

06;11;12

## Влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных пленок для солнечных элементов на основе кремния

© Н.И. Клюй,<sup>1</sup> В.Г. Литовченко,<sup>1</sup> А.Н. Лукьянов,<sup>1</sup> Л.В. Неселевская,<sup>1</sup> А.В. Сариков,<sup>1\*</sup>  
В.Г. Дыскин,<sup>2</sup> У.Х. Газиев,<sup>2</sup> З.С. Сеттарова,<sup>2</sup> М.Н. Турсунов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины,  
03028 Киев, Украина  
e-mail: klyui@isp.kiev.ua

\* Presently at Hahn-Meitner-Institut Berlin,  
12489 Berlin, Germany

<sup>2</sup> Физико-технический институт

Научно-производственное объединение „Физика–Солнце“ АН Республики Узбекистан,  
70084 Ташкент, Узбекистан  
e-mail: dyskin@uzsci.net

(Поступило в Редакцию 25 июля 2005 г.)

Исследовано влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных пленок для кремниевых солнечных элементов. Рассчитаны значения плотности тока короткого замыкания элементов, покрытых алмазоподобными углеродными пленками, полученными из газовых смесей с различным содержанием азота. Проведено сопоставление со значениями плотности тока короткого замыкания необработанных солнечных элементов, показано их увеличение с ростом концентрации азота в газовой смеси во время осаждения пленки, что объясняется меньшим поглощением света в последней. Рассчитана оптимальная толщина пленок для максимального увеличения плотности тока короткого замыкания кремниевых солнечных элементов в условиях освещения AM1.5 и AM0.

PACS: 81.05.Uw

### Введение

Технологичным и эффективным методом повышения КПД солнечных элементов является нанесение на их фронтальную поверхность антиотражающих (просветляющих) пленок, которые одновременно могут выполнять функции защитных и пассивирующих покрытий [1].

Для кремния проводились интенсивные исследования оптимального просветляющего покрытия, поскольку чистый полированный кремний отражает более 30% падающего солнечного излучения. Различные материалы, такие как  $MgF_2$ ,  $ZnS$ ,  $SiO$  [1],  $SiO_2$  [1–3],  $TiO_2$  [4],  $Ta_2O_5$  [5],  $SnO_2$ ,  $ZnO$ , ИТО [6,7],  $SiN_x:H$  [8,9] и другие, предлагались в качестве просветляющих покрытий для солнечных элементов на основе кремния. В работах [10,11] мы показали возможность использования в этих целях алмазоподобных углеродных пленок (АППУ).

Основным преимуществом АППУ перед другими просветляющими покрытиями является простота методов их осаждения (плазмохимический, магнетронный и т.д.) и возможность изменения их оптических и механических свойств в широких пределах при изменении условий осаждения. Это позволяет получать эффективные просветляющие (антиотражающие) покрытия для солнечных фотоэлементов, изменяя парциальное давление смеси газов в реакционной камере, мощность ВЧ-разряда и состав газовой смеси в процессе осаждения [12]. Кроме того, эти пленки одновременно могут выполнять функции

высококачественных защитных и пассивирующих покрытий и служить эффективным источником водорода для объемной пассивации солнечных элементов на основе мульткристаллитного кремния.

В ряде работ [10,11,13,14] отмечается существенное влияние азота на оптические свойства АППУ при добавлении его в газовую смесь. В данной работе теоретически рассчитано влияние азота на просветляющие свойства АППУ по отношению к кремниевым солнечным элементам.

### Методика эксперимента

Все расчеты проводились для АППУ, осаждаемых на кремниевые подложки по методике, описанной в [13]. Алмазоподобные углеродные пленки были получены в высокочастотной (13.56 MHz) плазме при давлении в рабочей камере 0.8 Torr из газовой смеси  $CH_4:H_2:N_2$ . Пленки осаждались из смеси с различным содержанием азота (10–40%) при изменении его парциального давления в газовой смеси, т.е. при постепенном замещении водорода азотом, также изменялась концентрация азота в полученных пленках [14].

