

## ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ СЛОИ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ *n*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ ДЛЯ ТАНДЕМНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

К. Бенекинг,<sup>1</sup> Г. Вагнер,<sup>1</sup> М. Кольтер, Е. В. Куприянов, Д. А. Павлов, А. Ф. Хохлов

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, 603600, Нижний Новгород, Россия

<sup>1</sup> Forschungszentrum Jülich GmbH, ISI, Postf. 1913, D-5170 Jülich, FRG  
(Получена 26 апреля 1993 г. Принята к печати 9 июня 1993 г.)

Высокопроводящие слои микрокристаллического кремния *n*-типа проводимости получены методом высокочастотного (13.6 МГц) разряда в плазме в многокамерной системе для производства солнечных элементов. Путем вариации содержания в газовой фазе водорода ( $H_2/SiH_4$ ) и фосфина ( $PH_3/SiH_4$ ), общего давления и мощности разряда найдены условия, при которых слои обладают максимальной проводимостью ( $\sim 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Полученные слои обладают сложной субструктурой: кристаллиты размером около 10 нм, объединенные в сферические кластеры размером порядка 100 нм. Присутствия аморфной фазы при этом практически не обнаружено.

Замена аморфного *n*-слоя на микрокристаллический в *n-p*-переходе приводит к сильному снижению контактного сопротивления. Применение таких переходов в тандемных солнечных *p-i-n-p-i-n*-элементах позволяет повышать их КПД за счет увеличения фототока и фактора заполнения вольт-амперной характеристики.

### Введение

Возможность применения высокопроводящего, легированного фосфором микрокристаллического кремния (мк-Si) в качестве прозрачного контактного слоя для солнечных элементов, показанная впервые в работе [1], стимулировала дальнейшие исследования свойств и совершенствование технологии этого материала. Исследования влияния содержания водорода в газовой смеси с силаном на процессы формирования кристаллитов [2, 3] привели к заключению, что фундаментальным, способствующим их росту условием, является увеличение количества водородных радикалов в высокочастотной плазме, которые снижают скорость осаждения. Увеличение процентного содержания кристаллической фазы в материале может быть достигнуто и путем увеличения температуры роста [4], что также ведет к снижению скорости осаждения, но не во всех случаях приемлемо в технологическом процессе производства солнечных элементов.

В данной работе проведено исследование влияния соотношения водорода и силана ( $H_2/SiH_4$ ), фосфина и силана ( $PH_3/SiH_4$ ), общего давления и мощности ВЧ разряда на проводимость слоев микрокристаллического кремния с целью выбора оптимальных, технологически совместимых условий осаждения. Проведены также структурные исследования полученного материала.

## Методика эксперимента

Обработка технологии получения слоев мк-Si проводилась в коммерческой трехкамерной установке PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) производства Glasstech Solar Inc., США (более распространенное название метода PECVD — метод разложения газовой смеси в тлеющем разряде). Незначительная модификация системы подачи газов в камере получения *n*-слоев позволила достигать высокого процентного содержания водорода в газовой смеси. Конфигурация ВЧ электродов: плоский конденсатор, диаметр пластин 135 мм, зазор 2 см. Для измерения объемной проводимости на подложки из стекла (Corning 7059 glass) осаждались сначала слои мк-Si толщиной 300÷500 нм, затем напылялись Ag-контакты. Структурные исследования проводились на электронном микроскопе М-200 и регистрирующем электронографе ЭР-102. Для этого вида исследований использовались подложки монокристаллического кремния и NaCl. После осаждения образцы специальным образом препарировались с целью исследования «на просвет». Были получены также снимки угольных реплик поверхностного рельефа пленок. При изготовлении структур солнечных элементов на стеклянную подложку площадью 10×10 см в качестве оптически прозрачного контакта TCO предварительно напылялся сплошной слой SnO<sub>2</sub>:F (transparent conductive oxide TCO) и узкие полосы Ag-контактов. Затем в трехкамерной установке последовательно наращивались две *p-i-n*-структуры. На заключительном этапе снова напылялись Ag-контакты. Таким образом, вся структура представляла собой последовательность: стекло — TCO — (*p*<sub>1</sub>—*i*<sub>1</sub>—*n*<sub>1</sub>) — (*p*<sub>2</sub>—*i*<sub>2</sub>—*n*<sub>2</sub>) — Ag. При этом *n*-слой в одном случае был выращен при обычных режимах получения *a*-Si, в другом — при режимах получения мк-Si. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур снимались на стимуляторе солнечного света АМ 1.5 (100 мВт/см<sup>2</sup>). С целью изучения сопротивления внутреннего *n*<sub>1</sub>—*p*<sub>2</sub>-контакта в *p-i-n-p-i-n*-структурах проводились измерения темновых ВАХ отдельно выращенных структур стекло—TCO—*n*<sub>1</sub>—*p*<sub>2</sub>—Ag.

