редко, и в основном это работы (20–35)-летней давности, когда активно разрабатывали СЭ на основе гетеропереходов ТСО/ c -Si, где доминируют исключительно барьерные свойства [31,32].

Целью данной работы было исследование оптических, электрических и барьерных свойств пленок ИТО, осажденных на кремний и стекло методом ультразвукового спрей-пиролиза (pyrosol), в зависимости от концентрации олова в пленкообразующем растворе. Исходя из технологических особенностей использования пленки ИТО в СЭ конструкции LGCell [4], которую необходимо наносить при низкой температуре, исследование проводили для температуры осаждения 380°C в аргоне.

2. Методика эксперимента

Пленку ИТО толщиной $\sim (80\text{--}100)$ нм осаждали на микроскопное стекло Thermo Scientific толщиной 0.8 мм и на структуры (nm^+)-Cz-Si размером 25×25 мм² при температуре 380°C методом pyrosol. Схема установки для нанесения была описана ранее [29]. Пленкообразующий раствор FFS состоял из $0.1\text{M InCl}_3 + X\text{M SnCl}_4 + 5\text{M H}_2\text{O}$ в метаноле. Соотношение концентраций атомов олова и индия в растворе варьировали в диапазоне $\text{Sn/In} = 0\text{--}12$ ат%. Расход газа-носителя, в качестве которого использовали аргон, был равен 800 мл/мин.

Структуры (nm^+)-Cz-Si изготавливали из пластин монокристаллического кремния, выращенного методом Чохральского (Cz-Si), размером 125×125 мм n -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho = 3\text{--}6$ Ом · см, ориентации (100) и толщиной 200 мкм, с которых щелочным травлением был удален нарушенный слой, и далее было проведено текстурирование пластин стандартным методом (травление в смеси щелочи и изопропилового спирта). Диффузию фосфора проводили из нанесенного фосфоросиликатного стекла. Слоевое сопротивление тыльной стороны после диффузии составляло 20 Ом/□. После удаления стекла в 4%-й HF пластины разрезали на фрагменты размером 25×25 мм. Перед нанесением ИТО кремниевые структуры отмывались в перекисно-аммиачном растворе $10\%\text{NH}_4\text{OH} + 10\%\text{H}_2\text{O}_2$ в H_2O и 4%-й HF, стекла обрабатывали горячей азотной кислотой.

Слоевое сопротивление пленок ИТО R_s измеряли четырехзондовым методом с помощью Keithley 2602A System Source Meter. Спектры полного отражения $R_m(\lambda)$ и пропускания $T(\lambda)$ стекол с пленками ИТО измеряли с помощью спектрофотометра ЛОМО-спектр СФ-56 с интегрирующей сферой в диапазоне длин волн $\lambda = 300\text{--}1100$ нм. Спектры поглощения $A(\lambda)$ вычисляли как

$$A(\lambda) = 1 - T(\lambda) - R(\lambda) - A_{\text{glass}}(\lambda), \quad (2)$$

при этом истинное отражение от стекла с пленкой ИТО $R(\lambda)$ определяли по формуле

$$R(\lambda) = R_m(\lambda) - R_z(\lambda)T^2(\lambda), \quad (3)$$

где $R_z(\lambda)$ — измеренный спектр отражения от черной заглушки, которая прижимает образец к интегрирующей сфере. Спектр поглощения стекла A_{glass} находили с помощью аналогичной процедуры.

Для диодных структур ИТО/(nn^+)-Cz-Si измеряли фотонапряжение U_{oc} мультиметром Sanwa PC5000 при освещении галогеновой лампой 1000 Вт через водяной фильтр толщиной 4 см; при этом образцы размещали на термостатируемом столике, температуру которого на уровне $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ стабилизировали термостатом Haake F3.

