

Б.А. НАДЖАФОВ,¹ В.В. ДАДАШОВА²¹ Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
(Ул. Б. Вахабаде, 9, Баку AZ1143; e-mail: bnajafov@rambler.ru, bnajafov@physics.ab.az)² Бакинский Государственный Университет
(Ул. З. Халилова, 23, Баку AZ1143)

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО АМОРФНОГО КРЕМНИЯ-УГЛЕРОДА И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

УДК 539

В работе рассмотрены некоторые параметры тонких пленок гидрогенизированного аморфного сплава кремния-углерода ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) ($x = 0; 0,5$) и нанокристаллического кремния ($нк\text{-Si}$). На основе этих пленок разработаны солнечные элементы с барьерами Шоттки, $n\text{-i-p}$ - и двойным $n\text{-i-p}$ -гетеропереходом. Элементы двойных гетеропереходов $a\text{-SiC}/a\text{-Si}/нк\text{-Si}$, в которых p -слой изготавливался из $a\text{-SiC:H}$ и использовался в качестве "окна", и n -слой изготавливался из $нк\text{-Si}$. Исследованы вольт-амперные характеристики при освещении для каждого типа солнечных элементов. Установлено, что наибольшее значение коэффициента полезного действия солнечных элементов с двойным $n\text{-i-p}$ -гетеропереходом в случае освещения с интенсивностью 100 мВт/см^2 площади элементов 1 см^2 составляет 11,5%.

Ключевые слова: пленки гидрогенизированного аморфного сплава кремния-углерода, пленки нанокристаллического кремния, плазмохимический метод, кристаллит, к.п.д. солнечного элемента.

1. Введение

Пленки гидрогенизированного аморфного сплава кремния-углерода ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) и нанокристаллического кремния ($нк\text{-Si}$) по сравнению с пленками аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) имеют большую ширину запрещенной зоны и лучшие оптоэлектронные свойства в видимой части спектра, а также являются термодинамически более стабильными и радиационно-стойкими [1–3]. Эти свойства позволяют использовать их для создания солнечных элементов [4–7]. По сравнению с пленками типа $a\text{-Si:H}$ гидрогенизированные аморфные сплавы кремния-германия ($a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$) имеют меньшую ширину запрещенной зоны и низкие фотопроводящие свойства. Поэтому пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$,

легированные фосфором и бором, а также $нк\text{-Si}$ представляют большой интерес, чем другие сплавы кремния.

Эксперименты показывают, что аморфные пленки с изменением технологических параметров и условий осаждаются на различных структурных фазах. В работе [4] методами рентгеновской дифракции и ИК спектроскопии исследованы нанокристаллические пленки SiC толщиной 0,5–1,0 мкм, полученные магнетронным распылением на подложке кварца при температуре 200–600 °С в плазме 80% H_2 –20% Ar . При повышении температуры от 300 до 600 °С наблюдалось увеличение плотности нанокристаллов SiC , средний размер которых составлял 5 нм. Аналогичный результат был получен также в работе [3] для нанокристаллического Si , полученного плазмохимическим осаждением.

© Б.А. НАДЖАФОВ, В.В. ДАДАШОВА, 2013

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

В данной работе исследовались пленки гидрогенизированного аморфного сплава кремния-углерода ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$), легированного бором и аморфного нанокристаллического $nc\text{-Si}$, легированного фосфором (PH_3), полученные методом плазмохимического осаждения. Уровень мощности разряда достигал 20–200 Вт, температура подложки $T_S = 200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$, время осаждения пленок 0,5–1 ч, скорость осаждения изменялась в пределах 3–5 $\text{Å}/\text{с}$ и толщина пленок $d = 100\text{--}7000\text{ Å}$. Расход газа составлял 0,5–6,0 $\text{см}^3/\text{мин}$ и давление при этом было $5 \cdot 10^{-3}\text{--}10^{-4}$ Торр. Пленки перед осаждением тщательно обрабатывались химически и обезгаживались в вакууме при $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$. Конструкция установки для получения плёнок была подробно описана в работах [3, 8]. Аморфные трехкомпонентные сплавы $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ получались из газовых смесей SiH_4 , CH_4 и H_2 . Водород добавлялся в следующих соотношениях: $[\text{PH}_3/\text{SiH}_4]/\text{H}_2 = 1/20$ для n -типа плёнок, $[\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4+\text{CH}_4]/\text{H}_2 = 1/10$ для p -типа плёнок.