## Результаты и обсуждение

На начальном этапе была проведена серия экспериментов с целью изучения зависимости проводимости слоев мк-Si от соотношения водорода и силана в газовой смеси (H<sub>2</sub>/SiH<sub>4</sub>), степени легирования (PH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>), общего давления и мощности ВЧ разряда. При этом температура роста была фиксированной

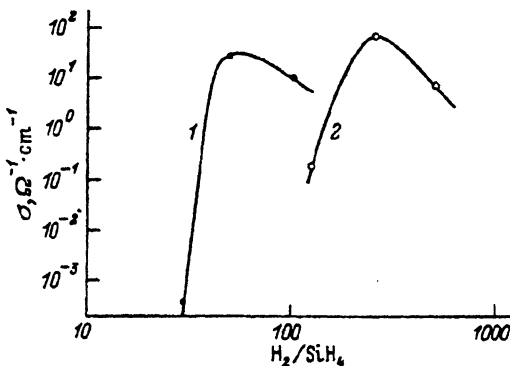


Рис. 1. Зависимость проводимости  $\sigma$  слоев мк-Si от содержания водорода в газовой фазе при значениях общего давления, мТор: 1 — 500, 2 — 1500. Отношение PH<sub>3</sub>/SiH<sub>4</sub>, оптимизированное при каждом давлении: 1 — 0.015, 2 — 0.05. Мощность разряда 25 Вт, температура подложки 210 °С.

