

# Влияние условий осаждения и отжига пленок легированного фтором оксида индия (IFO) на фотоэлектрические свойства гетероперехода IFO/*p*-Si

© Г.Г. Унтила<sup>¶</sup>, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс\*, А.М. Ситников\*, О.И. Солодуха\*

Научно-исследовательский институт им. Скобелевца Московского государственного университета им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

\* Научно-производственная фирма „Кварк“, 350000 Краснодар, Россия

(Получена 13 августа 2007 г. Принята к печати 21 августа 2007 г.)

Пленки  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$  (IFO) наносили на кристаллический кремний и стекло методом *pyrosol*. Исследовано влияние температуры и кислорода в процессе нанесения, а также последующих отжигов в различных средах на фотоэлектрические свойства структуры IFO/Si. Обнаружено, что IFO формирует выпрямляющий контакт к *p*-Si, позволяет получить высокое фотонапряжение  $U_p = 586$  мВ и внутренний квантовый выход более 97% для структуры IFO/(*pp*<sup>+</sup>)Si, обладает низким (0.3–0.4 мОм·см) удельным сопротивлением. Увеличению  $U_p$  способствует повышение температуры осаждения IFO, низкое содержание кислорода в газе-носителе и отжиг в аргоне с парами метанола. Сделан вывод о сильном влиянии кислорода на поверхность зерен IFO, а также переходного слоя на фотоэлектрические свойства структуры IFO/(*pp*<sup>+</sup>)Si.

PACS: 84.60.Jt, 73.40.Ty, 73.61.-g, 78.66.-w, 85.30.De, 85.30.Hi

## 1. Введение

Тот факт, что в базовом солнечном элементе (СЭ) полупроводниковой фотоэнергетики, а именно в СЭ из кристаллического кремния, составляющем более 90% мирового производства, со структурой (*n*<sup>+</sup>*pp*<sup>+</sup>)*c*-Si [1], используют антиотражающие пленки из диэлектриков, а не из прозрачных проводящих оксидов (Transparent Conducting Oxides — TCOs), обусловлен, по-видимому, двумя причинами.

Первая причина скорее техническая — это проблема несовместимости TCO с доминирующим в производстве методом трафаретной печати (*screen printing*) для изготовления контактов, требующим высокотемпературного отжига (~800°C), при котором пленки TCO деградируют [2]. Впрочем, эта проблема была решена фирмой Sanyo, разработавшей высокоэффективный СЭ на базе НИТ-структуры [3] с пленкой  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (Indium Tin Oxide — (ITO)).

Вторая причина связана с подходом к выбору пленки TCO. Дело в том, что для этой цели по аналогии с другими устройствами пытались применить оксид индия, легированный оловом ITO [2,4], для которого достигнуто наилучшее сочетание прозрачности и электропроводности [5], что и обусловило его доминирование в других областях [6]. Однако в структуре TCO/(*n*<sup>+</sup>*pp*<sup>+</sup>)*c*-Si пленка TCO должна удовлетворять более широкому перечню требований, чем, например, при использовании в дисплеях. В этом случае помимо высокой прозрачности и электропроводности она должна обладать еще минимум тремя свойствами

а) низким контактным сопротивлением к *n*-Si-эмиттеру,

б) пассивировать поверхность кремния и, наконец, в) формировать сильно выпрямляющий контакт к *p*-Si-базе.

Анализ литературы показал, что эти свойства мало изучены (работа [7] — редкое исключение), а требование в), по-видимому, не учитывается: например, ITO используют в НИТ-структуре на основе кремния как *n*- [3], так и *p*-типа [8]. На самом деле последнее требование имеет исключительную важность, поскольку достоинство TCO — высокая слоевая проводимость — повышает вероятность шунтирования эмиттера через дырки (*pinholes*) [9], возникающие в реальном производстве. Для высокоэффективного мелкого эмиттера риск шунтирования увеличивается многократно [10]. Именно для преодоления этой проблемы TCO должен дезактивировать микрошунты посредством сильно выпрямляющего контакта к базе.

Литературные данные, а также результаты наших экспериментов [10–12] показывают, что ITO не удовлетворяет требованию в), поскольку высококачественные пленки ITO формируют выпрямляющий контакт к *n*-Si и соответственно омический к *p*-Si. Причем на базе гетероперехода ITO/*n*-Si даже созданы СЭ с эффективностью, например, 16.2% — методом спрей пиролиза (*spray pyrolysis*) [13], 9.85% — электронно-лучевым напылением [14], 8.5% — химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [15]. Нами получено значение 14.4% методом пиролиза аэрозоли (*pyrosol*) [12]. Следовательно, скорее всего отрицательный результат попыток получить высокоэффективный СЭ типа TCO/(*n*<sup>+</sup>*pp*<sup>+</sup>)Si был предопределен именно по причине выбора ITO. Таким образом, целенаправленный поиск пленки TCO, которая будет удовлетворять всем перечисленным выше требованиям, актуален для фотоэнергетики.

<sup>¶</sup> E-mail: GUntila@mics.msu.su

В качестве кандидата на роль прозрачного электрода к  $n^+$ -Si-эмиттеру нами предложена пленка легированного фтором оксида индия  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$  (Indium Fluorine Oxide — IFO). Ранее мы показали [16], что использование на  $n^+$ -Si-поверхности пленки IFO вместо ITO улучшает параметры СЭ. Были получены двусторонние СЭ (конструкция Laminated Grid Cell — LGCell) с лицевой эффективностью более 17% и тыльной — более 14% из кремния, выращенного по методу Чохральского (Cz-Si) как  $n$ -, так и  $p$ -типа [17]. Основное различие IFO и ITO, как показали дальнейшие исследования [12], состоит именно в том, что IFO в противоположность ITO формирует выпрямляющий контакт к  $p$ -Si и омический контакт к  $n$ -Si.