Используя анализ полуширины рентгеновских линий (по дифракционным пикам отражения от

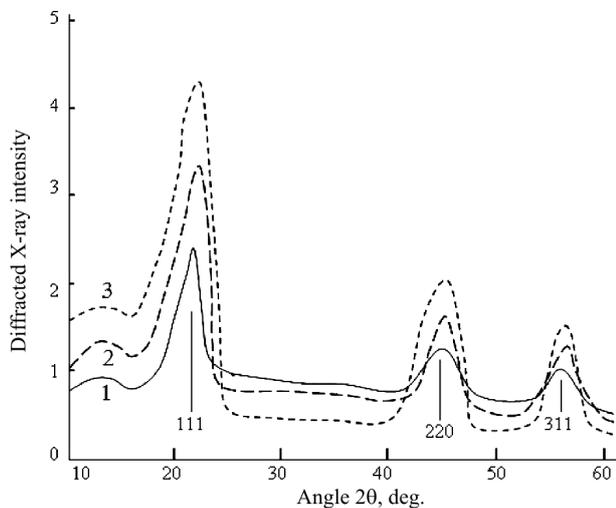


Рис. 1. Угловые зависимости интенсивности (I_x) рассеяния рентгеновского излучения нанокристаллического кремния: 1 – состояние легированной пленки с бором (B_2H_6) после осаждения при температуре подложки $T_S = 300\text{ }^\circ\text{C}$; 2 – состояние легированной пленки с фосфором (PH_3) после осаждения при температуре подложки $T_S = 300\text{ }^\circ\text{C}$; 3 – состояние нелегированной пленки после осаждения при температуре подложки $T_S = 300\text{ }^\circ\text{C}$

плоскостей $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$), рассчитывался средний размер кристаллитов (δ), который для пленок с площадью 50 нм^2 и легированных фосфором при мощности высокочастотного разряда $W_{\text{rf}} = 150\text{ Вт}$ и температуре подложки $T_S = 300\text{ }^\circ\text{C}$ составлял 8 нм (рис. 1, кривая 2). Для нелегированных плёнок, площадь которых 75 нм^2 , размеры кристаллитов составляют до 8 нм (рис. 1, кривая 3). При легировании пленок бором (B_2H_6) с площадью 30 нм^2 размеры кристаллитов (δ) равны 5 нм (рис. 1, кривая 1).

Плёнки $nc\text{-Si}$ получают при более высоких мощностях разряда ($\sim 200\text{ Вт}$) и температуре подложки $T_S = 300\text{ }^\circ\text{C}$. Плёнки, осажденные при мощности разряда до 100 Вт, дают дифракционную картину, свойственную аморфному кремнию, а плёнки, полученные при мощностях разряда более 100 Вт, дают дифракционные картины, характерные для аморфно-нанокристаллической фазы. Средний размер кристаллитов в каждой плёнке оценивался по методу Дебая-Шеррера из полуширины дифракционной линии.