Элементный состав пленок ИТО на кремнии исследовали с помощью энергодисперсионного спектрометра EDS Inca Energy (приставка к электронному сканирующему микроскопу Carl Zeiss LEO 1430VP).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Состав пленок ИТО

Элементный состав пленок ИТО на кремнии как функция соотношения Sn и In в пленкообразующем растворе приведен на рис. 1. Добавление олова в пленкообразующий раствор в диапазоне отношений концентрации $\text{Sn}/\text{In} = 0\text{--}12$ ат% приводит к появлению и увеличению содержания олова в пленках ИТО, которое составило 4.7 ат% при $\text{Sn}/\text{In} = 12$ ат% в растворе. Одновременно с увеличением содержания олова происходит уменьшение концентрации индия с ~ 41.5 до 37.3 ат%, причем сумма концентраций этих элементов в пленке не изменяется и составляет (42 ± 0.4) ат%. Так же постоянно и содержание кислорода, (58 ± 0.4) ат%, поэтому соотношение концентраций атомов кислорода и атомов металлов в пленках стабильно и составляет $\text{O}/(\text{In} + \text{Sn}) = (1.38 \pm 0.02)$ ат%.

Полученные результаты свидетельствуют, что пленки ИТО нестехиометричны, и, если их состав описывать как $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, получим $x = 0.24$, т.е. в структуре пленок имеются кислородные вакансии. Атомы олова встраиваются в решетку $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ путем замещения атомов индия, поэтому увеличение концентрации олова сопровождается пропорциональным уменьшением концентрации индия, и сумма их концентраций постоянна.

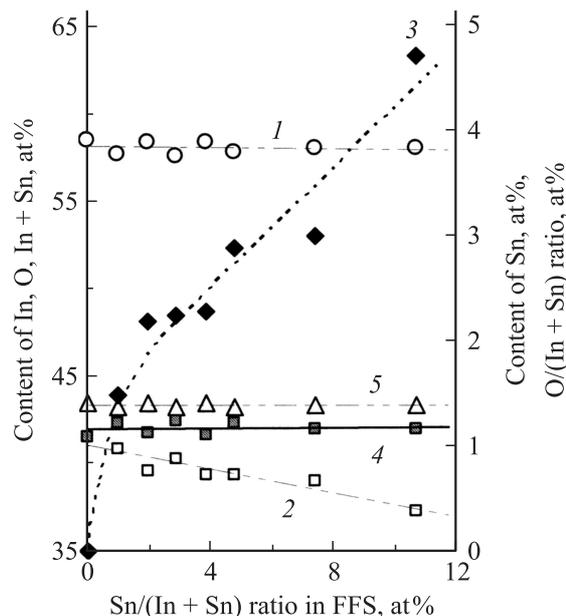


Рис. 1. Элементный состав пленок ИТО на кремнии как функция соотношения Sn и In в пленкообразующем растворе: содержание O (1), In (2), Sn (3), In+Sn (4), а также отношение $\text{O}/(\text{In} + \text{Sn})$ (5).

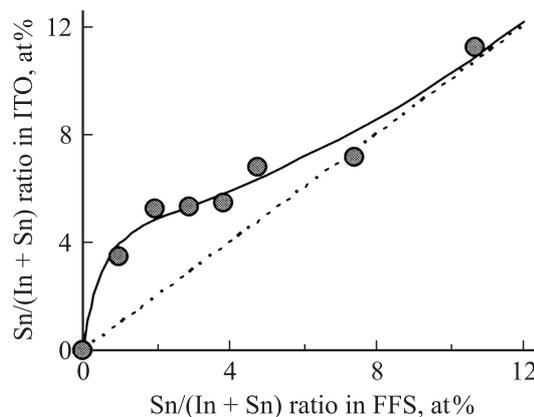


Рис. 2. Изменение содержания Sn в пленках ИТО в зависимости от его содержания в пленкообразующем растворе. Пунктирная линия соответствует равенству величин $\text{Sn}/(\text{In} + \text{Sn})$ в пленке и в растворе.