На основании этих результатов был сделан вывод о том, что способность пленки TCO формировать сильно выпрямляющий контакт к  $p$ -Si является необходимым условием, определяющим возможность его применения в качестве электрода к  $n^+$ -Si-эмиттеру. Поэтому и в данной работе для отработки требуемых свойств IFO мы используем в качестве модельной структуры гетеропереходы IFO/ $p$ -Si.

В данной работе исследовано влияние температуры осаждения пленок IFO методом ругосол, состава газаносителя и последующих отжигов на напряжение холостого хода структур IFO/( $pp^+$ )Si и IFO/( $nn^+$ )Si, а также на слоевое сопротивление и оптические свойства пленки IFO. Для сравнения также проводили эксперименты с пленками ITO и нелегированного оксида индия (InO). Отметим, что пленки IFO изучены крайне мало, причем мы не нашли работ, в которых IFO осаждали бы на кремний.

## 2. Методика эксперимента

Пленки TCO осаждали на стекло, а также на структуры ( $pp^+$ )Cz-Si и ( $nn^+$ )Cz-Si, полученные диффузией бора и фосфора из нанесенных стекол; ( $p$ )Si- и ( $n$ )Si-поверхности структур были текстурированы.

Структуры TCO/( $pp^+$ )Si и TCO/( $nn^+$ )Si получали нанесением пленок TCO методом ругосол — пиролизом аэрозоли пленкообразующего раствора, полученной ультразвуковым способом [18,19]. Перед нанесением TCO структуры обрабатывали 30 с в 5%-м растворе HF. Температуру осаждения пленок  $T_d$  варьировали в диапазоне  $\sim 370$ – $500^\circ\text{C}$ . Пленки InO осаждали из раствора  $0.2\text{ M InCl}_3 + 3\text{ M H}_2\text{O}$  в метаноле, для получения ITO в раствор добавляли  $0.012\text{ M SnCl}_4$ , а IFO получали из раствора  $0.2\text{ M InCl}_3 + 0.05\text{ M NH}_4\text{F}$  в метаноле (M — молярная концентрация). Пленки имели голубой цвет, что соответствует толщине  $\sim 80$ – $100\text{ нм}$ . Толщину пленки проверяли по разнице веса кремниевой пластины до и после нанесения TCO. СЭ изготавливали по технологии LGCell [17].

Для измерения внешнего квантового выхода и спектров пропускания использовали осветитель ЛОС-2 с

**Таблица 1.** Влияние температуры осаждения  $T_d$  пленок TCO (IFO, ITO и InO), а также концентрации кислорода в кислородно-аргоновой смеси газа-носителя на слоевое сопротивление  $R_{\text{TCO}}$  и напряжения холостого хода  $U_p$  и  $U_n$  соответственно для структур TCO/( $pp^+$ )Si и TCO/( $nn^+$ )Si

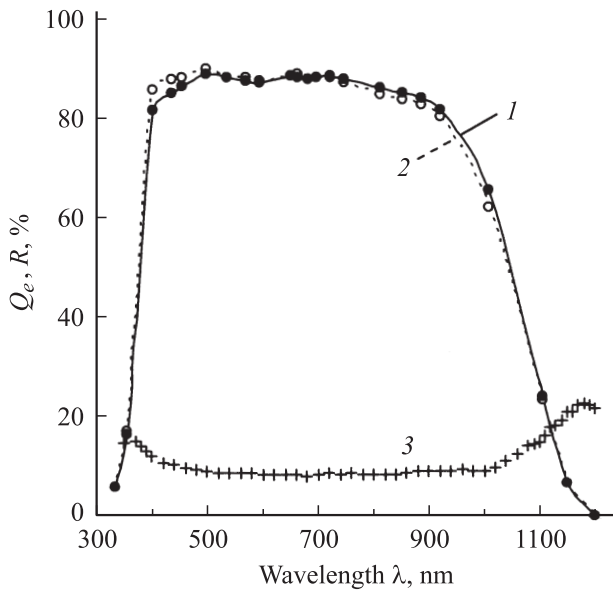
Пленки TCO	Концентрация $\text{O}_2$ , %	$T_d$ , $^\circ\text{C}$	$U_p$ , мВ	$U_n$ , мВ	$R_{\text{TCO}}$ , Ом/ $\square$	
IFO	2	410	285	65	150	
		435	265	60	54	
		465	390	10	37	
		480	450	15	39	
		490	540	4	45	
	10	505	585	5	45	
		510	457	6	50	
		100	510	108	51	39
		100	375	15	510	190
			400	20	480	90
430	25		460	45		
475	60		410	35		
ITO	0	375	10	370	85	
		400	15	370	40	
		435	15	280	30	
		470	90	200	20	
	100	370	9	505	250	
		395	6	480	240	
		415	8	460	400	
		460	8	340	890	
		480	6	330	710	
		0	380	80	375	130
400	60		320	180		
420	105		240	170		
480	215		110	235		

ксеноновой лампой 1000 Вт и набор интерференционных светофильтров. Неравномерность освещенности площадки размером  $12 \times 14\text{ см}$  была менее  $\pm 1.5\%$ , угол падения лучей на СЭ не превышал  $3^\circ$ . Для калибровки использовали образец, калиброванный в Fraunhofer ISE. Напряжение холостого хода  $U_n$  для структур TCO/( $nn^+$ )Si и  $U_p$  для структур TCO/( $pp^+$ )Si измеряли в 5 точках и усредняли, при этом структуры устанавливали на вакуумном столике, температуру которого  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  стабилизировали термостатом Haake F2. Слоеое сопротивление пленок TCO  $R_{\text{TCO}}$  измеряли четырехзондовым методом вольтметром В7-34А.