Рассеяние рентгеновского излучения от плоскостей $\langle 111 \rangle$ кристаллической решетки кремния, угловые положения пиков $2\theta_p$, их высота I_p и полуширина $\Delta(2\theta)$ для легированных и нелегированных пленок различаются. Предполагая, что производная $I_p \cdot \Delta(2\theta)$ пропорциональна объему нанокристаллической фазы X_c , определялся её объем в пленках $nc\text{-Si}$ после их осаждения. Полученные результаты показывают, что в свежесоздаваемых нелегированных пленках нанокристаллическая фаза в аморфной сетке составляет 70% всего объема плёнки. Для плёнок $nc\text{-Si}$, легированных фосфором (PH_3), весь объем кристаллитов в пленке составляет 50%, при легировании бором он составляет 30% соответственно. Подобные же результаты наблюдаются также для плоскостей $\langle 220 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$ кристаллической решетки кремния. По мере увеличения температуры после термической обработки при $500\text{ }^\circ\text{C}$ происходит эффузия водорода, а его концентрация в нелегированной плёнке $nc\text{-Si}$ уменьшается от 24 ат.% до 8 ат.% (рис. 3). Полученные результаты схематически показаны на рис. 2, а и в. С дальнейшим увеличением температуры отжига её значение приближается к 1 ат.%. Полученные результаты проверены также и методом ИК спектра поглощения. Исходя из этих результатов, можно утверждать, что моно-

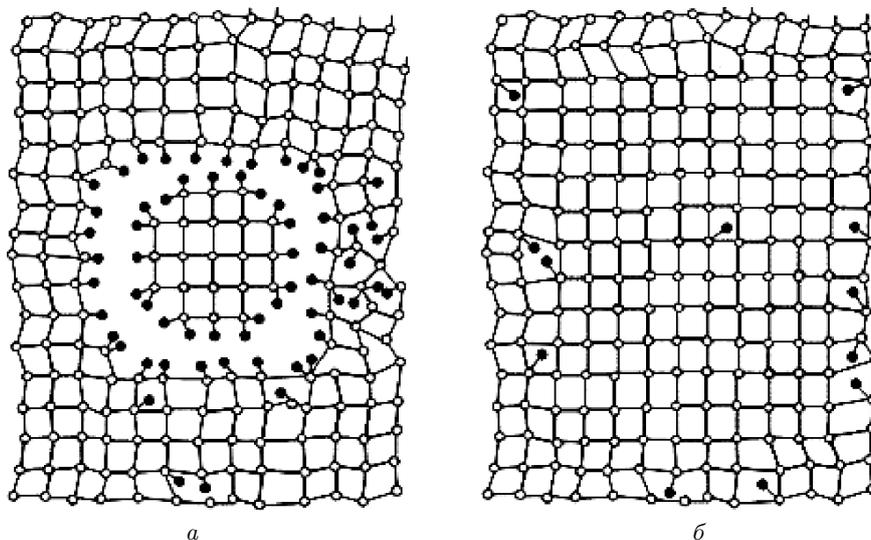


Рис. 2. Схематическая модель для структуры плёнок *нк*-Si: *a* – состояние после осаждения; *б* – состояние после отжига во время $t = 1$ час и $T_a \geq 600$ °C

гидридные Si–H и дигидридные Si–H₂ комплексы ведут себя как пространственный барьер в объеме пленок и изменяют рост нанокристаллов [9].

3. Создание солнечных элементов

Изучению солнечных элементов на основе водороднизированных аморфных плёнок *a*-Si:H и их сплавов посвящен ряд работ [1–12]. Отметим, что такие сплавы характеризуются двумя фазами: аморфные и нанокристаллические, наиболее интересными из которых являются фазы, находящиеся на границе кристалличности, которые считаются наиболее стабильными для создания солнечных элементов. Для повышения фотопроводимости в плёнки вводят водород или получают плёнки в водородной среде. Кристаллизация улучшает термодинамическую устойчивость плёнки, а водородизация повышает качество плёнки. При этом требуется определить оптимальный режим для получения плёнок.

Для получения фотогальванического эффекта элементы освещались источником света с интенсивностью ~ 100 мВт/см².