Отметим еще один результат (рис. 2): при высокой концентрации олова в пленкообразующем растворе ($\text{Sn}/\text{In} \geq 8$ ат%) соотношение олова и индия в пленке и в растворе совпадает. При меньшем Sn/In содержание олова в пленке выше, чем в растворе. Возможно, добавление хлорида олова изменяет (уменьшает) pH раствора, что приводит к изменению кинетики образования гидрооксида олова и индия [33].

3.2. Оптические свойства пленок ИТО на стекле

Спектры отражения R и пропускания T тонких пленок ИТО на стекле имеют характерную волнообразную

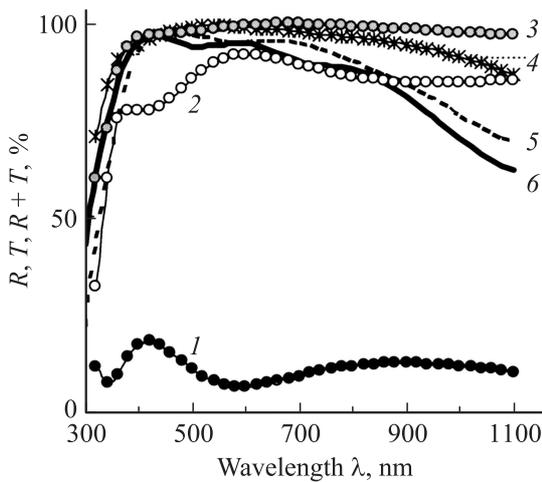


Рис. 3. Спектр отражения R (1), спектр пропускания T (2) и сумма $R+T$ (3–6) пленок ИТО на стекле, полученных в данной работе из пленкообразующего раствора с соотношением олова и индия $\text{Sn/In} = 3$ (1, 2, 3) и 12 ат% (4), а также в работах [18] (5) и [19] (6).

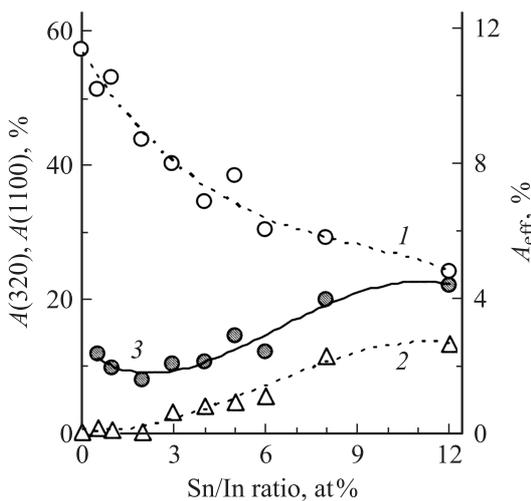


Рис. 4. Влияние содержания олова в растворе на коротковолновое поглощение при $\lambda = 320$ нм $A(320)$ (1), длинноволновое поглощение при $\lambda = 1100$ нм $A(1100)$ (2), а также на эффективное поглощение A_{eff} пленок ИТО на стекле (3).

форму (рис. 3), которая определяется интерференцией света в тонкой пленке ИТО. Как видно из рис. 3, основное различие кривых $R+T$ для $\text{Sn/In} = 3$ и 12 ат% состоит в том, что с ростом концентрации олова уменьшается коротковолновое поглощение ($R+T$ увеличивается) и одновременно увеличивается длинноволновое поглощение ($R+T$ уменьшается).

Анализ данных для всех образцов (рис. 4) более подробно иллюстрирует эту тенденцию: увеличение концентрации олова в пленкообразующем растворе приводит к уменьшению коротковолнового поглощения на длине волны $\lambda = 320$ нм с 57 до 24% и к увеличению длинноволнового поглощения на длине волны $\lambda = 1100$ нм с 0.2 до 13.3%.

Подобные закономерности изменения спектров поглощения пленок ТСО связывают с эффектом Бурштейна–Мосса (Burstein–Moss) [34]: с ростом концентрации свободных носителей, во-первых, уровень Ферми сдвигается в глубь зоны проводимости, в результате чего уменьшается работа выхода ИТО, увеличивается оптическая ширина запрещенной зоны и соответственно уменьшается коротковолновое поглощение; во-вторых, одновременно увеличивается поглощение на свободных носителях, которое проявляется в длинноволновой области спектра.