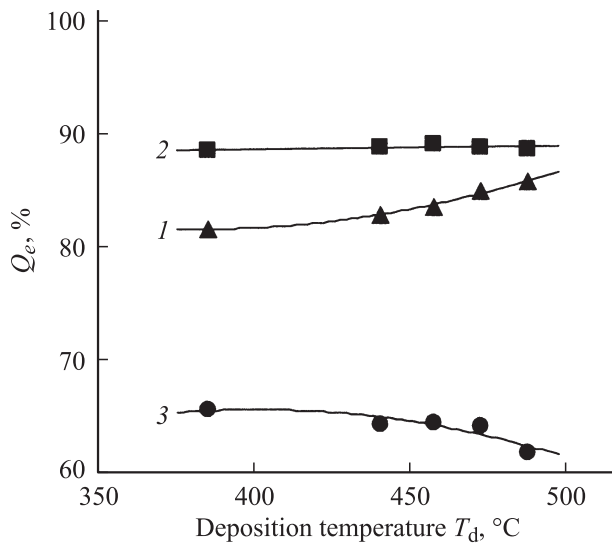
## 3. Результаты эксперимента

### 3.1. Вариация условий осаждения IFO

Параметры структур TCO/( $pp^+$ )Si и TCO/( $nn^+$ )Si в зависимости от состава газа-носителя и температуры осаждения пленок IFO, а также ITO и нелегированного оксида индия InO приведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Спектральное распределение внешнего квантового выхода  $Q_e$  двух солнечных элементов со структурой IFO/(pp<sup>+</sup>)Si, полученных при температуре осаждения пленки IFO  $T_d$ , °C: 1 — 385, 2 — 488. 3 — спектр отражения  $R$  солнечного элемента конструкции LGCell.



**Рис. 2.** Влияние температуры осаждения IFO ( $T_d$ ) на внешний квантовый выход  $Q_e$  солнечного элемента со структурой IFO/(pp<sup>+</sup>)Si на длинах волн  $\lambda$ , нм: 1 — 405, 2 — 650, 3 — 1012.

**3.1.1. Внешний квантовый выход структур IFO/(pp<sup>+</sup>)Si.** Влияние температуры осаждения IFO на внешний квантовый выход  $Q_e$  для структур IFO/(pp<sup>+</sup>)Si иллюстрируют рис. 1 и 2. На рис. 1 показаны высокая чувствительность ( $Q_e > 80\%$ ) на длине волны 405 нм и широкая полка на уровне  $\sim 90\%$  в диапазоне 640–770 нм. Отметим, что исследуемые СЭ изготовлены по технологии LGCell и ламинированы лавсановой пленкой, поэтому их характеристики максимально приближе-

ны к параметрам в модуле. На рис. 1 приведена кривая отражения  $R$  для СЭ конструкции LGCell, измеренная в Sandia National Laboratories. Видно, что отражение в области 500–1000 нм составляет  $\sim 8\%$ , что определяется высоким показателем преломления лавсановой пленки ( $\sim 5\%$ ) и контактами ( $\sim 3\%$ ). Следовательно, внутренний квантовый выход СЭ на основе структуры IFO/(pp<sup>+</sup>)Si достигает 97–98%. Приведенные результаты позволяют сделать вывод о высоком оптическом пропускании пленок IFO.

Таким образом, температура осаждения ( $T_d$ ) IFO влияет на спектральную чувствительность структур IFO/(pp<sup>+</sup>) (рис. 1). С повышением  $T_d$  наблюдается небольшой рост коротковолновой и уменьшение длинноволновой чувствительности, в то время как на средних длинах волн изменения пренебрежимо малы (рис. 2).

**3.1.2. Проводимость пленок IFO.** Легирование оксида индия как оловом (ITO), так и фтором (IFO) значительно снижает сопротивление пленок, при этом пленки IFO и ITO сопоставимы по проводимости (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что если сопротивление ITO уменьшается с ростом температуры осаждения пленок  $T_d$ , то для IFO зависимость  $R_{TCO}(T_d)$  в области  $T_d = 465\text{--}485^\circ\text{C}$  проходит через минимум  $\sim 40 \text{ Ом}/\square$ , что соответствует удельному сопротивлению  $\sim 0.3\text{--}0.4 \text{ мОм}\cdot\text{см}$ .

Проводимость пленок IFO, полученных методом ругосол в данной работе, находится на уровне минимальных значений. Ранее было получено  $0.25 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [20] высокочастотным магнетронным распылением (RF Magnetron Sputtering),  $0.29$  [21] и  $0.44 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [22] газофазным осаждением (Chemical Vapor Deposition — CVD),  $0.36$  [23] и  $5.4 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [24] методом спрей-пиролиза (spray pyrolysis),  $4.5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [25] атомным наслаиванием (Atomic Layer Deposition — ALE),  $0.69 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [26] реактивным ионным осаждением (reactive ion plating) и  $\sim 1.2 \text{ мОм}\cdot\text{см}$  [27] реактивным испарением (Reactive Evaporation).

Как видно из табл. 1, введение кислорода в состав газа-носителя заметно увеличивает слоиное сопротивление пленок ITO и InO, однако в случае IFO влияние кислорода значительно меньше и имеет более сложный характер.

**3.1.3. Напряжение холостого хода.** Основные закономерности характерны для всех трех исследованных пленок: фотонапряжение  $U_p$  увеличивается, в то время как  $U_n$  уменьшается с ростом  $T_d$ , введение кислорода в состав газа-носителя приводит к увеличению  $U_n$  и одновременно к уменьшению  $U_p$ . Однако, если в случае InO и ITO соблюдается соотношение  $U_n > U_p$ , за исключением высокотемпературных пленок, полученных в аргоне, то для IFO соотношение меняется:  $U_n < U_p$ .

