

© 1999р. В.І. Горбулик, М.І. Ключ*, В.Г. Литовченко*,
В.П. Костильов*, А.Б. Романюк*

ОКБ "Рута", Чернівці

*Інститут фізики напівпровідників НАН України, Київ

ПОЛІПШЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНІЄВИХ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НАНЕСЕННЯМ ЗАХИСНИХ ТА ПРОСВІТЛЮЮЧИХ a -C:H:N ПЛІВОК

Досліджено вплив умов нанесення на оптичні властивості плівок a -C:H:N. Показано, що при зміні вмісту азоту у газовій суміші та тиску газу у реакційній камері можуть бути отримані плівки з показником заломлення і оптичною шириною забороненої зони у межах 1,6-2,2 та 1,75-4,0 еВ, відповідно. Продемонстровано, що застосування плівок a -C:H:N як просвітлюючих покриттів, дозволяє підвищити коефіцієнт корисної дії кремнієвих сонячних елементів у 1,3-1,43 рази. Нанесення товстих (~1500 нм) захисних плівок a -C:H:N дозволяє запобігти радіаційній деградації сонячних елементів під дією протонного та ультрафіолетового опромінення.

Influence of deposition conditions on a -C:H:N film optical properties has been studied. It was shown that the films having refractive index and optical bandgap within the range from 1,6 to 2,2 and from 1,75 to 4,0 eV, respectively, may be synthesized by changing of nitrogen content in the gas mixture and total gas pressure. It has been also demonstrated that silicon solar cell efficiency may be increased by a factor of 1,3-1,43 after deposition of antireflecting a -C:H:N films. Thick (~1500 nm) protective a -C:H:N films enable to prevent solar cells degradation under action of proton and ultraviolet irradiation.

Одним з найбільш ефективних шляхів підвищення коефіцієнта корисної дії сонячних елементів (СЕ) є нанесення на їх лицеву сторону антивідбиваючих, просвітлюючих покриттів [1]. Це дозволяє різко зменшити відбивання світла від лицевого боку СЕ і є особливо актуальним для СЕ, виготовлених на основі матеріалів, що мають великий показник заломлення n в області максимуму сонячного спектра. Наприклад, для кремнію у спектральному інтервалі 400÷1100 нм n змінюється від 5,2 до 3,5, що дає значення коефіцієнта відбивання у межах 30-50% [2]. Як правило, для Si в якості просвітлюючих використовуються плівки SiO₂, Si₃N₄ та ін. [1]. Водночас, указані матеріали або не задовольняють умову оптимального просвітлення для одношарового покриття $n_{film} = \sqrt{n_{substrate}}$, або наносяться при досить високих температурах, що може погіршити параметри СЕ. Останнім часом з'явилися роботи, в яких продемонстровано перспективність застосування алмазоподібних вуглецевих плівок (АПП) для просвітлення і захисту СЕ [3-6]. Перевагами АПП є їх висока міцність, хімічна

і радіаційна стійкість, а також можливість у широких межах змінювати їх оптичні властивості при зміні умов нанесення. Разом з тим, однією з проблем, що обмежує використання АПП є наявність у них значних внутрішніх механічних напружень. Рівень цих напружень може бути суттєво зменшений при введенні у плівку азоту у концентрації у кілька атомних відсотків [7]. При цьому змінюється не тільки величина внутрішніх механічних напружень, а і оптичні властивості плівок [8]. У зв'язку з цим, вивчення впливу азоту на оптичні властивості АПП є актуальним з точки зору дослідження фізичних механізмів формування АПП. З іншого боку встановлення оптимальних технологічних режимів, що дозволять отримувати АПП з наперед заданими властивостями, має велике практичне значення, зокрема, при застосуванні АПП для покращення характеристик СЕ [9].

У даній роботі досліджується можливість застосування нового класу АПП, а саме a -C:H:N (аморфні вуглецеві гідрогенізовані плівки леговані азотом) як захисних та просвітлюючих покриттів для СЕ на основі кремнію.

Плівки $a\text{-C:H:N}$ отримані методом плазмімічного осадження з плазми високо частотного розряду 13,56 МГц. Використовувалась суміш газів $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2$, а вміст азоту у газовій суміші змінювався за рахунок поступового заміщення водню азотом. Напруга високо частотного зміщення на підкладинці була фіксованою і складала 1900 В, а осадження плівок проводилось при кімнатній температурі. Тиск газу у реакційній камері P змінювався від 0,2 до 0,8 Торр. Плівки наносились на лицевий бік SE з індукованим $p\text{-}n$ переходом [10], виготовлених на основі кремнію. SE без та із захисними $a\text{-C:H:N}$ плівками імплантувались іонами H^+ з енергією 100 кеВ дозою 10^{16} см^{-2} . Товщини, значення показника заломлення та коефіцієнта екстинкції плівок вимірювались з допомогою лазерного еліпсометра ЛЕФ-3М на довжині хвилі $\lambda=632,8$ нм. Спектри оптичних констант вимірювались на спектральному фотометричному еліпсометрі, а з виміряних спектрів по відомому співвідношенню Тауца визначалось значення оптичної ширини забороненої зони.