Спектральные зависимости коэффициента преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$  АППУ определялись в диапазоне  $\lambda = 0.25–0.75 \mu m$  из эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$ , измеренных на фотометрическом спектральном эллипсометре. Соответствующие данные

для пленок, полученных при различном содержании азота в газовой смеси, обозначены точками на рис. 1 [14].

## Методика расчета

Просветление АППУ кремниевых солнечных элементов оценивалось по увеличению фототока короткого замыкания,  $J_{SC}$  (solarcell), согласно формуле [15]:

$$J_{SC} = q \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} F(\lambda) T(\lambda) Q(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где  $q$  — заряд электрона,  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$  — верхняя и нижняя границы длин волн,  $F(\lambda)$  — спектральная интенсивность солнечного излучения,  $T(\lambda)$  — коэффициент пропускания просветляющего покрытия и  $Q(\lambda)$  — квантовый выход солнечного элемента.

Интенсивность излучения для AM1.5 и AM0 рассчитывалась с использованием данных относительного солнечного спектра, представленных в [1]. Поскольку нужно было изучить антиотражающие свойства алмазоподобных пленок, мы упростили задачу: считалось, что квантовый выход равен 1 во всех вычислениях, т.е. каждый квант света производит электронно-дырочную пару, которая вносит вклад в фототок солнечного элемента. В нашей идеальной модели верхняя граница чувствительности солнечного элемента  $\lambda_{\max}$  равнялась  $1.11 \mu\text{m}$ , что соответствует ширине запрещенной зоны кремния при комнатной температуре, нижний предел  $\lambda_{\min} = 0.4 \mu\text{m}$ , поскольку при  $\lambda \leq 0.4 \mu\text{m}$  эффективность фотопреобразования, согласно [1,15], резко уменьшается.

Расчеты спектральных зависимостей коэффициентов пропускания  $T(\lambda)$  и отражения  $R(\lambda)$  алмазоподобных пленок на кремниевой подложке проводились по рекуррентным формулам оптической модели для системы кремний–просветляющее покрытие–воздух [16]. Основные формулы для расчета коэффициентов отражения и пропускания в зависимости от оптических параметров просветляющего покрытия получены в рамках этой модели (мы не приводим здесь эти формулы в связи с их громоздкостью). Также были учтены спектральные зависимости показателя преломления и коэффициента поглощения кремния [17].

Значения оптических параметров АППУ были рассчитаны в рамках классической дисперсионной модели путем решения системы уравнений [18]:

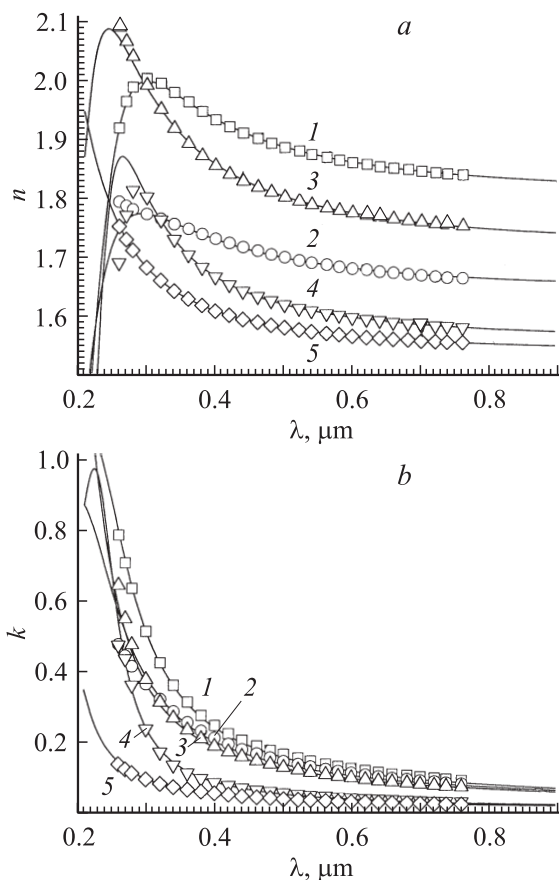
$$n^2 - k^2 = \text{Re}\epsilon, \quad (2)$$

$$2nk = -\text{Im}\epsilon, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая функция, аппроксимированная классическим осциллятором [19,20]:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} + \frac{f\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + 2i\gamma\omega}, \quad (4)$$