**Таблица 2.** Влияние продолжительности отжига  $t_a$  и состава окружающей среды на напряжение холостого хода  $U_p$  для структуры IFO/(pp<sup>+</sup>)Si и на слоевое сопротивление  $R_{\text{IFO}}$ . Температура отжига  $T_{\text{ann}} = 400^\circ\text{C}$

Структура IFO/(pp <sup>+</sup> )Si			
Условия отжига	$t_a$ , мин	$U_p$ , мВ	$R_{\text{IFO}}$ , Ом/□
Ar	0	576	69
	2	565	75
O <sub>2</sub>	0	541	75
	2	514	93
Пары метанола, Ar	10	449	152
	2	552	81
Пары метанола, Ar	0	385	38
	20	482	38
	60	586	43
Спрей метанола, Ar	0	348	36
	20	584	32
Пары H <sub>2</sub> O, Ar	0	520	72
	10	490	73
0.04 M NH <sub>4</sub> F в спрее метанола, Ar	0	530	70
	10	460	66
5 M H <sub>2</sub> O в спрее метанола, O <sub>2</sub> (100%)	0	530	66
	3	481	90
	3	482	88
O <sub>2</sub> (10–20%)	3	482	88
O <sub>2</sub> (1.5%)	2	504	77

Таким образом, высокотемпературные пленки IFO формируют выпрямляющий контакт к *p*-Si ( $U_p = 585$  мВ) и омический к *n*-Si ( $U_n = 4–5$  мВ), низкотемпературные пленки ITO и InO создают омический контакт к *p*-Si ( $U_p = 15$  мВ) и выпрямляющий контакт к *n*-Si ( $U_n = 510$  мВ).

Введение кислорода в состав газа-носителя при нанесении IFO уменьшает фотонапряжение гетероструктур для кремния *p*-типа и увеличивает в случае кремния *n*-типа.

### 3.2. Отжиг структур IFO/(pp<sup>+</sup>)Si

Влияние условий отжига на параметры структур IFO/(pp<sup>+</sup>)Si показывают данные в табл. 2. Получено, что:

- отжиг в аргоне слабо влияет на величины  $U_p$  и  $R_{\text{IFO}}$ ;
- отжиг в кислороде приводит к заметному уменьшению  $U_p$  и росту  $R_{\text{IFO}}$ , однако исходные значения восстанавливаются после отжига в аргоне с парами метанола;
- уменьшение  $U_p$  происходит при отжиге в присутствии паров воды, однако  $R_{\text{IFO}}$  при этом практически не изменяется;
- увеличение  $U_p$ , причем весьма значительное — от 350 до 585 мВ — было получено после отжига в аргоне в присутствии метанола, причем если метанол

подавать в камеру спреем, то рост происходит быстрее, чем если аргон насыщать парами метанола в барботере. При этом величина  $R_{\text{IFO}}$  изменяется незначительно;

д) добавление в метанол соли NH<sub>4</sub>F, обычно используемой для легирования оксидных пленок (IFO, FTO), заметно уменьшает величину  $U_p$ , но  $R_{\text{IFO}}$  изменяется незначительно.

Последние три строки табл. 2 демонстрируют, что результат одновременного действия метанола, повышающего  $U_p$ , а также воды и кислорода, понижающих  $U_p$ , зависит от соотношения этих компонент.

Полученные результаты показывают, что к повышению  $U_p$  приводит только отжиг в присутствии метанола, а отжиг в кислороде, парах воды, а также при распылении раствора фторида аммония в метаноле — к его уменьшению. На слоевое сопротивление из перечисленных компонент заметно влияет лишь кислород, причем в сторону увеличения. Аргон оказывает минимальное влияние на параметры структур IFO/(pp<sup>+</sup>)Si.

### 3.3. Отжиг пленок IFO на стекле

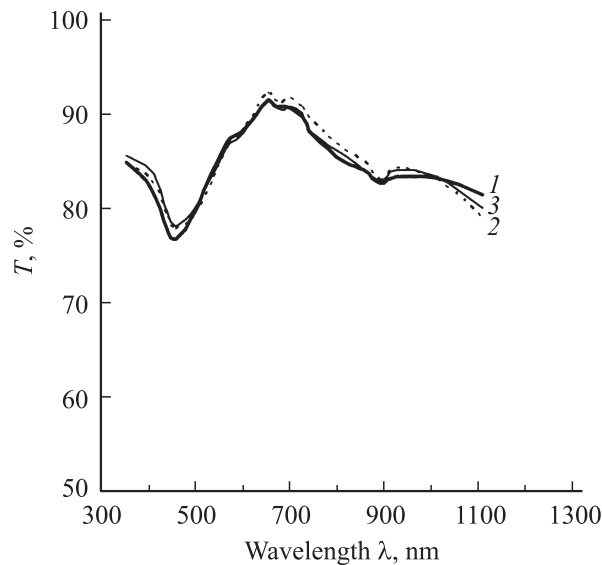
Табл. 3 и рис. 3 демонстрируют влияние отжига в кислороде, аргоне, а также в аргоне с парами метанола на пропускание  $T$  и слоевое сопротивление  $R_{\text{IFO}}$  пленки IFO, нанесенной на стекло.

Видно, что:

- отжиг в кислороде и аргоне при температуре  $T_{\text{ann}} = 490^\circ\text{C}$ , а также в аргоне с парами метанола при  $T_{\text{ann}} = 375^\circ\text{C}$  не влияют на пропускание IFO;
- $R_{\text{IFO}}$  после отжига при температуре  $490^\circ\text{C}$  продолжительностью  $t_a = 2$  мин в кислороде увеличилось в 7 раз, а через 20 мин — в 20 раз;
- после отжига того же образца в атмосфере аргона  $R_{\text{IFO}}$  снизилось на порядок, однако за 20 мин отжига оно не достигло исходных 48 Ом/□;
- 10 мин отжига при температуре  $375^\circ\text{C}$  в аргоне с распылением метанола уменьшило  $R_{\text{IFO}}$  до 29 Ом/□, т. е. меньше исходного значения почти в 2 раза.