Рис. 4 показывает, что зависимость A_{eff} от соотношения Sn/In в растворе повторяет форму кривой $A(1100)$. Это связано с тем, что доля фотонов в коротковолновой области спектра солнечного излучения, $\lambda \leq 400$ нм, незначительна, и поэтому доминирует изменение длинноволнового поглощения. Минимальные потери на поглощение солнечного света в пленке ИТО составили 1.6% для образца, полученного при концентрации олова в растворе, соответствующей $\text{Sn/In} = 2$; потери вырастают до 4.4% при увеличении концентрации олова относительно индия до $\text{Sn/In} = 12$ ат%. Для сравнения: микроскопное стекло поглощает 1.1%.

На рис. 3 приведены также кривые $R+T$ для двух образцов с рекордными значениями ρ , для которых величина A_{eff} составляет $\sim 12\%$ [18] и $\sim 14\%$ [19], что в 6–9 раз больше, чем получено в данной работе, и делает эти пленки непригодными для СЭ.

Таким образом, анализ оптических спектров пленок ИТО, синтезированных в данной работе методом *rugosol*, свидетельствует, что увеличение концентрации олова в пленкообразующем растворе приводит к монотонному росту концентрации свободных носителей (электронов) в пленках ИТО, увеличению оптической ширины запрещенной зоны и уменьшению работы выхода ИТО. Эффективное поглощение составляет $A_{\text{eff}} = 1.6\text{--}2\%$ при соотношении олова и индия в растворе $\text{Sn/In} = 1\text{--}4$ ат%.

3.3. Слоевое сопротивление пленок ИТО и фотонапряжение структур ИТО/(nn^+)-Cz-Si

Из данных, приведенных на рис. 5, следует ряд закономерностей:

- зависимостислоевого сопротивления свежесозданных пленок ИТО R_s от соотношения Sn/In в пленкообразующем растворе проходят через минимум, причем положение минимума для пленок на кремнии (45–55 Ом/□ при $\text{Sn/In} = 2\text{--}4$ ат%) и на стекле (165–175 Ом/□ при $\text{Sn/In} = 2\text{--}3$ ат%) совпадает; концентрация олова в пленке ИТО при этом соответствует $\text{Sn}/(\text{In}+\text{Sn}) = 5.2\text{--}5.5$ ат% (рис. 2); минимальные значения R_s соответствуют удельному сопротивлению $(4\text{--}5) \cdot 10^{-4}$ Ом·см для ИТО на кремнии и $(1.5\text{--}1.7) \cdot 10^{-3}$ Ом·см для ИТО на стекле;
- R_s пленок на стекле в 2–5 раз больше по сравнению с пленками на кремнии;

в) „старение“ увеличивает R_s (через 8 месяцев хранения на воздухе) всех образцов, однако если в пленках на кремнии увеличение составило всего от 1.04–1.09 (при соотношении в растворе Sn/In = 2–4 ат%) до 2.4 раз (при Sn/In = 8 ат%), то деградация пленок на стекле выше: от 1.1 (при Sn/In = 3 ат%) до 13.8 раз (при Sn/In = 5 ат%); примечательно, что и на кремнии, и на стекле наиболее стабильными оказались пленки с минимальным слоевым сопротивлением;

г) поведение кривой фотонапряжения U_{oc} (Sn/In) для структур ИТО/(nn^+)-Cz-Si коррелирует с зависимостью R_s (Sn/In), что характерно как для свежесаженных пленок, так и для состаренных: кривая проходит через минимум при Sn/In = 2–5 ат%; уменьшение U_{oc} в результате старения практически одинаково для всех образцов (140–170 мВ).