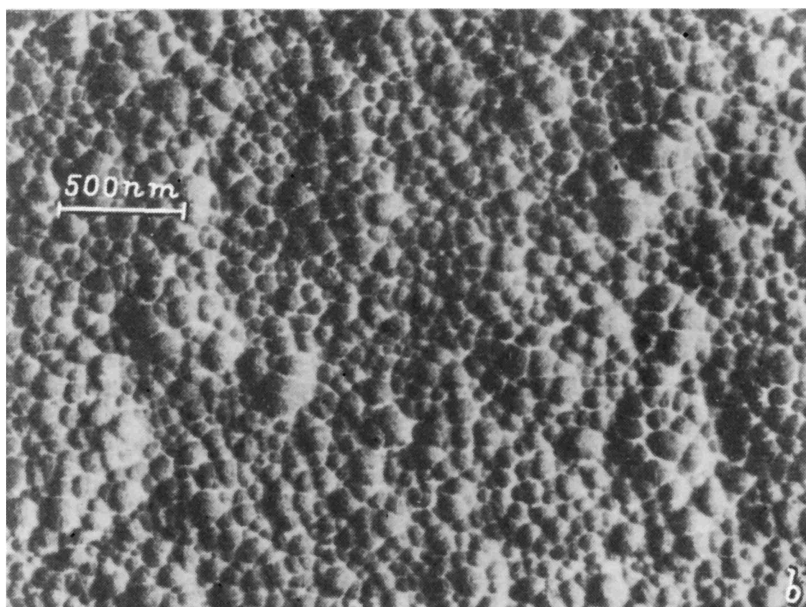
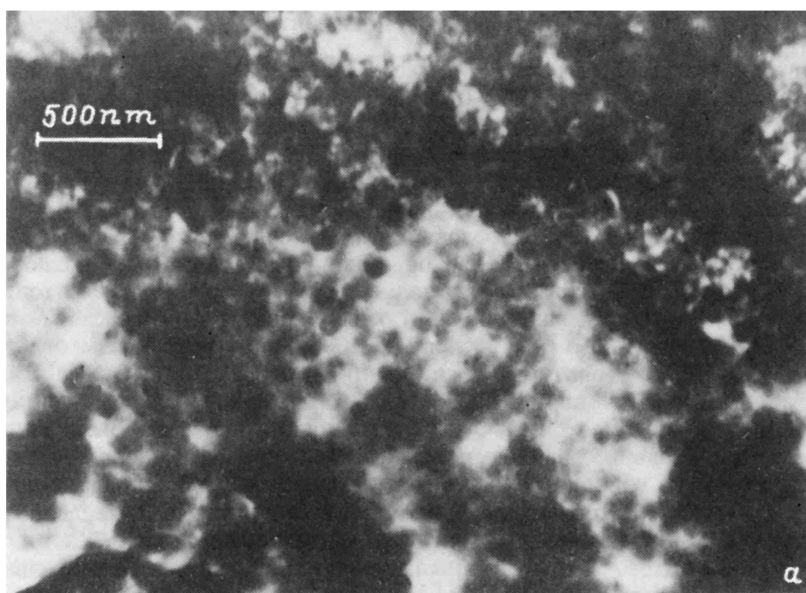
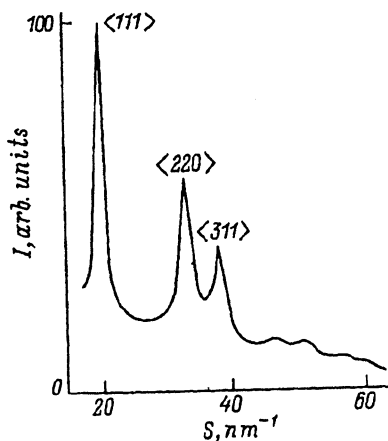


Рис. 2. Пленка мк-Si, выращенная на монокристаллическом кремнии: *a* — микрофотография образца, полученная методом на просвет; *b* — микрофотография угольной реплики, снятой с поверхности пленки.

$T_s = 210$  °C. Результаты этих исследований сводятся к следующему. Оптимальное количество водорода зависит от общего давления (рис. 1). То же самое справедливо и в отношении степени легирования, для  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$  были определены оптимальные значения — 0.015 при общем давлении 500 мТор и 0.05 или больше при 1500 мТор (мы были ограничены источником, содержащим 5%  $\text{PH}_3$  в  $\text{SiH}_4$ ). Было также установлено, что для каждой конкретной газовой

Рис. 3. Угловая зависимость интенсивности рассеянных электронов, снятая от пленки мк-Si «на просвет» с применением фильтрации некогерентного фона.



смеси существуют оптимальные значения общего давления и мощности ВЧ разряда. Слои мк-Si с максимальным значением проводимости  $\sigma = 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  были получены при следующих режимах: давление 1500 мТор, мощность ВЧ разряда 25 Вт,  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.05$ ,  $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 250$ . Насколько нам известно, это наибольшее значение проводимости из когда-либо приводившихся для пленок, полученных при частоте 13.6 МГц методом PECUD. (Для сравнения: максимальное значение проводимости пленок *a*-Si *n*-типа проводимости лежит вблизи  $0.1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

На рис. 2, а представлен полученный в электронном микроскопе снимок пленки, выращенной при оптимальных режимах на монокристаллической кремниевой подложке. Подложка затем уточнялась с обратной стороны с целью изучения структуры пленки методом на просвет. Здесь же (рис. 2, б) приводится снимок угольной реплики, снятой с поверхности этой пленки. Оба снимка позволяют характеризовать структуру пленки как скопление кластеров (глобул), напоминающее по внешнему виду мыльную пену. Форма этих кластеров близка к сферической. Размер несколько колеблется около 100 нм. Расположение кластеров друг относительно друга достаточно плотное. Толщина прослоек между ними мала и не поддается оценке. Присутствие аморфной фазы не обнаружено. На электронограмме пленки, выращенной на кристалле NaCl, удается обнаружить до 7 дифракционных колец, что также свидетельствует о практическом отсутствии аморфной фазы. Угловая зависимость интенсивности рассеянных электронов  $I$  в виде  $I(S)$ , где  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ,  $\theta$  — угол рассеяния электронов, а  $\lambda$  — длина волны излучения представлена на рис. 3. В таблице представлены результаты аппроксимации

