

## ВИСОКОЕФЕКТИВНІ СТРУКТУРИ СОНЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ АМОРФНО ГІДРОГЕНІЗОВАНОГО КРЕМНІЮ

Розглянуто властивості аморфного гідрогенізованого кремнію як перспективного матеріалу для конструювання високоефективних сонячних елементів. Для цього наводяться різні методи отримання  $a$ -Si:H, вплив технології на формування їх структури, електрофізичні та оптичні параметри. Перспектива досліджень  $a$ -Si:H полягає в можливості конструювати сонячні елементи з високим ККД (>15%).

**Ключові слова:** сонячний елемент, гідрогенізований кремній, тонка плівка, легування.

Рассмотрены свойства аморфного гидрогенизированного кремния как перспективного материала для конструирования высокоэффективных солнечных элементов. Для этого подаются различные методы получения  $a$ -Si:H, влияние технологии на формирование их структуры, электрофизические и оптические параметры. Перспектива исследований  $a$ -Si:H заключается в возможности конструировать солнечные элементы с высоким КПД (>15%).

**Ключевые слова:** солнечный элемент, гидрогенизированный кремний, тонкая пленка, легирование.

We consider the properties of amorphous hydrogenated silicon as a promising material for the construction of a highly efficient solar cells. For this serves various methods for  $a$ -Si:H, the impact of technology on the formation of their structure, electrical and optical properties. Prospect research  $a$ -Si:H is possibility to construct solar cells with high performance.

**Keywords:** solar cell, hydrogenated silicon, thin film, doping.

Розвиток електронної техніки визначається застосуванням нового класу напівпровідникових матеріалів, серед яких особливе місце займає аморфний гідрогенізований кремній ( $a$ -Si:H). Специфіка  $a$ -Si:H, пов'язана з технологічною доступністю, дешевиною, активністю відомих напівпровідникових властивостей і електрофізичних параметрів, які є достатніми для створення виробів електронної техніки, дозволяє успішно замінити ним традиційні в цій галузі кристалічні напівпровідники. Водночас в низькотемпературній технології отримання цього роду напівпровідникових структур дуже чітко вимальовується перспектива переходу до тривимірних інтегральних схем із високим рівнем інтеграції.

Успішне використання  $a$ -Si:H у різних приладах та пристроях обумовило появу багаторівневих розробок і досліджень як прикладного, так і фундаментального характеру. Якщо у застосування цього матеріалу можна відмітити значний прогрес, то у ви-

значенні його властивостей і фізики процесів чіткої якості сьогодні ще не існує. Низка питань фундаментального характеру, які пов'язані з енергетичним спектром носіїв заряду, механізмами електроперенесення, збирання і легування, далекі від вирішення або знаходяться на стадії постановки таких задач. Усі вони носять принциповий характер, бо загалом вирішують дуже важливу проблему отримання матеріалу із заданими властивостями для успішного проектування виробів електронної техніки, зокрема сонячних елементів (СЕ).

### Технологія осадження плівок аморфного кремнію для СЕ

Аморфні напівпровідники відрізняються від монокристалічних такими властивостями:

- неперервність спектру локалізованих станів у щільності рухливості для носіїв заряду;
- час життя електронів і дірок і, відповідно, дифузійні довжини значно менші;

- дрейфові рухливості електронів і дірок теж значно меншими.

Внаслідок особливостей, пов'язаних з неперервним спектром локалізованих станів у аморфних напівпровідниках змінюється профіль потенціального бар'єру, хід напруженості електричного поля, параметри ВАХ:  $J_s$ ,  $n$ ,  $n^+$ ,  $FF$ . У аморфних матеріалах, крім розглянутих механізмів проходження носіїв заряду через контакт має місце сходинковий механізм перенесення. Крім того, збір носіїв заряду, згенерованих світлом, проходить тільки у певній області об'ємного просторового заряду (ОПЗ), де  $E > E_{кр}$ , а в іншій частині ОПЗ  $E_{кр}$  поля не впливає на носії, тобто фотострум має деяке обмеження [1].

На відміну від монокристалів, для яких різні технологічні прийоми можуть в принципі забезпечити задані властивості об'єкта, у аморфних напівпровідників спостерігається пряма залежність фізико-хімічних властивостей від способу його формування. Ця обставина зумовлює необхідність дослідження взаємозв'язку структури і властивостей плівок від технологічних режимів їх формування.

Нами для формування вискоелективних структур СЕ на аморфному кремнії відпрацьовані три способи формування аморфного

гідрогенізованого кремнію a-Si:H: розпилення в атмосфері  $H_2$ , осадження із силанової (дисиланової) плазми НВЧ-розряду; хімічне осадження із парової фази у реакторі пониженого тиску; хімічне осадження із парової фази у реакторі атмосферного тиску [2]. Саме водень, який вводиться у склад плівок a-Si:H є відповідальними за їх параметри і властивості.