Минимум на концентрационной кривой слоевого сопротивления ИТО на стекле наблюдали неоднократно для пленок, осажденных различными методами, например: спрей-пиролизом (соотношение концентраций элементов Sn/(In + Sn) = 4–6 ат% в пленке [18], 5 ат% в растворе [30]), ЕВЕ (1.5% по массе Sn в пленке [16]), PLD (5.7% по массе SnO₂ в пленке [19]), sol-gel (5 ат% Sn в растворе [22]).

Появление минимума обусловлено тем, что, с одной стороны, с ростом концентрации олова N в решетке ИТО усиливается рассеяние носителей на ионизированной примеси и их подвижность монотонно уменьшается как $\mu \propto N^{-2/3}$ [35]. Более сложно изменяется концентрация свободных носителей: сначала она растет, а затем начинает уменьшаться. Такое поведение зависимости концентрации свободных носителей от концентрации олова в пленке ИТО связывают с эффектом компенсации доноров [35,36]. В максимуме кривой наблюдали концентрацию носителей $1.2 \cdot 10^{21}$, $1.8 \cdot 10^{21}$ и $1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ при концентрации олова соответственно ~ 10 [36], 5 [18] и 6 ат% [19] в пленке. В нашем эксперименте, как показал анализ оптических спектров поглощения, максимум достигнут не был.

Полученное различие слоевого сопротивления пленок ИТО на кремнии и на стекле (рис. 5) имеет две причины. Во-первых, на поверхности кремния синтез пленки происходит при более высокой равновесной температуре, чем на стекле. Это обусловлено тем, что капли аэрозоля пленкообразующего раствора подводятся к поверхности подложки с помощью газа-носителя комнатной температуры, в результате чего происходит отвод тепла от подложки на нагрев газа, испарение аэрозоля и на саму химическую реакцию [37]. Скорость подвода тепла от нагретого столика к поверхности подложки определяется толщиной подложки и ее теплопроводностью. Поскольку стеклянные подложки в 5 раз толще, чем кремниевые, а их теплопроводность в 200 раз меньше ($150 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ — теплопроводность кремния и $\sim 0.7 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$ — стекла), очевидно, что в случае кремниевых подложек подвод тепла значительно выше, и пленка синтезируется при более высокой температуре, что, как показано, приводит

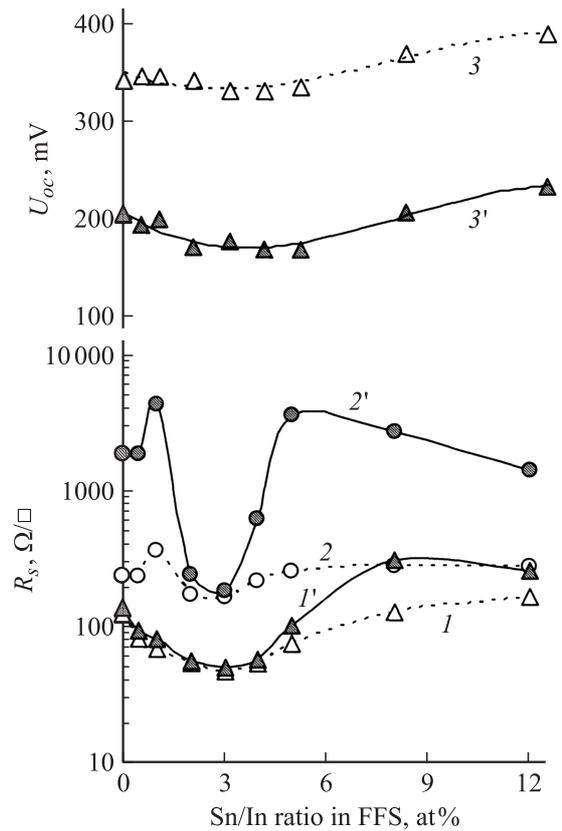


Рис. 5. Слоеое сопротивление R_s пленок ИТО на кремнии (1, 1'), на стекле (2, 2') и фотонапряжение U_{oc} структуры ИТО/(nn^+)-Cz-Si (3, 3'). (1–3) — сразу после осаждения пленки ИТО, (1'–3') — через 8 месяцев.

