

07.1;07.2;07.3

Влияние условий формирования пленок $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ методом магнетронного распыления на время жизни носителей заряда в кремнии

© Д.А. Кудряшов¹, А.С. Гудовских^{1,2}, А.А. Максимова², А.И. Баранов¹, А.В. Уваров¹,
И.А. Морозов¹, А.О. Монастыренко¹

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kudryashovda@spbau.ru

Поступило в Редакцию 1 июля 2021 г.

В окончательной редакции 1 сентября 2021 г.

Принято к публикации 16 сентября 2021 г.

Показано критическое влияние скорости формирования пленок оксида индия-олова на степень деградации интерфейса $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ в процессе магнетронного распыления. Обнаружено, что при расстоянии между магнетроном и образцом 10 см происходит снижение времени жизни носителей заряда в кремнии с ~ 2 ms до $10 \mu\text{s}$, в то время как при уменьшении данного расстояния до 7 см за счет уменьшения времени осаждения в 2 раза наблюдается снижение с 1.5 ms до $450 \mu\text{s}$.

Ключевые слова: кремний, плазменное осаждение, тонкие пленки, пассивация, оксид индия-олова, солнечные элементы.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.24.51796.18945

Кремний является наиболее распространенным материалом, на основе которого изготавливают полупроводниковые приборы, в том числе солнечные элементы (СЭ). Для большинства СЭ характеристики во многом определяются рекомбинационными потерями на дефектах. Так, например, рекордное значение эффективности СЭ на основе кремния 26.6% [1] принадлежит СЭ на основе гетероструктуры $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$, где благодаря эффективной пассивации поверхности кристаллического кремния ($c\text{-Si}$) слоем $a\text{-Si:H}$ удается достичь крайне низкой скорости поверхностной рекомбинации. Следует отметить, что толщина пассивирующего слоя $a\text{-Si:H}$ должна быть как можно меньше, чтобы не вносить вклад в последовательное сопротивление, то же касается и эмиттерного слоя, где также происходит поглощение части солнечного излучения. Обычно толщина слоев $a\text{-Si:H}$ на поверхности кремния не превышает 20 nm. При этом прочность связей атомов водорода с кремнием в матрице $a\text{-Si:H}$ невысока, и последующие внешние воздействия, такие как нагрев до температуры выше 300°C , приводят к эффузии водорода из слоя $a\text{-Si:H}$, при этом растет число оборванных связей на гетерогранице, приводящих к увеличению скорости рекомбинации [2]. В качестве другого фактора, способствующего деградации гетероинтерфейса, может выступать плазменное воздействие, например, при формировании прозрачного проводящего покрытия, в частности $\text{In}_2\text{O}_3\text{—SnO}_2$ (ITO), поверх слоя $a\text{-Si:H}$. Известно, что при магнетронном распылении из оксидных мишеней подложка подвергается бомбардировке высокоэнергетическими частицами,

в первую очередь отрицательно заряженными ионами кислорода [3], что в случае кремния может приводить даже к пиннингу уровня Ферми, а также к значительному снижению времени жизни носителей заряда (НЗ) вплоть до нескольких микросекунд [4,5]. При этом в одних работах отмечается, что последующий отжиг структуры при температурах $180\text{—}200^\circ\text{C}$ приводит к восстановлению времени жизни НЗ в кремнии [4,5]. В других, напротив, приводятся данные о том, что отжиг не ведет к восстановлению значений времени жизни НЗ до исходного уровня, но, если рост ИТО происходит при температуре подложки в диапазоне $150\text{—}180^\circ\text{C}$, удается избежать резкого снижения времени жизни НЗ в кремнии [6]. Также было показано, что с уменьшением толщины слоев $a\text{-Si:H}$, осажденных на поверхность $c\text{-Si}$, увеличивается степень повреждения гетероинтерфейса и при некотором критическом значении это изменение необратимо, т.е. последующий отжиг не приводит к восстановлению времени жизни [6]. Однако исследований о влиянии таких факторов, как расстояние от магнетрона до образца, что может оказать существенное влияние на степень деградации, в работах не приводится. Поэтому цель настоящей работы — провести исследование влияния условий формирования пленок ИТО методом магнетронного распыления на время жизни НЗ в кремнии.