Элементы двойных *n-i-p*-гетеропереходов со структурами стекло/ОИО/*i*(*a*-Si:H)/*n*⁺(*нк*-Si) получены следующим образом: слой *a*-SiC:H *p*-типа, легированный бором [B₂H₆/(SiH₄ + CH₄) = 0,1%] и толщиной 300 Å, осаждается на прозрачную проводящую пленку из оксидов индия-олова

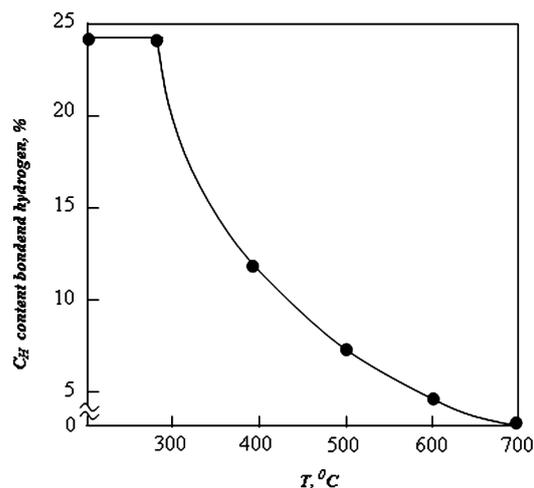


Рис. 3. Зависимость концентрации водорода от температуры отжига T_a

(ОИО), предварительно напыленную на стеклянную подложку. Затем осаждался нелегированный *i*-слой *a*-Si:H толщиной $d = 7000$ Å с последующим нанесением на него слоя *нк*-Si *n*-типа, легированного фосфором (PH₃/SiH₄ = 0,5%), толщиной 500 Å. Последним наносился контакт сплавов Ti/Ag. Коэффициент оптического поглощения (α) для *i*-слоя в видимой области спектра достигал $5 \cdot 10^4$ см⁻¹ и описывался соотношением:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_0), \quad (1)$$

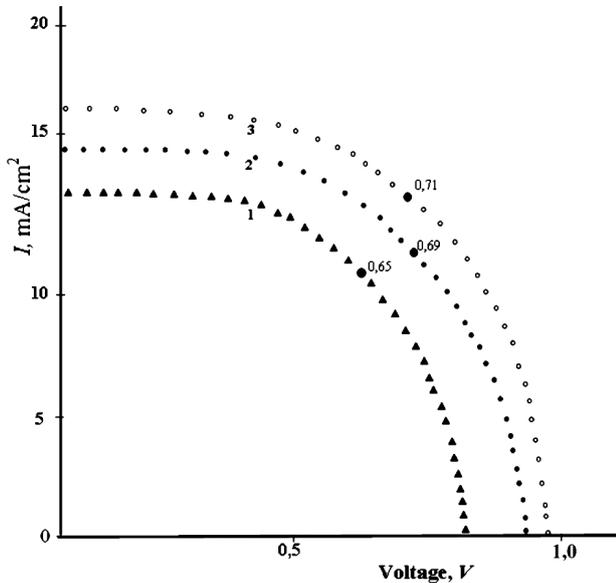


Рис. 4. Характеристики солнечного элемента при освещении 100 мВт/см². Кривая 1 для типа барьер Шоттки, кривая 2 для типа *n-i-p*-гетеропереходы, кривая 3 для типа двойных гетеропереходов

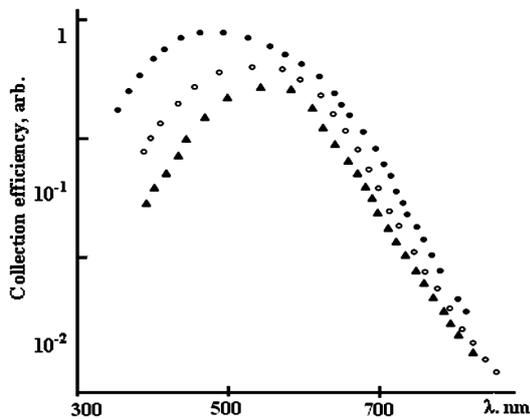


Рис. 5. Зависимость коэффициента собирания от длины волны падающего света для солнечных элементов: ▲ – солнечный элемент типа барьера Шоттки; ○ – солнечный элемент типа *n-i-p*-переходов; ● – солнечный элемент типа двойных *n-i-p*-гетеропереходов