На рис.1 представлені залежності показника заломлення плівок $a\text{-C:H:N}$ від вмісту азоту у плазмі та тиску газу у реакційній камері. Видно, що вказані залежності є немонотонними, а n може змінюватися від 1,6 до 2,2. Отже, при певних умовах можна отримати плівки, які відповідають умові оптимального просвітлення для кремнію: оскільки $n_{\text{Si}}=3,96$ при $\lambda=632,8$ нм, то значення n_{film} має бути $\sim 2,0$, що потрапляє у наведений вище діапазон зміни показника заломлення плівки $a\text{-C:H:N}$. Відзначимо, що коефіцієнт екстинкції на довжині хвилі $\lambda=632,8$ нм не перевищував 0,1 для плівок з $n=2,0$ і 0,005 для плівок з $n=1,6$. Визначені зі спектрів оптичних констант значення оптичної ширини забороненої зони E_{opt} для плівок, отриманих при двох крайніх значеннях тиску газу у реакційній камері наведені на рис.2. Як видно з рис.2, мінімальне значення E_{opt} дорівнює 1,76 еВ і може досягати майже 4 еВ для плівок, отриманих при $P=0,2$ Торр і $P_{\text{N}_2}=10\%$ та при $P=0,8$ Торр і $P_{\text{N}_2}=40\%$, відповідно. Для плівок, отриманих при $P=0,2$ Торр значення E_{opt} змінюється менше, ніж для плівок отриманих при $P=0,8$ Торр і лежить у межах 1,76-2,2 еВ, що обумовлено зміною кінетичної енергії йонів у плазмі у процесі осадження [11]. Відзначимо, що більшим значенням n та k відповідають менші значення E_{opt} і навпаки.

Немонотонний характер зміни n та E_{opt} у залежності від вмісту азоту у газовій суміші, а отже і у плівці, може бути інтерпретований у рамках моделі, яка враховує вплив азоту на структуру плівок. При цьому, при малих концентраціях, азот вбудовується на границях sp^2 -кластерів, збільшуючи вміст sp^2 -розупорядкованої фази [11]. Останнє, у свою чергу, має призводити до збільшення n і k та зменшення E_{opt} , що і спостерігається в експерименті (рис.1,2). При подальшому збільшенні вмісту азоту у плівці, надлишковий азот починає вбудовуватись між sp^2 -кластерами. Це викликає часткову релаксацію механічних напружень у плівці і стимулює формування sp^2 -координованих зв'язків вуглець-водень. При цьому n і k зменшуються, а E_{opt} зростає.

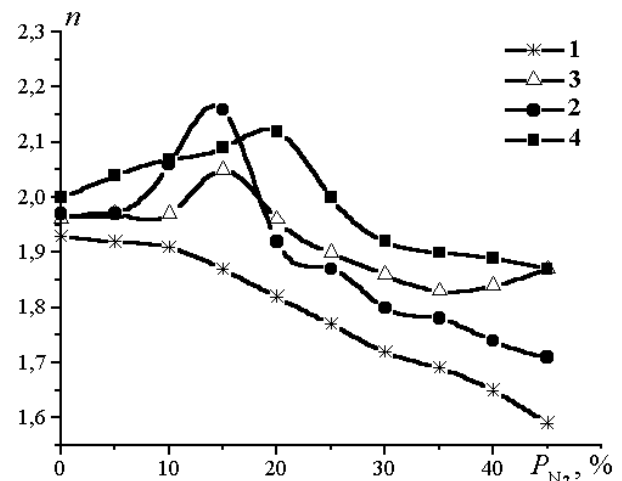


Рис.1. Залежності показника заломлення n $a\text{-C:H:N}$ плівок від тиску газу P та вмісту азоту P_{N_2} у газовій суміші. $P=0,8$ Торр (1); $0,6$ Торр (2); $0,4$ Торр (3); $0,2$ Торр (4).