В качестве объекта исследований использовались подложки кремния n -типа с удельным сопротивлением $5\text{—}10 \Omega \cdot \text{cm}$ и временем жизни в объеме не менее 3 ms. После удаления с поверхности $c\text{-Si}$ естественного оксида

в растворе $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ проводилось последовательное осаждение слоев нелегированного и легированного фосфором $a\text{-Si}:\text{H}$ на тыльную и лицевую поверхности кремния методом PECVD при температуре 250°C . Подробности режимов осаждения представлены в [7]. Общая толщина осажденных слоев не превышала 20 nm.

Далее проводилось картографирование значений эффективного времени жизни НЗ в изготовленной структуре с помощью измерения времени спада сигнала фотолюминесценции [7]. В отличие от метода измерения квазистационарной фотопроводимости данный способ подходит для исследования образцов с размерами менее 4 см и дает более полную картину распределения времени жизни НЗ по поверхности образца, а также может быть применен для измерений на образцах с нанесенными прозрачными проводящими слоями.

Для исследования деградации образца на его поверхность через жесткую маску с помощью метода магнетронного осаждения проводилось осаждение слоя ИТО на установке Voc Edwards Auto 500 RF при давлении аргона 0.2 Pa. При этом варьировались мощность магнетрона, расстояние от мишени до образца и температура образца. В качестве мишени выступал 3" диск из спеченного оксида состава 90% In_2O_3 и 10% SnO_2 толщиной 5 mm, изготовленный компанией LTS Chemicals (США). Толщина выращенного оксида во всех экспериментах составляла 100 nm. После осаждения ИТО снова проводилось измерение распределения времени жизни по поверхности образца. В отдельных случаях после проведения измерений осуществлялся отжиг образцов при температуре 130°C .

На рис. 1, *a* показано распределение эффективного времени жизни НЗ по поверхности образца, измеренное непосредственно после осаждения слоев $a\text{-Si}:\text{H}$. Максимальное значение времени жизни составляет 1.9 ms, однако видна неоднородность, связанная с краевыми эффектами. Далее, закрывая маской различные участки поверхности образца, проводили осаждение слоев ИТО в различных режимах.

Известно, что для разных конструкций установок магнетронного распыления оптимальные режимы роста ИТО различаются [8]. Для данной установки был определен оптимальный режим роста при комнатной температуре [9]. Было показано, что при мощности магнетрона 50 W, давлении в камере 0.2 Pa и расстоянии от образца до магнетрона 10 cm формируется слой ИТО с оптимальными характеристиками. Однако после осаждения ИТО в данном режиме было обнаружено резкое уменьшение значений эффективного времени жизни НЗ (до $10\ \mu\text{s}$) (рис. 1, *b*, область 1). Отжиг при температуре 130°C не привел к восстановлению времени жизни.

Согласно литературным данным, нагрев подложки в процессе роста должен снижать влияние воздействия плазмы путем динамического отжига образующихся дефектов [6]. Было проведено повторное осаждение ИТО на другой участок (область 2) того же образца, но уже