где  $\omega$  — частота,  $\epsilon_{\infty}$  — высокочастотная диэлектрическая постоянная,  $\omega_0$  — резонансная частота осцил-



**Рис. 1.** Спектральные зависимости показателя преломления (а) и коэффициента поглощения (б) алмазоподобных пленок, выращенных при различной концентрации азота в газовой смеси: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40%. Точки — экспериментальные значения, линии — аппроксимация по формулам (2) и (3).

лятора,  $\gamma$  — коэффициент затухания и  $f$  — сила осциллятора. Соответствующие параметры классических осцилляторов для всех типов исследуемых алмазоподобных углеродных пленок определялись по методу наименьших квадратов из экспериментальных данных. Полученные значения параметров представлены в табл. 1. На рис. 1 кривые представляют теоретические спектральные зависимости оптических постоянных алмазоподобных углеродных пленок, рассчитанные согласно

**Таблица 1.** Параметры классических осцилляторов для расчета коэффициентов преломления и поглощения алмазоподобных пленок

Концентрация $N_2$ , %	$\epsilon_{\infty}$	$f$	$\omega_0$ , rad/s	$\gamma$ , $s^{-1}$
10	1.563	1.704	$8.235 \cdot 10^{15}$	$2.092 \cdot 10^{15}$
15	1.305	1.4	$8.921 \cdot 10^{15}$	$2.539 \cdot 10^{15}$
20	1.0	1.953	$9.3427 \cdot 10^{15}$	$1.933 \cdot 10^{15}$
30	1.6	0.829	$8.122 \cdot 10^{15}$	$1.13 \cdot 10^{15}$
40	1.206	1.162	$1.124 \cdot 10^{16}$	$1.382 \cdot 10^{15}$

формулам (2)–(4). Хорошо видно соответствие между экспериментальными данными и результатами расчетов. Несоответствия в коротковолновой области, скорее всего, обусловлены уменьшением точности экспериментов, поскольку интенсивность источника света спектрального эллипсометра сильно снижается в этой области.

Показатели преломления и коэффициенты поглощения пленок были рассчитаны по формулам (2)–(3) в спектральном диапазоне  $\lambda = 0.4–1.11 \mu\text{m}$ . Вычисленные значения оптических констант использовались при расчете спектральных зависимостей коэффициентов отражения и пропускания системы кремний–просветляющее покрытие–воздух.

Для определения оптимальной толщины просветляющего покрытия с наилучшим просветляющим эффектом задача нахождения максимума тока короткого замыкания (1) решалась численным методом путем разделения интервала длин волн от  $\lambda_{\text{min}}$  до  $\lambda_{\text{max}}$  на меньшие —  $\Delta\lambda$ . Значения  $\Delta\lambda$  уменьшались, и производился перерасчет до тех пор, пока такое уменьшение не привело к изменениям, меньшим погрешности расчета.