Для багатозарядного перетворення сонячної енергії в електричну можна використовувати наступні напівпровідникові структури: *p-n*-перехід, гетероперехід, МДН-структури і контакт метал-напівпровідник (КМН або бар'єр Шоттки). Енергетичні діапазони цих структур наведені на рис.1. Принцип дії СЕ на їх основі полягає в тому, що кванти сонячного світла з енергією, більшою ширини забороненої зони напівпровідника, створюють пари носіїв заряду: електронів у зоні провідності і дірок у валентній зоні. Носії, які утворені в області просторового заряду ( $L$ ) або на відстані дифузійної довжини, розділяються внутрішнім полем, що спричиняє на зовнішніх електродах різницю потенціалів, яка викликає струм через навантажувальний опір. Коли потік, який створений світлом за рахунок надлишкових носіїв заряду зрівнюється з потоком, що зумовлений е.р.с, то у структурі СЕ встановлюється стаціонарний

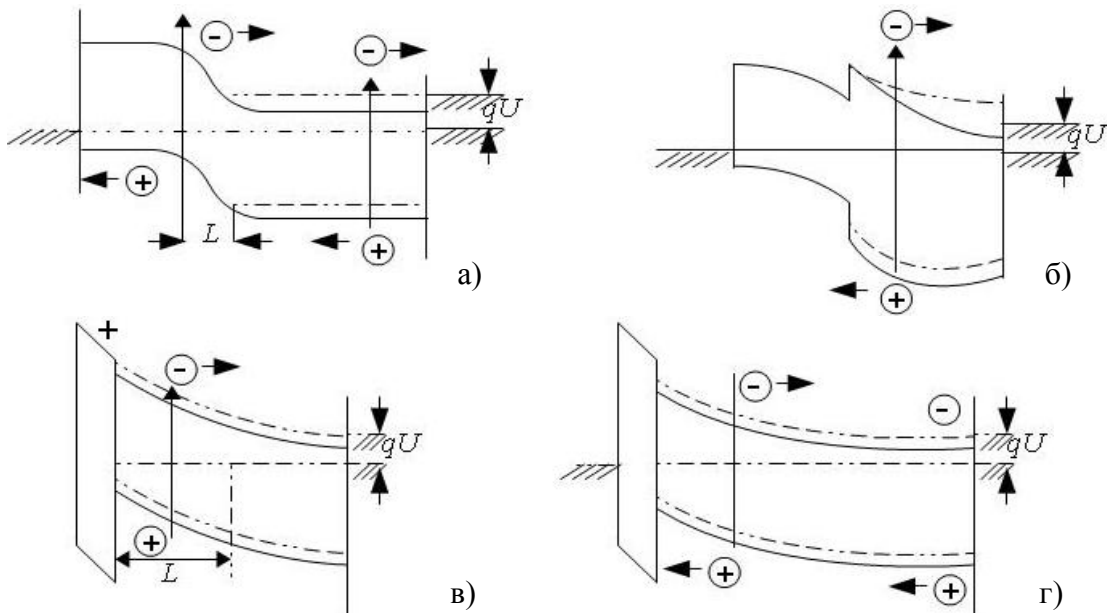


Рис.1. Зонні діаграми напівпровідникових структур, що використовуються як СЕ: *p-n*-перехід (а), гетероперехід (б), МДН-структура (в), бар'єр Шоттки (г).

стан, який на зонних діаграмах рис.1 наведений пунктиром.

Тепер ми повинні визначитись, для яких структур СЕ на рис.1 підходить аморфний гідрогенізований кремній (*a*-Si:H), щоб отримати максимальний ККД.

Зазвичай локалізовані стани в щілині рухливості можна розділити на донорні та акцепторні стани. Сумарний розподіл можна представити як суперпозиції розподілу  $g_n(E)$  і  $g_p(E)$  двох типів дефектних центрів. Типовий розподіл таких станів для *a*-Si:H наведено на рис.2. Густина об'ємного заряду в області контакту можна подана у вигляді:

$$\rho(\varphi) = g \int_{-\infty}^{E_n} \frac{g_n(E)dE}{1 + \exp[(\mu - E - \varphi/kT)]} - g \int_{E_p}^{\infty} \frac{g_p(E)}{1 + \exp[(\mu - E - \varphi/kT)]} \quad (1)$$

де  $A, B, B_2, \alpha, \beta$  – постійні, які визначаються експериментально, а  $\Delta E$  – ширина щілини рухливості.