Результаты аппроксимации угловой зависимости интенсивности рассеянных электронов выражением (1)

$i$	0	1	2	3
$hkl$	Фон	111	220	311
$A_i$ , отн. ед.	25.2	80.0	42.0	25.4
$S_i$ , $\text{нм}^{-1}$	0	20.0	32.7	38.4
$\Delta S_i$ , $\text{нм}^{-1}$	85.9	1.60	2.05	2.19

$$I(S) = \sum A_i / [1 + 4(\sqrt{2} - 1)(S - S_i)^2 / \Delta S_i^2]^2, \quad i = 0 \div 4, \quad (1)$$

где  $A_i$  — интенсивность  $i$ -й линии, а  $S_i$  и  $\Delta S_i$  — значения, определяющие ее положение и ширину на уровне  $A_i/2$ . В силу малости углов при электронной дифракции:  $\cos \theta = 1$ ,  $\text{tg } \theta = \sin \theta = \theta$ ,  $S = 4\pi \sin \theta / \lambda = 4\pi\theta / \lambda$ ,  $\Delta S = 4\pi\beta / \lambda$ , где  $\beta$  — угловое уширение линии. Определив  $\beta$ , можно по формуле Шеррера рассчитать усредненный размер кристаллитов [5]



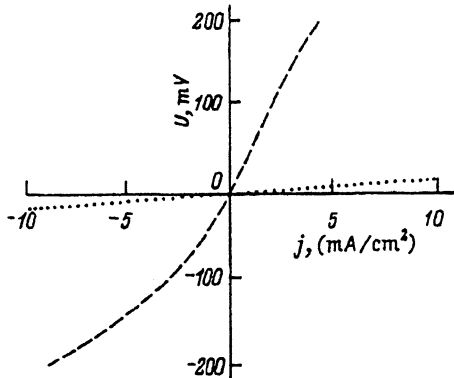


Рис. 4. ВАХ структур стекло-TCO ( $n-p$ )-Ag с аморфным (1) и микрокристаллическим (2)  $n$ -слоем.

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta = 4\pi K/\Delta S, \quad (2)$$

где  $K$  — константа Шеррера. Если предположить, что кристалл, обладающий кубической структурой, разбит на кристаллиты, имеющие форму куба, сориентированные ребрами вдоль кристаллографических осей, то [5]

$$K = 6 |h|l^3 / \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} (6h^2 - 2|hkl| + |kl| - 2|lh|). \quad (3)$$

Если теперь посчитать  $D$  по формуле (2), подставляя в нее значения  $\Delta S$ , найденные для  $\langle hkl \rangle = \langle 111 \rangle$ ,  $\langle 220 \rangle$  и  $\langle 311 \rangle$ , то получатся соответственно три величины: 9.1, 6.5 и 6.5 нм. Их расхождение принято обычно объяснять дополнительным уширением линий, вызванным микроискажениями внутри кристаллитов [6]. Поэтому корректней называть  $D$  эффективным размером области когерентного рассеяния.