**Таблица 3.** Влияние продолжительности отжига  $t_a$  и состава окружающей среды на коэффициент пропускания  $T$  для длин волн 405 и 1012 нм и на слоевое сопротивление  $R_{\text{IFO}}$  для пленки IFO на стекле

IFO на стекле				
Параметры отжига	$t_a$ , мин	$T$ , % ( $\lambda = 405$ нм)	$T$ , % ( $\lambda = 1012$ нм)	$R_{\text{IFO}}$ , Ом/□
Исходно		82.5	83.5	48
O <sub>2</sub> , $T_{\text{ann}} = 490^\circ\text{C}$	2	83.0	82.9	350
	20	83.3	83.2	1020
Ar, $T_{\text{ann}} = 490^\circ\text{C}$	10			97
	20			76
Ar + метанол $T_{\text{ann}} = 375^\circ\text{C}$	10	84.4	83.7	29
	20	84.6	84.3	29



**Рис. 3.** Спектр пропускания  $T$  пленки IFO на стекле: 1 — после осаждения, 2 — после 20 мин отжига в кислороде при температуре  $T_{\text{анн}} = 490^\circ\text{C}$ , 3 — после 20 мин отжига в аргоне с парами метанола при температуре  $T_{\text{анн}} = 375^\circ\text{C}$ .

Отметим, что для пленок IFO на кремнии мы ни разу не наблюдали, чтобы в результате какой-либо комбинации отжигов  $R_{\text{IFO}}$  стало меньше исходного значения.

## 4. Обсуждение результатов

### 4.1. Литературные данные

Из литературных источников по пленкам TCO отметим следующие факты.

1. В пленках TCO кислород диффундирует по границам зерен, адсорбируется на их поверхности и захватывает электрон, формируя отрицательный поверхностный заряд и соответственно барьер на границе зерен. В результате уменьшается подвижность носителей заряда, а также увеличивается работа выхода пленки TCO. Наиболее сильно этот эффект проявляется в пленках оксида цинка ZnO [28,29]. Было показано, что десорбция кислорода с поверхности зерен ZnO приводит к уменьшению фотонапряжения гетероструктур ZnO/n-Si и, напротив, к увеличению фотонапряжения гетероструктур ZnO/p-Si [28]. Для пленок ITO было обнаружено изменение работы выхода на 0.5 эВ в зависимости от концентрации кислорода на поверхности зерен [30].

2. Введение фтора приводит к скачкообразному росту подвижности носителей в пленках легированного фтором оксида олова (FTO). Анализ показал, что это связано с уменьшением барьера на границах зерен. При дальнейшем увеличении содержания фтора подвижность не меняется [31].

3. Обнаружено, что зависимость удельного сопротивления от температуры осаждения пленки имеет минимум как для IFO [22,24], так и для FTO [31,32],

однако природа этого явления не объяснена. В некоторых работах было обнаружено, что температурная зависимость подвижности носителей проходит через максимум [22,31].

4. В процессе роста IFO фтор встраивается в поверхностный слой, замещая кислород, а затем десорбируется, оставляя кислородную вакансию, которая является донором [25]. Таким образом, фтор способствует образованию кислородных вакансий, а также уменьшает содержание кислорода на поверхности зерен.

5. В процессе нанесения TCO на границе раздела TCO/Si неизбежно образуется нестехиометрический слой оксида кремния  $\text{SiO}_{2-x}$  [33–35], в котором локализован положительный встроенный заряд.

6. Работа выхода пленки ITO увеличивается, если в процессе отжига при  $T_{\text{анн}} = 450^\circ\text{C}$  распылять этанол, воду, метилацетат и этилацетат, и уменьшается при распылении метанола [36].

7. Эффект Бурштейна–Мосса (Burstein–Moss) [6,37]: с ростом концентрации свободных носителей увеличивается оптическая ширина запрещенной зоны и соответственно коротковолновое пропускание, одновременно увеличивается поглощение на свободных носителях и уменьшается длинноволновое пропускание пленок TCO.

Полученные в данной работе результаты интерпретируются с учетом приведенных литературных данных в рамках общепринятой модели гетероперехода, включающей три основных параметра:

- положение уровня Ферми в зоне проводимости IFO, определяемое концентрацией свободных носителей;
- величина барьера на границах зерен IFO, определяемая отрицательным зарядом, захваченным кислородом на их поверхности;
- величина положительного встроенного заряда в переходном нестехиометрическом слое оксида кремния  $\text{SiO}_{2-x}$  на границе раздела IFO/Si.

### 4.2. Концентрация носителей и уровень Ферми в зоне проводимости IFO

Результаты, полученные в данной работе, подтверждают, что фтор способствует образованию кислородных вакансий, которые являются донорами, о чем свидетельствует тот факт, что проводимость пленок IFO намного выше, чем проводимость пленок InO.

С ростом температуры осаждения фтор более эффективно генерирует кислородные вакансии, поэтому повышается концентрация свободных носителей и, как следствие, поглощение на них, а уровень Ферми сдвигается в глубь зоны проводимости, т.е. увеличивается оптическая ширина запрещенной зоны и уменьшается работа выхода IFO. Это приводит к тому, что с ростом температуры осаждения

- уменьшается пропускание IFO и квантовый выход СЭ в длинноволновой области,

б) повышается пропускание IFO и квантовый выход СЭ в коротковолновой области (эффект Бурштейна–Мосса),

в) увеличивается фотонапряжение для структур IFO/( $pp^+$ )Si и одновременно уменьшается фотонапряжение для структур IFO/( $nn^+$ )Si.