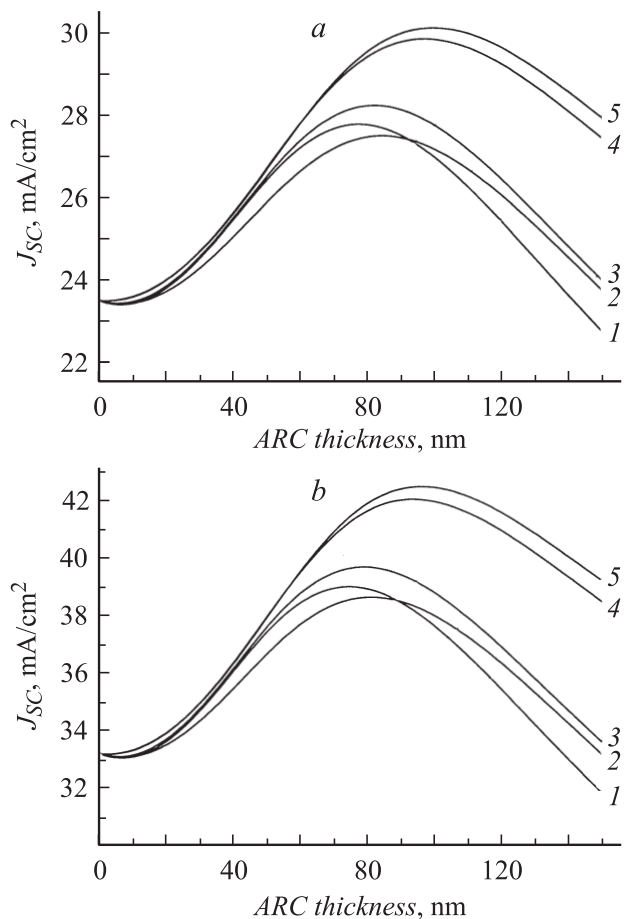
## Результаты и обсуждение

Обратим внимание на спектральную зависимость оптических констант АППУ и качественно проанализируем, как технология их осаждения может привести к максимальному просветляющему эффекту для кремниевых солнечных элементов.

Минимум отражения от фронтальной поверхности солнечного элемента достигается при условии, что коэффициент преломления пленки равен квадратному корню из коэффициента преломления подложки. В случае непоглощающей просветляющей пленки минимум отражения совпадает с максимумом пропускания света в активный слой солнечного элемента, а, значит, и с максимумом коэффициента фотопреобразования.

Среднее значение коэффициента преломления кремния в исследуемом спектральном диапазоне равно 3.85, максимальный просветляющий эффект достигается при значении  $\sqrt{3.85} \approx 1.96$  в случае слабопоглощающего покрытия, т.е. когда отражение света от фронтальной поверхности солнечного элемента определяет эффективность фотопреобразования. Из рис. 1 видно, что пленка, осажденная из газовой смеси с 10% содержанием азота, имеет средний коэффициент преломления, наиболее близкий к оптимальному значению. С ростом концентрации азота в газовой смеси во время осаждения АППУ средние значения коэффициентов преломления уменьшаются (за исключением пленок, полученных из смеси с 20% азота). Таким образом, ток короткого замыкания солнечных элементов, покрытых алмазоподобными углеродными антиотражающими покрытиями, должен уменьшаться с ростом концентрации азота в газовой смеси во время осаждения пленок.

Вернемся теперь к результатам расчетов. На рис. 2 представлены зависимости интегральных плотностей тока короткого замыкания кремниевых солнечных элементов, покрытых АППУ, осажденными из газовой смеси



**Рис. 2.** Интегральные плотности фототока кремниевых солнечных элементов в зависимости от толщины просветляющего покрытия для алмазоподобных пленок, осажденных из газовой смеси с различным содержанием азота: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40%. Данные рассчитаны для условий освещения AM1.5 (a) и AM0 (b).

с различной концентрацией азота, для условий AM1.5 и AM0. Значения оптимальных толщин просветляющих алмазоподобных покрытий и соответствующие максимальные значения плотности тока короткого замыкания представлены в табл. 2. Вопреки ожиданию, значения интегрального тока короткого замыкания кремниевых солнечных элементов возрастают с ростом концентрации азота в газовой смеси во время осаждения алмазоподобных покрытий, как можно видеть из рис. 2 и табл. 2. Значения  $J_{SC}$  возрастают в 1.17 раз для покрытия, осажденного из газовой смеси с 10% азота, и в 1.27 раз — с 40% азота, по сравнению с солнечным элементом без покрытия. Такое поведение тока короткого замыкания определяется не только отражением света от фронтальной поверхности АППУ, но также и поглощением в ее объеме.