Несмотря на грубость приведенных оценок, они все же позволяют сделать вывод о том, что структурные образования размером порядка 100 нм (рис. 2) в свою очередь также разбиты на более мелкие кристаллиты размером порядка

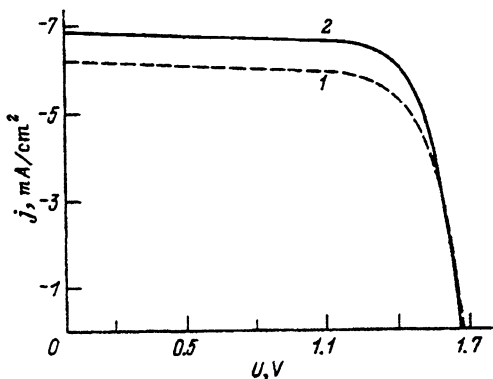


Рис. 5. ВАХ структур стекло-TCO — ( $p_1-i_1-n_1$ )-( $p_2-i_2-n_2$ )-Ag и аморфным (1) и микрокристаллическим (2)  $n_1$ -слоем при освещении от источника AM1.5 (100 мВт/см²). Параметры 1 и 2 соответственно:  $U_{\text{хх}} = 1.67$  и 1.65 В,  $j_{\text{кз}} = 6.17$  и 6.85 мА/см²,  $FF = 71.9$  и 74.1%,  $\eta = 7.40$  и 8.38%.

10 нм. Отметим, что очень похожие результаты были получены в работе [7], где также речь идет о кластерной организации кристаллов.

Учитывая структурные особенности слоев мк-Si, можно предположить, что при толщинах менее 100 нм их свойства будут отличаться от объемных (что характерно и для аморфного кремния). С целью определения проводимости в реальных условиях мы проводили также ее измерения на пленках мк-Si толщиной 15 нм на изолирующем подслое  $a\text{-Si:H}$ . В этом случае проводимость снижается до  $10 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Нами также определялось контактное сопротивление  $n$ - $p$ -перехода для структур стекло-TCO-( $n$ - $p$ )-Ag. На рис. 4 представлены вольт-амперные характеристики как структуры, у которой  $n$ - и  $p$ -слои являются амфотерными, так и структуры, у которой  $n$ -слой получен при режимах роста мк-Si. При значениях тока от  $-6$  до  $-8 \text{ mA/cm}^2$ , характерных для рабочего режима солнечных элементов типа  $p$ - $i$ - $n$ - $p$ - $i$ - $n$ -структур, падение напряжения на первой структуре меняется от  $-150$  до  $-200$  мВ, в то время как на структуре с микрокристаллическим  $n$ -слоем оно порядка  $-15$  мВ. При замене аморфного  $n$ -слоя на микрокристаллический сопротивление  $n$ - $p$ -контакта уменьшается от  $\sim 25$  до значения менее  $2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

На рис. 5 приведены ВАХ двух структур стекло-TCO-( $p_1$ - $i_1$ - $n_1$ )-( $p_2$ - $i_2$ - $n_2$ )-Ag, которые отличаются друг от друга лишь тем, что у одной из них аморфный  $n_1$ -слой заменен микрокристаллическим. Такая замена привела к увеличению фототока на  $0.7 \text{ mA/cm}^2$ . При этом несколько (на 2%) возрос также фактор заполнения  $FF$  ВАХ. В целом КПД  $\eta$  структуры с таким внутренним  $n$ - $p$ -контактом оказывается на 1% больше.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] A. Matsuda, S. Yamasaki, K. Nakagawa, H. Okushi, K. Tanaka, S. Lizima, M. Matsumura, H. Yamamoto. Japan. Appl. Phys., 19, L305 (1980).
- [2] S. Veprek, Z. Igbal, H. R. Oswald, A. P. Webb. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 14, 295 (1981).
- [3] C. C. Tsai, G. B. Anderson, R. Thompson. Mat. Res. Symp. Proc., 192, 475 (1990).
- [4] S. Veprek, F.-A. Sarott, M. Ruckschloss. Non-Cryst. Sol., 137-138, 733 (1991).
- [5] R. W. James. The optical principles of the diffraction of X-rays. London (1962).
- [6] G. K. Williamson, W. H. Hall. Acta Met. 1. 22 (1953).
- [7] G. Conte, E. Terzini, M. L. Addonizio, M. Garozzo, A. Rubino, G. Sinno, S. Loreti, P. Alessandrin. Proc. of the lith Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf. Montreux. Switzerland (1992).

Редактор Л. В. Шаронова