к уменьшению удельного сопротивления ИТО [17,25]. Во-вторых, как упомянуто во Введении, сам материал подложки влияет на свойства ИТО. Деградацию сопротивления ИТО на воздухе связывают с диффузией кислорода в пленку по границам зерен [38], который адсорбируется на их поверхности, захватывает электрон, формируя отрицательный поверхностный заряд, из-за чего увеличивается барьер на границе зерен и соответственно уменьшается подвижность носителей [8]. Скорость диффузии кислорода по границам зерен и, предположительно, вероятность его адсорбции зависит от структуры и дефектности поверхности зерен [39], поэтому, если свойства зерен ИТО на стекле и на кремнии различаются, то и старение происходит по-разному.

Интерпретация поведения кривых U_{oc} (Sn/In) не до конца однозначна. Как известно, фотонапряжение структур ИТО/(nn^+)-Cz-Si зависит, в том числе, от высоты барьера, следовательно, от работы выхода ИТО, а также от величины положительного встроенного заряда, локализованного в нестехиометричном слое SiO_x, который неизбежно образуется на границе раздела ИТО/Si при осаждении методом спрей-пиролиза [32]. Поэтому более правильная структура гетероперехода выглядит как ИТО/SiO_x/(nn^+)-Cz-Si.

Из сделанного выше вывода относительно уменьшения работы выхода ИТО с ростом Sn/In в растворе следует, что одновременно должно снижаться фотонапряжение. Подобная тенденция к уменьшению U_{oc} проявляется на рис. 5, но только на участке Sn/In ≤ 4 ат%, а при Sn/In = 4–12 ат% U_{oc} растет. Возможно, при увеличении концентрации Sn в пленке проявляет себя реакция $\text{SnO}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Sn}$, которая, как было показано, происходит на границах ИТО/SiO_x/Si, а также SnO₂/SiO_x/Si [40,41], приводит к появлению атомов олова, не связанных с кислородом, и к утолщению слоя SiO_x. Поскольку высвобождаемый из решетки ИТО атом кислорода встраивается в слой SiO_x, стехиометрия этого слоя увеличивается, встроенный в него положительный заряд уменьшается, что способствует увеличению барьера в гетероструктуре ИТО/SiO_x/Si и соответственно U_{oc} .

Поскольку деградация в результате старения одинакова для всех образцов, то скорее всего она вызвана изменением свойств того же слоя SiO_x, а именно увеличением встроенного положительного заряда за счет диффузии кислорода из SiO_x. Заметим, что диффузия кислорода из воздуха по границам зерен и его адсорбция на границах приводит, напротив, к увеличению работы выхода ИТО [42], что должно было бы проявиться в увеличении U_{oc} . Однако этот механизм, по-видимому, играет второстепенную роль.

Таким образом, анализ кривых $R_s(\text{Sn/In})$ показывает, что наиболее стабильные пленки ИТО и при этом с минимальным слоевым сопротивлением получают при концентрации олова относительно индия в растворе 2–3 ат%, причем как на кремнии, так и на стекле. Однако именно эти пленки генерируют наименьшее U_{oc} в структуре ИТО/SiO_x/(nn^+)-Cz-Si, которое еще и деградирует при хранении на воздухе.

4. Заключение

Установлено, что при синтезе пленок ИТО толщиной ~ 100 нм методом ругосол в аргоне при температуре 380°C с увеличением отношения атомных концентраций Sn/In в пленкообразующем растворе концентрация Sn в пленке растет, однако величины Sn/(In + Sn) = (42 ± 0.4) ат% и O/(In + Sn) = (1.38 ± 0.02) ат% постоянны, свидетельствуя о том, что атомы Sn замещают атомы In.

Минимальные значения всех параметров пленок ИТО — эффективного поглощения A_{eff} (1.6–2.1%) слоевого сопротивления пленки на кремнии (45–55 Ом/□), а также на стекле (165–175 Ом/□) — достигаются при одной и той же концентрации олова относительно индия в пленкообразующем растворе 2–3 ат%. Именно эти пленки сохранили свои параметры через 8 месяцев хранения на воздухе, R_s остальных пленок выросло: на кремнии до 2 раз, на стекле до 14 раз.