Слоевое сопротивление IFO с ростом температуры осаждения сначала уменьшается, поскольку растет концентрация носителей, а затем увеличивается, что, по-видимому, связано с обнаруженным другими авторами уменьшением подвижности.

Кислород в газе-носителе не влияет на количество образующихся кислородных вакансий, поскольку, как показывает эксперимент, слоевое сопротивление практически не изменяется при вариации его концентрации. Следовательно, концентрация свободных носителей и положение уровня Ферми в зоне проводимости не зависят от кислорода в газе-носителе.

Кроме того, концентрация свободных носителей и соответственно положение уровня Ферми в зоне проводимости не изменяются при отжиге в кислороде, аргоне и аргоне с парами метанола, так как не изменяется спектр пропускания пленки. В противном случае наблюдался бы эффект Бурштейна–Мосса. Следовательно, кислород в процессе отжига слабо диффундирует в зернах IFO.

#### 4.3. Кислород и барьер на поверхности зерен IFO

Тот факт, что повышение содержания кислорода в газе-носителе при осаждении IFO слабо влияет на слоевое сопротивление пленки, свидетельствует о том, что не изменяется не только концентрация, но и подвижность носителей. Следовательно, фтор эффективно контролирует содержание кислорода на поверхности зерен IFO.

Как показывают наши эксперименты, отжиг в кислороде сильно увеличивает слоевое сопротивление пленок IFO, что с учетом сделанного выше вывода о постоянстве концентрации носителей свидетельствует об уменьшении их подвижности за счет увеличения барьера на границах зерен. Кроме того, с увеличением барьера на границах зерен можно связать также и уменьшение фотонапряжения структур IFO/( $pp^+$ )Si при отжиге в кислороде. Эти результаты можно объяснить тем, что при отжиге кислород диффундирует по границам зерен, адсорбируется на их поверхности, захватывает электрон и формирует поверхностный отрицательный заряд, в результате чего увеличивается поверхностный барьер и уменьшается подвижность. Если пленки, отожженные в кислороде, подвергнуть последующему отжигу в аргоне, то происходит частичная десорбция адсорбированного кислорода и уменьшение барьера. Обработка в восстановительной среде паров метанола полностью удаляет кислород с поверхности и восстанавливает исходные значения подвижности и фотонапряжения.

Для свежесаженных пленок отжиг в аргоне с парами метанола не изменяет их слоевое сопротивление, в то время как для образцов, прошедших тепловую обработку в кислороде, оно уменьшается. Совокупность этих фактов позволяет заключить, что в свежесаженных пленках IFO содержание кислорода на поверхности зерен достаточно мало, а барьер на уровне Ферми или отсутствует, или туннельно прозрачен и не оказывает влияния на подвижность носителей.

Отжиг в парах воды, по-видимому, приводит к образованию групп In–ОН, которые, как было показано для пленок ITO [36], увеличивают работу выхода пленки. Соответственно уменьшается фотонапряжение структур IFO/( $pp^+$ )Si. Причина снижения фотонапряжения структур IFO/( $pp^+$ )Si после отжига в аргоне с подачей аэрозоли метанола с растворенным фторидом аммония требует дополнительного изучения.

#### 4.4. Стехиометрия и заряд в слое SiO<sub>2-x</sub> на границе IFO/Si

Поскольку присутствие фтора при росте оксидов индия и олова способствует образованию кислородных вакансий, можно ожидать, что в случае оксида кремния SiO<sub>2-x</sub> на границе раздела IFO/Si нестехиометрия слоя и соответственно положительный встроенный заряд в нем будут больше, чем, например, на границе раздела ITO/Si. Это вывод согласуется с экспериментальным фактором, что фотонапряжение структур IFO/( $pp^+$ )Si всегда выше, чем у структур ITO/( $pp^+$ )Si.

Кроме того, можно предположить, что при более высокой температуре фтор более эффективно создает кислородные вакансии не только в IFO, но также и в слое SiO<sub>2-x</sub>, т.е. плотность положительного встроенного заряда в переходном слое увеличивается с ростом температуры. Более того, скорость окисления кремния и соответственно толщина переходного слоя также растут с повышением температуры. В результате повышение температуры осаждения приводит к увеличению величины положительного заряда на границе IFO/Si, что также согласуется с изменением фотонапряжений структур IFO/( $pp^+$ )Si и IFO/( $nn^+$ )Si.

Если стехиометрия переходного слоя оксида кремния более чувствительна к условиям осаждения и отжига пленок IFO, то можно ожидать, что в окислительной среде кислорода она будет увеличиваться, а в восстановительной среде паров метанола — уменьшаться. С изменением стехиометрии происходит изменение встроенного положительного заряда, что должно соответствующим образом влиять на фотонапряжение гетероструктур. Этот вывод согласуется с полученными результатами, а именно, что увеличение концентрации кислорода при осаждении IFO, а также отжиг в кислороде уменьшают фотонапряжение структур на основе кремния *p*-типа и увеличивают для структур из кремния *n*-типа, в то время как отжиг в парах метанола оказывает обратное действие.

#### 4.5. Вопросы к интерпретации результатов

Обобщение проведенного выше рассмотрения возможных процессов в гетероструктуре IFO/Si показывает, что интерпретация некоторых результатов неоднозначна, поскольку к аналогичным последствиям могут приводить различные механизмы, и в некоторых случаях сложно определить, действует какой-либо один механизм или они действуют одновременно.