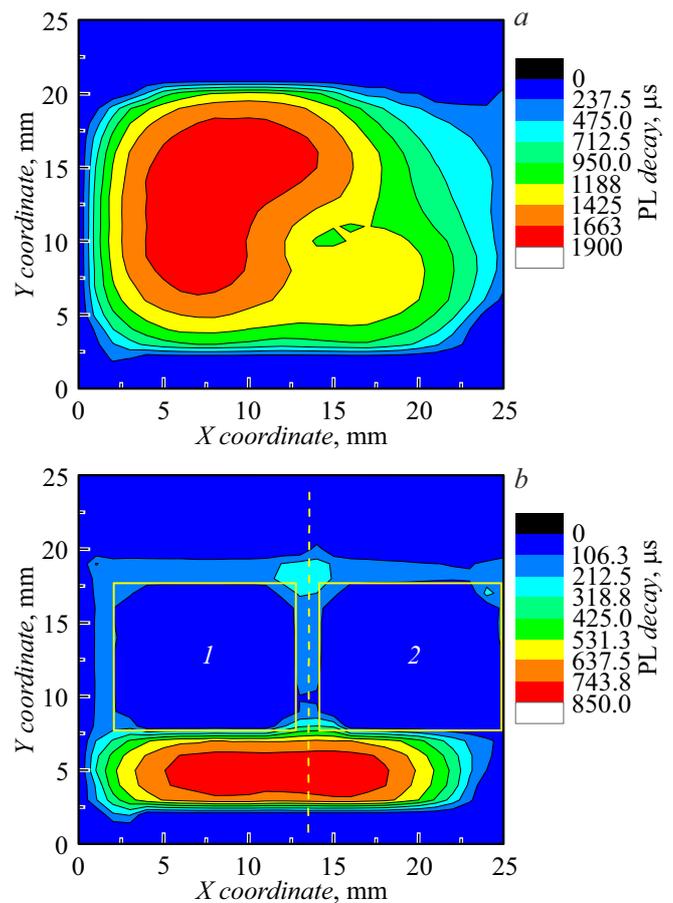


Рис. 1. Карта распределения времени жизни НЗ до (*a*) и после (*b*) осаждения ИТО при мощности 50 W и расстоянии от магнетрона до образца 10 cm (*1* — без нагрева подложки, *2* — нагрев до 130°C).

при температуре 130°C . Снова было обнаружено резкое снижение времени жизни в кремнии до $10\ \mu\text{s}$ (рис. 1, *b*).

После этого было уменьшено расстояние от магнетрона до подложкодержателя на 3 cm и снова проведено осаждение ИТО при температуре подложки 130°C . Остальные режимы остались без изменений, при этом из-за увеличения скорости роста время осаждения пленки уменьшилось в 2 раза. Из рис. 2 видно, что после осаждения ИТО произошло снижение времени жизни с 1.5 ms до $450\ \mu\text{s}$. Полученное значение существенно превосходит значения, достигнутые ранее при расстоянии от образца до магнетрона 10 cm, и является приемлемым для изготовления структур приборного качества.

Отметим также, что, несмотря на двукратное повышение скорости роста, характеристики пленки (пропускание и удельное сопротивление) не ухудшились, а напротив, улучшили свои значения: коэффициент пропускания на длине волны 480 nm возрос с 88 до 93%, а удельное сопротивление снизилось с $5.5 \cdot 10^{-4}$ до $3.5 \cdot 10^{-4}\ \Omega \cdot \text{cm}$ (при сравнении с пленкой, выращенной без нагрева подложки). Дело в том, что нагрев под-