Однако эти оптимальные с точки зрения оптических и резистивных потерь пленки ИТО генерируют наименьшее U_{oc} в структуре ИТО/SiO_x/(nn^+)-Cz-Si, которое еще

и деградирует при хранении на воздухе. Решение этой проблемы требует дальнейшей оптимизации условий осаждения пленок ИТО.

Работа выполнена при поддержке ведущей научной школы НШ-3322.2010.2 и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-08-01171, 11-08-01301).

Список литературы

- [1] Г.Г. Унтила, М.Б. Закс. Теплоэнергетика, **11**, 47 (2011). [Thermal Engin. **58**, 932 (2011)].
- [2] T. Kinoshita, D. Fujishima, A. Yano, A. Ogane, S. Tohoda, K. Matsuyama, Y. Nakamura, N. Tokuoaka, H. Kanno, H. Sakata, M. Taguchi, E. Maruyama. *Proc. 26th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Hamburg, 2011) p. 871.
- [3] D.L. Batzner, H. Windgassen, L. Janssen, M. Scherff, A.G. Ulyashin, T.M. Pletzer, H. Kurz. *Proc. 23rd Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Valencia, 2008) p. 1514.
- [4] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха. ФТП, **39**, 1393 (2005). [Semiconductors, **39**, 1346 (2005)].
- [5] T. Kost, G. Untila, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, M. Shvarts. *Proc. 25th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Valencia, 2010) p. 2588.
- [6] G. Untila, T. Kost, A. Chebotarva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, M. Shvarts. *Proc. 26th Eur. Photovolt. Solar Energy Conf.* (Hamburg, 2011) p. 629.
- [7] G. Rupprecht. *Z. Phys.*, **139**, 504 (1954).
- [8] T. Minami. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S35 (2005)
- [9] T. Minami, T. Miyata. *Thin Sol. Films*, **517**, 1474 (2008).
- [10] G. Haacke. *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
- [11] R.G. Gordon. *MRS Bull.*, **25**, 52 (2000).
- [12] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, V. Ganesan, C.H. Bhosale. *J. Alloys Comp.*, **464**, 387 (2008).
- [13] Z. Kana, E. Centurioni, D. Iencinella, C. Summonte. *Thin Sol. Films*, **500**, 203 (2006).
- [14] P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol, O.M. Staffsud. *Thin Sol. Films*, **72**, 453 (1980).
- [15] I.A. Rauf. *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1902 (1993).
- [16] Y. Shigesato, D.C. Paine. *Appl. Phys. Lett.*, **62**, 1268 (1993).
- [17] S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A.K. Batabyal, A.K. Barua. *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).
- [18] Y. Sawada, C. Kobayashi, S. Sekia, H. Funakubo. *Thin Sol. Films*, **409**, 46 (2002).
- [19] H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, H. Hosono. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2740 (2000).
- [20] Д.А. Зуев, А.А. Лотин, О.А. Новодворский, Ф.В. Лебедев, О.Д. Храмова, И.А. Петухов, Ф.Н. Путилин, А.Н. Шатохин, М.Н. Румянцева, А.М. Гаськов. ФТП, **46**, 425 (2012).
- [21] K. Maki, N. Komiya, A. Suzuki. *Thin Sol. Films*, **445**, 224 (2003).
- [22] M.J. Alam, D.C. Cameron. *Thin Sol. Films*, **420–421**, 76 (2002).
- [23] J.C. Manificier, J.P. Fillard, J.M. Bind. *Thin Sol. Films*, **77**, 67 (1981).
- [24] G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde. *Thin Sol. Films*, **77**, 81 (1981).
- [25] 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)].