где коэффициент $B = 539 \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{-1/2}$ определялся экстраполяцией линейной зависимости $\sqrt{\alpha h\nu}$ от энергии фотонов ($h\nu$); $E_0 = 1,80 \text{ эВ}$ – ширина запрещенной зоны. При использовании слишком тонкого “окна” для вывода излучения, увеличивается величина напряжения разомкнутой цепи (V_∞), а при слишком большой толщине “окон” увеличи-

вается плотность тока короткого замыкания (I_{sc}). Поэтому выбирались оптимальные толщины для “окон”. Именно, самые большие V_∞ и I_{sc} получаются при толщине “окна” 300 Å. Это, в свою очередь, характеризует коэффициент полезного действия элементов. Максимальный к.п.д. составлял $\eta = 11,5\%$, плотность тока короткого замыкания $I_{sc} = 17,0 \text{ мА/см}^2$, напряжение разомкнутой цепи $V_\infty = 0,96 \text{ В}$, коэффициент заполнения $\xi = 0,71$ (рис. 4, кривая 3).

Аналогично были созданы высокоэффективные солнечные элементы на подложке из нержавеющей стали со структурой *n-i-p*-гетеропереходов ОИО/ n^+ (*нк*-Si)/*i*(*a*-Si:H)/ p^+ (*нк*-Si).

Нанокристаллические пленки n^+ (*нк*-Si), легированные фосфором, толщиной 500 Å осаждались при температуре подложки 300 °С и мощности ВЧ разряда 150 Вт. Слой p^+ (*нк*-Si) изготавливался толщиной 300 Å, затем при тех же условиях в том же реакторе осаждался n^+ слой. Толщина *i*-слоя составляла $d = 5000 \text{ Å}$.

В качестве покрытия был выбран состав оксид-индий-олово (ОИО) с пропусканием света 80%. Для переднего контакта использовался Al, а для заднего контакта – нержавеющая сталь. Слой p^+ и n^+ , соответственно, изготавливался из смеси газов B_2H_6 и PH_3 . Отметим, что $\mu_p\tau_p/\mu_n\tau_n \approx 0,01$ ($\mu\tau$ – время жизни носителей, умноженное на подвижность дырок и электронов, соответственно). Созданные солнечные элементы имеют следующие показатели: ток короткого замыкания элементов $I_{sc} = 14,9 \text{ мА/см}^2$, напряжение разомкнутой цепи $V_\infty = 0,92 \text{ В}$, коэффициент заполнения $\xi = 0,69$ и коэффициент полезного действия $\eta = 9,45\%$ (рис. 4, кривая 2).

Чтобы улучшить качество солнечного элемента и воспроизводимость работы, на подложку в начале наносился n^+ слой толщиной 300 Å из нанокристаллической Si. Затем *i*-слой, изготовленный на основе *a*-Si:H толщиной 5000 Å, и для получения барьера наносился металлический слой Pt толщиной 100 Å. Для переднего контакта использовался Pd, а для заднего контакта – стальная подложка. Используя зависимость I_{sc} от V_∞ из соотношения

$$V_\infty = \frac{n'kT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (2)$$

определялся коэффициент качества диода, который при освещении составлял $n' = 1,58; 1,82;$

2,1 для барьера Шоттки, $n-i-p$ -гетеропереходов и двойных гетеропереходов соответственно [13, 14].

Плотность тока насыщения диодов определяется формулой

$$I_0 = q\mu_c N_c E_c \exp\left(-\frac{\varphi_B}{kT}\right), \quad (3)$$

где $\mu_c = 20 \text{ см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$ – подвижность электрона в зоне проводимости, $N_c = 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, $E_c = 10^4 \text{ В/см}$; q – заряд электрона [15].