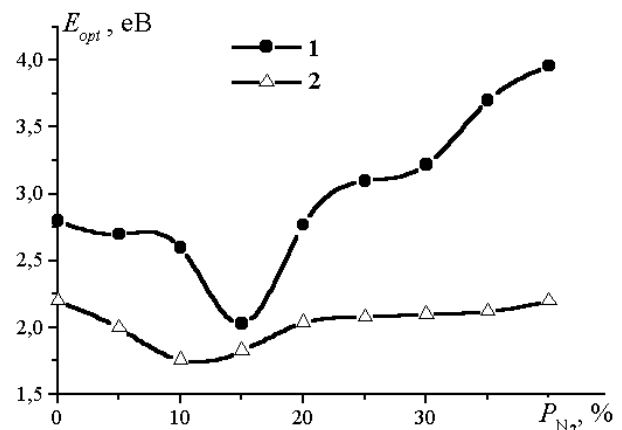


Рис.2. Залежності оптичної ширини забороненої зони E_{opt} від тиску газу P та вмісту азоту P_{N_2} у газовій суміші. $P=0,8$ Торр (1); $0,2$ Торр (2).

Таблиця 1. Параметри *a*-C:H:N плівок та значення к.к.д. сонячних елементів на основі Si без (№) та із захисними (№а) і просвітлюючими плівками. Зразки 3б та 4а це зразки 3а та 4, відповідно, після імплантації йонів H⁺ з *E*=100 кеВ, *D*=5,10¹⁵ см⁻².

№ зразка	Плівка <i>a</i> -C:H:N						к.к.д. СЕ, %
	<i>P</i> _{N₂} , %	<i>P</i> , Торр	<i>d</i> , нм	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>E</i> _{opt} , еВ	
1	—	—	—	—	—	—	10,4
1а	5	0,2	67	2,04	0,124	2,0	14,0
2	—	—	—	—	—	—	9,96
2а	5/40	0,2/0,8	70/108	2,04/1,65	0,124/0,005	2,0/3,96	14,2
3	—	—	—	—	—	—	11,3
3а	40	0,8	1500	1,65	0,005	3,96	10,3
3б	40	0,8	1500	1,66	0,006	3,94	10,2
4	—	—	—	—	—	—	11,3
4а	—	—	—	—	—	—	4,3

Як уже відзначалось вище, для оптимального просвітлення кремнієвих СЕ найбільш придатні плівки з показником заломлення *n*~2,0, тобто отримані при низькому вмісті азоту у газовій суміші. У той же час, як захисні покриття для СЕ космічного використання, більш перспективними є плівки, отримані при високому вмісті азоту у газовій суміші. Це обумовлено тим, що для захисту від протонів сонячного вітру та ультрафіолетового опромінення, плівки мають бути якомога товстими. При цьому суттєву роль починають відігравати значення *E*_{opt} та *k*, які обумовлюють втрати на поглинання світла у плівці.

У таблиці 1 наведені параметри *a*-C:H:N плівок та значення к.к.д. СЕ на основі Si без та із захисними і просвітлюючими плівками. Також представлені значення к.к.д. СЕ після опромінення протонами. Видно, що нанесення навіть одношарового покриття на основі плівки *a*-C:H:N дозволяє збільшити к.к.д. СЕ у 1,35 рази (зразок №1а). Після нанесення оптимізованого двошарового покриття к.к.д. СЕ збільшився для зразка 2а у 1,43 рази (рис.3). Цікаво відзначити, що у даному випадку збільшення к.к.д. зумовлено не тільки збільшенням струму короткого замикання, тобто власне просвітлюючим ефектом. Як видно з таблиці 1 та рис.3 нанесення *a*-C:H:N плівок привело до суттєвого збільшення напруги холостого ходу та фактору заповнення ВАХ. На нашу думку це зумовлено як пасивацією рекомбінаційно активних центрів на поверхні СЕ, так і, можливо, гетеруванням дефектів і домішок з об'єму СЕ при нанесенні АПП.

Після нанесення товстих (~1500 нм) захисних *a*-C:H:N плівок к.к.д. СЕ дещо погіршується (зразок №3а). Разом з тим, така структура є стійкою до дії протонного опромінення (зразок №3б), тоді як к.к.д. незахищеного СЕ після такої обробки катастрофічно падає (зразок №4а). Також прове-

дені експерименти по вивченню впливу жорсткого ультрафіолетового опромінення на власності СЕ без та із захисними покриттями на основі АПП. Встановлено, що після ультрафіолетового опромінення (використовувалась кріптонова лампа) параметри СЕ з тонким шаром SiO₂ погіршувались, тоді як характеристики СЕ із захисною *a*-C:H:N плівкою навіть дещо покращувались. Останнє, очевидно, зумовлено зменшенням поглинання у захисній *a*-C:H:N плівці за рахунок компенсації станів у хвостах зон при ультрафіолетовому стимульованому вбудовуванні кисню у плівку [12,13].