Например, как показано выше, увеличение концентрации кислорода при осаждении пленки IFO может привести и к увеличению поверхностного барьера на границах зерен, и к уменьшению встроенного в  $\text{SiO}_{2-x}$  положительного заряда. Оба этих процесса приводят к уменьшению фотонапряжения структур IFO/( $pp^+$ )Si и одновременно к увеличению фотонапряжения структур IFO/( $nm^+$ )Si. При этом важно отметить, что если при изменении высоты барьера на границе зерен изгиб зон IFO не создает барьер для носителей на уровне Ферми, который находится глубоко в зоне проводимости, то слои сопротивление пленки изменяться не будет.

Аналогично отжиг структур в метаноле может привести и к уменьшению поверхностного барьера на границах зерен, и к увеличению встроенного в  $\text{SiO}_{2-x}$  положительного заряда. Эти два процесса приводят к увеличению фотонапряжения структур IFO/( $pp^+$ )Si и уменьшению фотонапряжения структур IFO/( $nm^+$ )Si. Как и в предыдущем эксперименте с вариацией кислорода при осаждении IFO, изменение слоевого сопротивления может и не происходить, если изгиб зон IFO не создает барьер для носителей на уровне Ферми.

#### 4.6. Сравнение IFO и ИТО

Таким образом, основное отличие IFO от ИТО, а именно способность IFO формировать сильно выпрямляющий контакт к кремнию  $p$ -типа, связано со специфическим действием фтора. Фтор уменьшает содержание кислорода на поверхности зерен, следовательно, уменьшает поверхностный отрицательный заряд и барьер на границах зерен и соответственно работу выхода IFO. Кроме того, фтор способствует формированию кислородных вакансий и соответственно положительного встроенного заряда в переходном слое  $\text{SiO}_{2-x}$  на границе TCO/Si, что увеличивает поверхностный барьер в кремнии. В результате этих двух факторов способность формировать выпрямляющий контакт к кремнию  $p$ -типа у IFO выше, чем у ИТО.

### 5. Заключение

Исследовано влияние температуры подложки и концентрации кислорода в составе газа-носителя при нанесении пленок IFO на кремниевые структуры ( $pp^+$ )Si и ( $nm^+$ )Si методом rugosol, а также последующих отжигов полученных гетероструктур на их фотоэлектрические характеристики. Измерения слоевого сопротив-

ления пленок IFO, спектров пропускания пленок IFO на стекле, внешнего квантового выхода, а также фотонапряжения полученных гетероструктур приводят к следующим выводам.

1. Слоевое сопротивление IFO с ростом температуры осаждения пленки в области 465–485°C проходит через минимум  $R_{\text{IFO}} \approx 40 \text{ Ом}/\square$ . Введение кислорода в состав газа-носителя в процессе осаждения IFO, а также отжиг свежесоздаваемых пленок в аргоне, аргоне с парами метанола, воды и при распылении раствора фторида аммония в метаноле оказывает слабое влияние на  $R_{\text{IFO}}$ . Отжиг в кислороде увеличивает слои сопротивление IFO, которое можно восстановить отжигом в аргоне с парами метанола.

2. Оптическое пропускание IFO с ростом температуры осаждения пленки увеличивается в коротковолновой области спектра и уменьшается в длинноволновой, в то время как на средних длинах волн изменения пренебрежимо малы (эффект Бурштейна–Мосса). Отжиг в кислороде, аргоне и в аргоне с парами метанола не влияет на оптическое пропускание пленок IFO.

3. Фотонапряжение  $U_p$  структуры IFO/( $pp^+$ )Si увеличивается с ростом температуры осаждения пленки IFO, в то время как у структуры IFO/( $nm^+$ )Si фотонапряжение  $U_n$  уменьшается. Введение кислорода в состав газа-носителя при нанесении IFO уменьшает  $U_p$  и одновременно увеличивает  $U_n$ . Отжиг в аргоне с парами метанола приводит к повышению фотонапряжения  $U_p$ , однако отжиг в кислороде, парах воды, а также при распылении раствора фторида аммония в метаноле его уменьшает. Отжиг в аргоне оказывает минимальное влияние на параметры структур IFO/( $pp^+$ )Si.

4. На фотоэлектрические параметры гетероструктур IFO/Si сильное влияние оказывает содержание кислорода на поверхности зерен IFO, а также стехиометрия переходного слоя  $\text{SiO}_{2-x}$  на границе раздела.

Таким образом, пленка IFO формирует выпрямляющий контакт к  $p$ -Si, позволяет получить в структуре IFO/( $pp^+$ )Si фотонапряжение  $U_p = 586 \text{ мВ}$  и высокий внутренний квантовый выход 97–98%, обладает низким ( $0.3\text{--}0.4 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ ) удельным сопротивлением. Полученные результаты обосновывают возможность использования пленок IFO в качестве прозрачного электрода к диффузионному  $n^+$ -Si-эмиттеру в солнечных элементах из кристаллического кремния со структурой ( $n^+pp^+$ ) $c$ -Si.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракт № 02.516.11.6063) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-08-00378, 05-02-17321).

### Список литературы

- [1] M.A. Green. Solar Energy, **74**, 181 (2003).
- [2] A. Chaoui, R. Ardebili, J.C. Manificier. Solar Cells, **14**, 133 (1985).