Это предположение подтверждается рис. 3, на котором представлены зависимости коэффициентов отражения пропускания АППУ осажденных из газовой смеси с различным содержанием азота, оптимальной толщиной

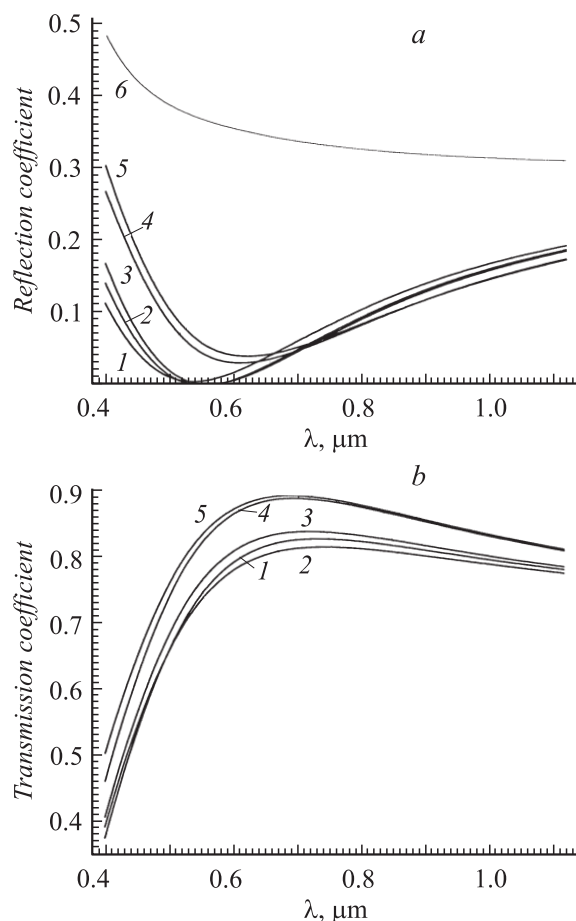
**Таблица 2.** Максимальные токи короткого замыкания кремниевых солнечных элементов и оптимальные толщины просветляющих покрытий, полученных в разных условиях

Тип просветляющего покрытия	AM1.5		AM0	
	$d, \text{nm}$	$J_{SC}^{\text{max}}, \text{mA/cm}^2$	$d, \text{nm}$	$J_{SC}^{\text{max}}, \text{mA/cm}^2$
Без покрытия		23.472		33.261
Пленка, выращенная из смеси с 10% азота	77.533	27.751	74.307	39.026
15%	84.46	27.468	81.008	38.657
20%	82.225	28.213	78.838	39.714
30%	97.264	29.849	93.655	42.052
40%	99.888	30.12	96.327	42.484

(табл. 2) для освещения в условиях AM1.5. Мы не приводим аналогичные кривые для условий освещения AM0, поскольку они слабо отличаются от представленных, а также ввиду незначительных различий оптимальной толщины просветляющих покрытий. Алмазоподоб-

ные углеродные пленки, осажденные из газовой смеси с 10% азота, имеют минимум отражения в области длин волн 0.6–0.7  $\mu\text{m}$  (средняя область между положениями максимума солнечного излучения и фоточувствительности кремния). Однако из-за возрастающего поглощения света в АППУ, выращенных при низких концентрациях азота, пропускание света в кремний также уменьшается (рис. 1, *b*, 3, *b*).

Нужно заметить, что возрастание эффективности фотопреобразования кремниевых солнечных элементов с АППУ неидеально вследствие большого поглощения падающего света в пленках, выращенных при малых концентрациях азота, и неидеальных значений коэффициента преломления пленок, выращенных при больших концентрациях азота. Преимуществом АППУ как просветляющих покрытий остается возможность варьирования концентрации азота во время осаждения пленок и соответственно управление их оптическими параметрами, что можно использовать при формировании эффективных многослойных просветляющих покрытий для кремниевых солнечных элементов.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости коэффициентов отражения (*a*) и пропускания (*b*) алмазоподобных пленок, осажденных из газовых смесей с различным содержанием азота: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40%. 6 — спектр отражения от поверхности чистого кремния. Соответствующие оптимальные толщины просветляющих покрытий для условий освещения AM1.5 представлены в табл. 2.