Высота барьера φ_B определяется с помощью выражений (2) и (3):

$$V_\infty = \frac{n^I kT}{8} [\ln I_{sc} - \ln (q\mu_c N_c E_c)] + n^I \varphi_B. \quad (4)$$

Температурная зависимость V_∞ , отсекаемой кривой на оси ординат (при $T = 0$), равна φ_B , поскольку $n^I \approx 1$ и значение $\varphi_B = 1,1 \text{ эВ}$ [13–15].

Из вольт-фарадных ($C-V$) характеристик [13, 14] находим значение внутреннего потенциала $V_0 = 0,42 \text{ В}$ и плотность пространственного заряда $N \sim 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; затем для определения обедненного слоя используем уравнение из [13] в виде

$$W_e = (\varepsilon/2\pi q)^{1/2} (V_0/N)^{1/2}, \quad (5)$$

где q – заряд электрона, находим, что ширина обедненного слоя $W_e = 0,35 \text{ мкм}$.

Из рис. 4, кривая 1, определялось значение наибольшего к.п.д. $\eta = 6,05\%$ и наилучшего $I_{sc} = 12,1 \text{ мА/см}^2$, при $V_\infty = 0,77 \text{ В}$ и $\xi = 0,65$.

На рис. 5 показана зависимость коэффициента собирания от длины волны света при потоке фотонов $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в режиме короткого замыкания.

Эффективность собирания носителей (ЭС) $Y(\lambda)$ при разных длинах волн определялась как отношение числа падающих фотонов к числу свободных носителей, собранных внешней цепью [16, 17]:

$$Y(\lambda) = I_p(\lambda)/eN(\lambda), \quad (6)$$

где $I_p(\lambda)$ – плотность фототока, имеет значение 10 мА/см^2 , $N(\lambda)$ – поток падающих фотонов, e – заряд свободных носителей.

В случае насыщения фототока, когда все возбужденные носители собираются в режиме короткого замыкания, измеренный коэффициент собира-

ния не зависит от обратного смещения. Наблюдаемое смещение максимума и уменьшение коэффициента эффективности собирания в длинноволновых областях спектра объясняется уменьшением коэффициента поглощения α для активного i -слоя при распространении пространственного заряда в солнечных элементах и потерей энергии. При освещении элементов светом с длиной волны в интервале $0,3-0,9 \text{ мкм}$ с интенсивностью 100 мВт/см^2 в течение 720 часов никаких изменений их характеристик (по фотовольтаическим свойствам) не наблюдалось.

4. Заключение

Аморфные гидрогенизированные трехкомпонентные сплавы $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, легированные бором (B_2H_6), в качестве p -типа “окон” и нанокристаллический кремний ($нк\text{-Si}$), легированный бором и фосфором (PH_3), осаждались плазмохимическим методом в различных технологических условиях.

Используя анализ полуширины рентгеновских линий рассчитывался средний размер кристаллитов (δ), который для нелегированных свежесоздаваемых пленок $нк\text{-Si}$ с площадью 75 нм^2 составлял 10 нм . При легировании фосфором и бором пленок с площадями 50 нм^2 до 30 нм^2 , средние размеры кристаллитов уменьшались от 8 нм до 5 нм соответственно.

Результаты исследований, проведенных в этой работе, показывают, что пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ и $нк\text{-Si}$ являются перспективными материалами для создания солнечных элементов. Найдено, что к.п.д. солнечного элемента площадью $1,0 \text{ см}^2$ составляет $\eta = 6,05\%$; $\eta = 9,45\%$; $\eta = 11,5\%$ для барьера Шоттки, $p-i-n$ - и двойных $p-i-n$ -гетеропереходов соответственно.

1. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски, *Физика гидрогенизированного аморфного кремния* Вып. 2: *Электронные и колебательные свойства* (Мир, Москва, 1988).
2. В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, В.Н. Неведомский, А.П. Сазонов, *ФТП* **36**, 238 (2003).
3. В.А. Najafov and V.R. Figarov, *Int. J. Hydrog. Ener.* **35**, 4361 (2010).
4. H. Colder, R. Rizk, M. Morales, P. Marie *et al.*, *J. Appl. Phys.* **98**, 543 (2005).
5. H. Zhuhua, L. Xianbo, D. Hongwei, C. Shibin, Z. Yi, F. Elvira, and M. Rodrigo, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1900 (2006).
6. B. Francesco and F. Enza, *Thin Solid Films* **33**, 34 (2003).