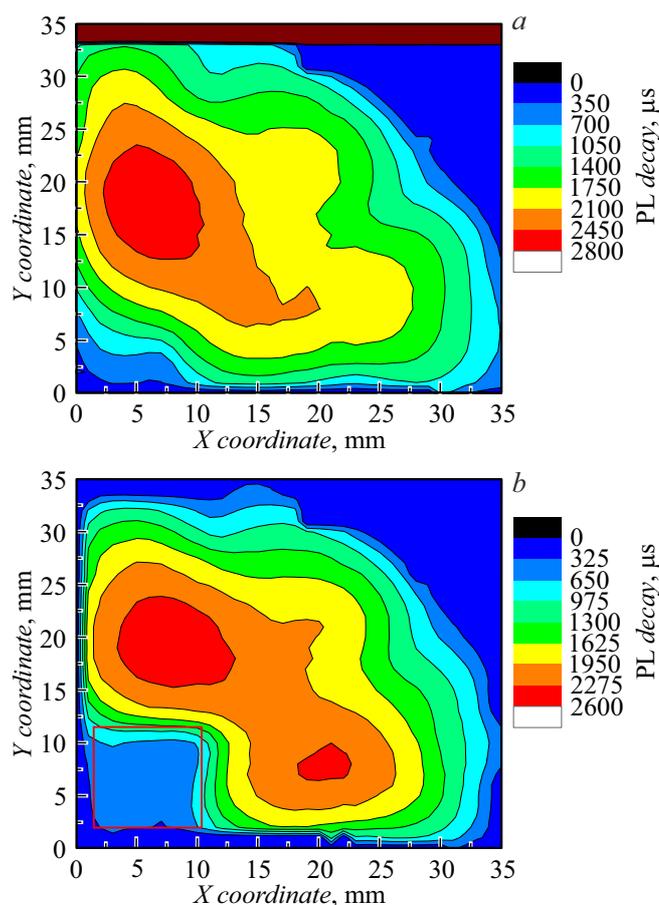


Рис. 2. Карта распределения времени жизни НЗ для образца $\alpha\text{-Si:H/c-Si}$ до (a) и после (b) осаждения ИТО при расстоянии от магнетрона до подложкодержателя 7 см.

ложки приводит к росту оксида с более упорядоченной структурой (выше пропускание, но и больше удельное сопротивление), и чтобы восполнить требуемое для формирования наилучшей проводимости число дефектов в пленке, требуется увеличить скорость роста.

С одной стороны, уменьшение расстояния от магнетрона до образца должно приводить к большому повреждению поверхности образца из-за слабого затухания кинетической энергии частиц плазмы на малом расстоянии от области ее генерации. С другой стороны, скорость роста оксида заметно возрастает при таком расположении и за более короткий период времени происходит полное покрытие поверхности образца слоем ИТО, который является своеобразной защитной маской от последующего плазменного воздействия. С учетом данного обстоятельства дальнейшее снижение мощности магнетрона может привести к более сильному повреждению поверхности образца из-за большего времени воздействия плазмы на незащищенные участки. Таким образом, было показано, что скорость формирования пленок ИТО является важным параметром, значитель-

но влияющим на степень деградации гетероинтерфейса $\alpha\text{-Si:H/c-Si}$.

Финансирование работы

Представленные в работе исследования осуществлены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 0791-2020-0004.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Nature Energy*, **2**, 17032 (2017). DOI: 10.1038/nenergy.2017.32
- [2] S. Jafari, J. Steffens, M. Wendt, B. Terheiden, S. Meyer, D. Lausch, *Phys. Status Solidi B*, **257**, 2000097 (2020). DOI: 10.1002/pssb.202000097
- [3] K. Ellmer, T. Welzel, *J. Mater. Res.*, **27**, 765 (2012). DOI: 10.1557/jmr.2011.428
- [4] A. Morales-Vilches, C. Voz, M. Colina, G. López, I. Martín, P. Ortega, A. Orpella, R. Alcobilla, *Energy Procedia*, **44**, 3 (2014). DOI: 10.1016/j.egypro.2013.12.002
- [5] B. Demaurex, S. De Wolf, A. Descoedres, Z.-Ch. Holman, C. Ballif, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 171604 (2012). DOI: 10.1063/1.4764529
- [6] B.-M. Meiners, D. Borchert, S. Hohage, S. Holinski, P. Schafer, *Phys. Status Solidi A*, **212**, 1817 (2015). DOI: 10.1002/pssa.201431923
- [7] D. Kudryashov, A. Gudovskikh, A. Baranov, I. Morozov, A. Monastyrenko, *Phys. Status Solidi A*, **217**, 1900534 (2020). DOI: 10.1002/pssa.201900534
- [8] Д.А. Кудряшов, А.А. Максимова, Е.А. Вячеславова, А.В. Уваров, И.А. Морозов, А.И. Баранов, А.О. Монастыренко, А.С. Гудовских, *ФТП*, **55** (4), 360 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.04.50741.9561 [D.A. Kudryashov, A.A. Maksimova, E.A. Vyacheslavova, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, A.O. Monastyrenko, A.S. Gudovskikh, *Semiconductors*, **55** (4), 475 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621040072].
- [9] D. Kudryashov, A. Gudovskikh, K. Zelentsov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **461**, 012021 (2013). DOI: 10.1088/1742-6596/461/1/012021