Відзначимо, що можливість зміни тиску газу і/або напруги високо частотного зміщення прямо у процесі осадження [5] відкриває можливість отримання багатшарових просвітлюючих покриттів на основі плівок *a*-C:H:N з градієнтом показника заломлення по товщині. Це може дозволити одночасно розв'язати задачу оптимального просвітлення і підвищення радіаційної стійкості СЕ.

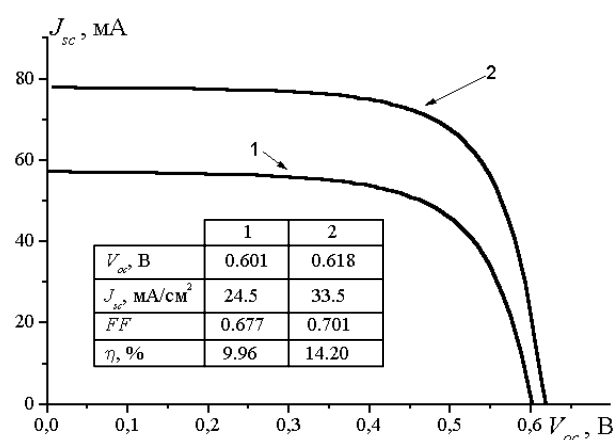


Рис. 3. Вольт-амперні характеристики кремнієвих сонячних елементів (зразок 2а) без (1) та з двошаровим просвітлюючим покриттям (2) на основі *a*-C:H:N плівок.

Отже, завдяки можливості зміни оптичних властивостей при зміні умов нанесення та високій радіаційній стійкості, *a*-C:H:N плівки є перспективними для застосування в якості захисних і/або просвітлюючих покриттів для СЕ на основі кремнію.

Робота виконана при підтримці Комітету з питань науки та інтелектуальної власності України (проект №4.4/406).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zhao J., Green Martin A. Optimized antireflection coating for high-efficiency silicon solar cells // IEEE Transactions on Electron Devices. - 1991. - **38**, №8. - P.1925-1934.
2. Гавриленко В.И., Корбутяк А.М., Литовченко В.Г. Оптические свойства полупроводников. - Киев: Наукова думка, 1987.
3. Moravec T.J., Lee J.C. The development of diamond-like (*i*-carbon) thin films as antireflecting coatings for silicon solar cells // J.Vac.Sci.Technol. - 1982. - **20**, №3. - P.338-340.
4. Ключ Н.И., Фролов С.И., Литовченко В.Г., Горбань А.П. и др. Применение алмазоподобных пленок углерода как защитных и просветляющих покрытий для солнечных элементов на основе кремния // Функциональные материалы. - 1995. - **2**, №4. - С.464-468.
5. Semenovich V.A., Klyui N.I., Kostilyov V.P. Litovchenko V.G. Compositional Modulated DLC Films for Improvement of Solar Cell Efficiency and Radiation Stability // Journal of CVD. - 1997.- **5**, №3. - P.213-219.
6. Allon-Alaluf M., Appelbaum J., Maharizi M. et. al. The influence of diamond-like carbon films on the properties of silicon solar cells // Thin Sol. Films. - 1997. - **303**, №8. - P.273-276.
7. Franceschini D.F., Achete C.A., Friere F.L., et. al. Structural modification in *a*-C:H films doped and implanted with nitrogen // Diamond & Related Mat.- 1993. - **3**. - P.88-93.
8. Klyui N.I., Piryatinskii Yu.P., Semenovich V.A. Intensive visible photoluminescence of *a*-C:H:N films // Materials Letters. - 1998. - **35**. - P.334-338.
9. Litovchenko V.G., Klyui N.I., Romanyuk A.B., Semenovich V.A. Solar cells on base of DLC films – Si heterostructure for space application // Proceedings of 2nd World Conf. and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6-10 July, 1998. - Wien, Austria, 1998. - P.234.
10. Горбань А.П., Зозуля Ю.И., Костылев В.П. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника // Киев: Наукова думка.-1983.-вып.4. - С.66-69.
11. Demichelis F., Rong X.F., Schreiter S. et. al. // Diamond and Related Materials. - 1995. - **4**, №4.- P.361-365.
12. Piryatinskii Yu.P., Klyui N.I., Semenovich V.A., Romanyuk A.B. Modification of Optical Properties of *a*-C:H and *a*-C:H:N Films Subjected to Ion Implantation and UV Treatment // Molecular Crystals and Liquid Crystals. - 1998.- **324**. - P.19-24.
13. Кудоярова В.Х., Аверьянов В.Л., Чернышов А.В., Звонарева Т.К. Особенности ближнего и среднего порядков в пленках *a*-C:H, обнаруживающих фотоиндуцированный эффект // ФТП. - 1996.- **30**, №2. - С.227-234.