7. M.G. Park, W.S. Choi, B. Hong, Y.T. Kim *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. A **20**, 861 (2002).
8. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, Альтернативная энергетика и экология **24**, 79 (2005).
9. Б.А. Наджафов, *Актуальные проблемы физики. Материалы II Республиканской конференции* (Баку, Азербайджан, 2008), 46.
10. M. Cardona, Phys. Status Solidi B **118**, 463 (1983).
11. Б.А. Наджафов, Альтернативная энергетика и экология **11**, 174 (2007).
12. D.J. Staebler, R.S. Crandall, and R. Willams, Appl. Phys. Lett. **39**, 733 (1981).
13. М. Бродски, *Аморфные полупроводники* (Мир, Москва, 1982).
14. В.А. Najafov and V.R. Figarov, Int. J. Sustain. Ener. **26**, No. 4, 7 (2007).
15. Б.А. Наджафов, ФТП **34**, 1383 (2000).
16. А. Меден, М. Шо, *Физика применения аморфных полупроводников* (Мир, Москва, 1991).
17. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, Неорганические материалы **45**, 711 (2009).

Получено 23.11.12

Б.А. Наджафов, В.В. Дадашова

ОПТОЭЛЕКТРОННИ ВЛАСТИВОСТІ
ТОНКИХ ПЛІВОК ГІДРОГЕНІЗОВАНОГО
АМОРФНОГО КРЕМНІЮ-ВУГЛЕЦЮ
І НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

Резюме

У роботі розглянуто деякі параметри тонких плівок гідрогенізованого аморфного сплаву кремнію-вуглецю ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) ($x = 0; 0,5$) і нанокристалічного кремнію

($nc\text{-Si}$). На основі цих плівок розроблено сонячні елементи з бар'єрами Шотткі, $n\text{-i-p}$ і подвійним $n\text{-i-p}$ гетеропереходом. Елементи подвійних гетеропереходів $a\text{-SiC}/a\text{-Si}/nc\text{-Si}$, в яких p -шар виготовлявся з $a\text{-SiC:H}$ і використовувався як "вікна", і n -шар виготовлявся з $nc\text{-Si}$. Досліджено вольт-амперні характеристики при освітленні для кожного типу сонячних елементів. Встановлено, що найбільше значення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів з подвійним $n\text{-i-p}$ гетеропереходом у разі освітлення з інтенсивністю 100 мВт/см^2 площі елементів 1 см^2 становить $11,5\%$.

Б.А. Najafov, V.V. Dadashova

OPTOELECTRONIC PROPERTIES
OF HYDROGENATED AMORPHOUS SILICON-CARBON
AND NANOCRYSTALLINE-SILICON THIN FILMS

Summary

Some parameters of thin films fabricated of hydrogenated amorphous silicon-carbon alloys $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ with $x = 0$ and 0.5 and nanocrystalline silicon ($nc\text{-Si}$) and serving as a basis for developing solar cells including a Schottky barrier and $p\text{-i-n}$ and double $p\text{-i-n}$ heterojunctions have been considered. In double $p\text{-i-n}$ heterojunctions, $a\text{-SiC}/a\text{-Si}/nc\text{-Si}$, the p -layer was made from $a\text{-SiC:H}$ and used as a "window", and the n -layer was made from $nc\text{-Si}$. The current-voltage characteristics of solar cells of each type at their illumination are studied. The highest efficiency of 11.5% was found for solar cells with the double $p\text{-i-n}$ heterojunctions in the case where a cell 1 cm^2 in area was illuminated with light of a 100-mW/cm^2 intensity.