- [26] А. Фаренбрух, Р. Бьюб. *Солнечные элементы: Теория и эксперимент* (М., Энергоатомиздат, 1987) с. 171. [Пер. с англ.: A.L. Farenbruch, R.H. Bube. *Fundamentals of solar cells. Photovoltaic solar energy conversion* (N.Y., Academic Press, 1983)].
- [27] D.A. Zuev, O.A. Novodvorsky, E.V. Khaydukov, O.D. Khramova, A.A. Lotin, L.S. Parshina, V.V. Rocheva, V.Y. Panchenko, V.V. Dvorkin, A.Y. Poroykov, G.G. Untila, A.B. Chebotareva, T.N. Kost, M.A. Timofeyev. *Appl. Phys. B*, **105**, 545 (2011).
- [28] L.A. Dobrzanski, A. Drygala, P. Panek, M. Lipinski, P. Zieba. *Archives of Mater. Sci. Engin.*, **38**, 5 (2009).
- [29] A. Chebotareva, G. Untila, T. Kost, S. Jorgensen, A.G. Ulyashin. *Thin Sol. Films*, **515**, 8505 (2007).
- [30] E. Benamar, M. Rami, C. Massaoudi, D. Sayah, A. Ennaoui. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **56**, 125 (1999).
- [31] J.C. Manificier, L. Szepessy. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 459 (1977).
- [32] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **69**, 1736 (1991).
- [33] Н.В. Суйковская. *Химические методы получения тонких прозрачных пленок* (Л., Химия, 1971) с. 70.
- [34] Т. Мосс, Г. Баррелл, Б. Эллис. *Полупроводниковая оптоэлектроника* (М., Мир, 1976) с. 90. [Пер. с англ.: T.S. Moss, G.J. Burrell, B. Ellis. *Semiconductor Opto-Electronics* (Butterworth & Co. Ltd, 1973)].
- [35] R.B. Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi. *J. Appl. Phys.*, **83**, 2631 (1998).
- [36] N. Yamada, Y. Shigesato, I. Yasui, H. Li, Y. Ujihira, K. Nomura. *Hyperfine Interactions*, **112**, 213 (1998).
- [37] T. Ishida, H. Kouno, H. Kobayashi, Y. Nakato. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1357 (1994).
- [38] Y.-N. Kim, S.-M. Jeong, M.-S. Jeon, H.-G. Shin, J.-K. Song, H.-S. Le. *J. Electroceram.*, **17**, 955 (2006).
- [39] M. Quaass, H. Steffen, R. Hippler, H. Wulff. *Thin Sol. Films*, **420–421**, 306 (2002).
- [40] H.P. Maruska, A.K. Ghosh, D.J. Eustace, T. Feng. *J. Appl. Phys.*, **54**, 2489 (1983).
- [41] S.M. Goodnick, J.F. Wager, C.W. Wilmsen. *J. Appl. Phys.*, **51**, 527 (1980).
- [42] W. Song, S.K. So, L. Cao. *Appl. Phys. A*, **72**, 361 (2001).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of tin concentration on the composition, optical and electrical properties of ITO films, deposited on silicon and glass by ultrasonic spray pyrolysis

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

*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics,
Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia*

Abstract To optimize the properties of ITO films for silicon solar cells, 100 nm thin films were deposited by ultrasonic spray pyrolysis method in the argon atmosphere at the temperature 380°C on (*nn*⁺)-Cz-Si and glass substrates with varying Sn to In concentration ratio in the film-forming solution in the range Sn/In = 0–12 at%. The films deposited using solution with Sn/In = 2–3 at% (Sn/(In + Sn) = 5.2–5.3 at% in the film) showed the optimal parameters: the effective absorbance of the ITO films on glass, weighted on solar spectrum in the range 300–1100 nm, came to 1.6–2.1%, sheet resistance was $R_s = 45–55 \Omega/\square$ for the films on silicon and 165–175 Ω/\square for the films on glass. After 8 months of air storage R_s of the optimal films appeared to be stable, while R_s of the other films increased up to 2 times for the films on silicon and up to 14 times for the films on glass.