## Заключение

Мы исследовали влияние условий осаждения просветляющих однослойных алмазоподобных покрытий на свойства кремниевых солнечных элементов. Значение тока короткого замыкания кремниевых солнечных элементов, покрытых АППУ, возрастает при увеличении концентрации азота до 40%. Этот результат, в основном, объясняется уменьшением поглощения света в АППУ с увеличением содержания азота.

Сильная зависимость оптических параметров и просветляющего эффекта от условий осаждения открывает путь к простому получению многослойных просветляющих покрытий для кремниевых солнечных элементов на основе алмазоподобных углеродных пленок.

Авторы благодарны доктору физ.-мат. наук, профессору Н.Л. Дмитруку, доктору физ.-мат. наук А.В. Саченко и канд. физ.-мат. наук В.П. Костылеву за полезные замечания и обсуждение материалов работы.

## Список литературы

- [1] *Колтун М.М.* Оптика и метрология солнечных элементов. М.: Наука, 1985. 280 с.
- [2] *Lique A.* Solar cells and optics for photovoltaics. Bristol-Philadelphia, 1989.
- [3] *Wu W.F., Chiou B.S.* // Appl Sur. Sci. 1997. Vol. 115. P. 96–102.
- [4] *Lemiti M., Boyeaux J.P., Vernay M.* et al. // Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. and Exhib. Photovolt. Solar Energy Conversion. Vienna, 1998. P. 1471–1474.
- [5] *Vong M.S.W., Sermon P.A.* // Thin Solid Films. 1997. Vol. 293. P. 185–195.
- [6] *Nishitani M., Ikeda M., Negami T.* et al. // Solar Energy Mater. & Solar Cells. 1994. Vol. 35. P. 203–208.
- [7] *Deng X., Miller G., Wang R.* et al. // Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. and Exhib. Photovolt. Solar Energy Conversion. Vienna, 1998. P. 700–712.
- [8] *Doshi P., Jellison J.S., Rohatgi A.* // J. Appl. Optics. 1997. Vol. 36. P. 7826–7837.
- [9] *Ekai R., Verbeek M., Nagel H.* et al. // Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. and Exhib. Photovolt. Solar Energy Conversion. Vienna, 1998. P. 1430–1433.
- [10] *Litovshenko V.G., Klyui N.I., Romanyuk A.B.* et al. // Proc. 2<sup>nd</sup> World Conf. and Exhib. Photovolt. Solar Energy Conversion. Vienna, 1998. P. 3715–3718.
- [11] *Klyui N.I., Litovchenko V.G., Rozhin A.G.* et al. // Solar Energy Mater. & Solar Cells. 2002. Vol. 72. P. 597–603.
- [12] *Robertson J.* // Mater. Sci. Eng. R. 2002. Vol. 37. P. 129–281.
- [13] *Semenovich V.A., Klyui N.I., Kostilyov V.P.* et al. // J. CVD. 1997. Vol. 5. P. 213.
- [14] *Evtukh A.A., Litovchenko V.G., Klyui N.I.* et al. // J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. Vol. 17. P. 679–683.
- [15] *Zhao J., Green M.* // IEEE Trans. Electr. Devices. 1991. Vol. 38. P. 1925–1934.
- [16] *Бернинг П.Х.* Физика тонких пленок. М.: Мир, 1967.
- [17] Handbook of optical constants of solids / Ed. by Palik E.D. Orlando: Academic Press Inc., 1985.
- [18] *Вислоух В.А.* В: Физическая энциклопедия, т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988.
- [19] *Борн М., Вольф Э.* Принципы оптики. М.: Наука, 1973.
- [20] *Cannillas A., Polo M.C., Andujar J.L.* et al. // Diamond and Related Mater. 2001. Vol. 10. P. 1132.