- [3] M. Taguchi, K. Kawamoto, S. Tsuge, T. Baba, H. Sakata, M. Morizane, K. Uchihashi, N. Nakamura, S. Kiyama, O. Octa. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **8**, 503 (2000).
- [4] A.G. Ulyashin, B. Eidelman, G. Untila, A. Chebotareva, T. Kost, B.R. Olaisen, E.S. Marstein, A. Holt, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson. *Proc. 20th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion* (Barcelona, Spain, 2005) p. 1263.
- [5] G. Haacke. *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
- [6] C.G. Granqvist, A. Hultaker. *Thin Sol. Films*, **411**, 1 (2002).
- [7] A. Ulyashin, B. Eidelman, G. Untila, A. Chebotareva, T. Kost, A. Suphellen, A. Bentzen, A. Holt, E. Sauar. *Proc. 21th Europ. Conf. on Photovolt. Solar energy Conversion* (Dresden, Germany, 2006) p. 1235.
- [8] K.V. Maydell, E. Conrad, M. Schmidt. *Progr. Photovolt.: Res. Appl.*, **14**, 289 (2006).
- [9] C. Canizo, R. Lago, I. Pou, A. ElMoussaoui, A. Luque. *Proc. 16th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion* (Glasgow, UK, 2000) p. 1735.
- [10] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 21th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion* (Dresden, Germany, 2006) p. 1199.
- [11] H. Kobayashi, T. Ishida, K. Nakamura, Y. Nakato, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **72**, 5288 (1992).
- [12] G. Untila, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha. *Proc. 21th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion* (Dresden, Germany, 2006) p. 1199.
- [13] H. Kobayashi, Y.-L. Liu, Y. Yamashita, J. Ivanco, S. Imai, M. Takahashi. *Solar Energy*, **80**, 645 (2006).
- [14] T. Feng, A.K. Ghosh, C. Fishman. *J. Appl. Phys.*, **50**, 4972 (1979).
- [15] W.A. Badawy, H.H. Afify, E.M. Elgiar. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1592 (1990).
- [16] G. Untila, A. Osipov, T. Kost, A. Chebotareva, M. Zaks, A. Sitnikov, O. Solodukha, A. Pinov. *Proc. 17th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion* (Munich, Germany, 2006) p. 1793.
- [17] Г.Г. Унтила, Т.Н. Кост, А.Б. Чеботарева, М.Б. Закс, А.М. Ситников, О.И. Солодуха. *ФТП*, **39**, 1393 (2005).
- [18] C.N.R. Rao. *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 1765 (1994).
- [19] M. Langlet. *Thin Sol. Films*, **389–399**, 71 (2001).
- [20] N. Romero, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L. Vailant Roca. *Thin Sol. Films*, **431–432**, 364 (2003).
- [21] T. Maruyama, K. Fukui. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, L1705 (1990).
- [22] T. Maruyama, T. Nakai. *J. Appl. Phys.*, **71**, 2915 (1992).
- [23] S.P. Singh, A. Raza, A.K. Sharma, O.P. Agnihotry, L.M. Tewari. *Thin Sol. Films*, **105**, 131 (1983).
- [24] S.M. Rozati, T. Ganj. *Renewable Energy*, **29**, 1665 (2004).
- [25] T. Asikainen, M. Ritala, W.-M. Li, R. Lappalainen, M. Leskela. *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 231 (1997).
- [26] J.N. Avaritsiotis, R.P. Howson. *Thin Sol. Films*, **80**, 63 (1981).
- [27] Z. Ning, S. Cheng, F. Huang, Y. Bian, X. Luo. *Mater. Sci. Eng.*, **B90**, 196 (2002).
- [28] H. Kobayashi, H. Mori, T. Ishida, Y. Nakato. *J. Appl. Phys.*, **77**, 1301 (1995).
- [29] C. Lee, K. Lim, J. Song. *Sol. Energy Mater.: Solar Cells*, **43**, 37 (1996).
- [30] W. Song, S.K. So, L. Cao. *Appl. Phys. A*, **72**, 361 (2001).
- [31] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, K.L. Chopra, *J. Appl. Phys.*, **53**, 1615 (1982).
- [32] T. Maruyama, K. Tabata. *J. Appl. Phys.*, **68**, 4282 (1990).
- [33] J. Shewechun, J. Dubow, C.W. Wilmsen, R. Singh, D. Burk, J.F. Wager. *Appl. Phys.*, **50**, 2832 (1979).
- [34] H. Kobayashi, Y. Kogetsu, T. Ishida, Y. Nakato. *J. Appl. Phys.*, **74**, 4756 (1993).
- [35] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, H. Tsubomura. *J. Appl. Phys.*, **69**, 1736 (1991).
- [36] T. Ishida, H. Kouno, H. Kobayashi, Y. Nakato. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1357 (1994).
- [37] 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. (Publishers) Ltd, 1973)].

Редактор Т.А. Полянская

## The impact of deposition and annealing conditions of Indium–Fluorine–Oxide (IFO) film on photovoltaic properties of IFO/*p*-Si heterojunction

G.G. Untila, T.N. Kost, A.B. Chebotareva, M.B. Zaks\*, A.M. Sitnikov\*, O.I. Solodukha\*

Skobeltsyn Institute of Nucleare Physics,  
Lomonosov Moscow State University,  
119991 Moscow, Russia

\* Scientific-production firm „Quark“,  
350000 Krasnodar, Russia

**Abstract** Indium–Fluorine–Oxide (IFO) films have been deposited on crystalline silicon and glass by pyrosol method. The impact of the temperature and oxygen during deposition as well as postdeposition annealing in different ambient on photovoltaic properties of IFO/Si junction has been studied. IFO film it was found to produce rectifying junction to *p*-Si, allows to obtain high photovoltage up to  $U_p = 586$  V and internal quantum efficiency more than 97% for IFO/(*pp*<sup>+</sup>)Si structure, has low resistivity (0.3–0.4 mΩ · cm). The increase of  $U_p$  is promoted by rising IFO deposition temperature, low oxygen content in carrier-gas and by postdeposition annealing in argon with methanol vapor. It is concluded, that oxygen on IFO grains surface as well as interface layer make strong impact on photovoltaic properties of IFO/(*pp*<sup>+</sup>)Si structure.