Для аналітичного виразу  $g_n(E)$  і  $g_p(E)$  в наших задачах можна користуватися такими залежностями:

$$g_n(E) = B_1 \exp[\beta_1(\Delta E + E)] + B_2 \exp[(\Delta E + E)],$$

$$g_p(E) = A \exp(\alpha E). \quad (2)$$

Метод отримання плівок кремнію з аморфною структурою (рис.2) був розроблений ще в 80-ті роки ХХ-го сторіччя, але суттєвих покращень фотоелектричних властивостей вдалося досягнути після введення в його неупорядковану структуру *a*-Si водню. У чистому аморфному кремнію *a*-Si є досить велике число обірваних зв'язків і внаслідок цього велика густина локалізованих станів припадає на щілину рухливості, водночас, як у гідроганізованому аморфному кремнію (*a*-Si:H) густина локалізованих станів у щілині рухливості є вже значно зменшена пасивацією обірваних зв'язків воднем, а також різким зменшенням дефектності. Ще більша увага до цього матеріалу зросла після експериментованого встановлення у тонких плівках зниження дефектності шляхом їх легування.

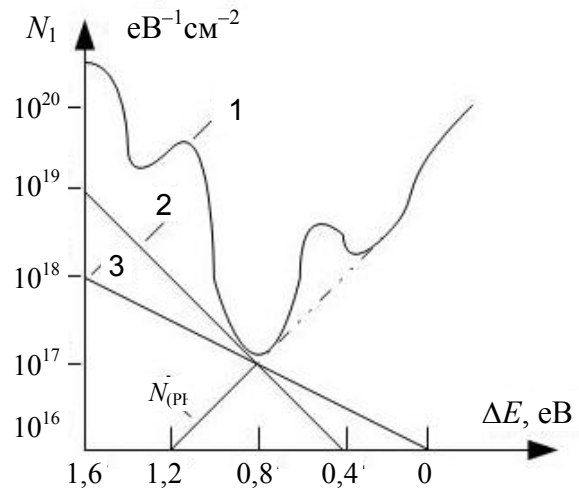


Рис. 2. Розподіл густини локалізованих станів у щілині рухливості *a*-Si:H: дані роботи [2] (1), апроксимації (2-4), що задаються співвідношеннями (1) і (2) для щілини рухливості.

Плівки *a*-Si:H можна виготовляти різними технологічними методами: розкладом складу у плазмі тліючого розряду; розпиленням в атмосфері  $Ar+H_2$ ; хімічним осадженням із газової фази з послідовною гідрогенізацією в плазмі; хімічним осадженням із газової фази, яка складається із вищих силанів. Зазначимо, що всі ці процеси є високотемпературними, що не дозволяє якісно керувати електрофізичними параметрами цих плівок. Для виготовлення структур СЕ в основному використовувався процес розкладу силану  $SiH_4$  в плазмі тліючого розряду, або іонно-плазмове розпилення кремнію в атмосфері  $Ar+H_2$ .

Для якісних фотоперетворювачів дуже важливими є такі параметри плівок *a*-Si:H: залежність коефіцієнта поглинання від енергії квантів і оптична ширина зони рухливості; добуток рухливості на час життя фотогенерованих носіїв заряду при освітленні АМІ або при густині фотоструму на рівні 10–15  $mA/cm^2$ ; провідність, яка визначається рівнем Фермі. Перші СЕ на *a*-Si:H були отримані в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова розкладом силану в тліючому розряді на постійному струмі у катодному режимі (підкладка – катод, анод – металева сітка). Крім чистого силану використовувались газові суміші:  $SiF_4+H_2$  10%  $SiF_4$  в  $Ar$ ; 10%  $SiF_4$  в  $H_2$ . Для легування плі-

вок  $\alpha$ -Si:H у робочу суміш SiH<sub>4</sub> вводилась 1% дибору (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), при отриманні плівок  $p$ -типу, і 1% фосфіну (PH<sub>3</sub>) для плівок  $n$ -типу. Температура підкладки у цьому процесі підтримувалася на рівні 350°–450°C, а швидкість осадження становила 50–950 нм/хв і варіювалась зміною питомої потужності на катоді. Для покращення чистоти плівки  $\alpha$ -Si:H, частоту розпилення збільшували до 13,56 МГц, а збільшення швидкості розпилення досягалось використанням НВЧ-плазми електронно-циклотронного резонансу.

Найбільше поширення отримав високо-частотний плазмовий метод, в якому використовується як безелектродна ВЧ-система (13,56 МГц), в якій розряд збуджується зовнішнім індуктором, так і ємнісна система для ВЧ-плазми, коли до одного із електродів підводиться потужність, а підкладку розміщують на зазначеному електроді. Використання ВЧ-плазми у комплексі з магнітним полем дозволяє утримувати розряд далеко від стінок камери, що обмежує подання неконтролюючих домішок у плівку і підвищує, як мінімум, на порядок чистоту  $\alpha$ -Si:H-плівки. Температура підкладок, склад газової суміші, швидкість газового потоку і потужність розряду є головними технологічними параметрами, які визначають якісний склад плівки. Як правило, в методі ВЧ-розряду процес осадження ведуть при густині потужності 0,1–0,25 Вт/см<sup>2</sup>, яка є достатньою для підтримки плазми при малих робочих тисках і температурі підкладок 520–673 К. За таких умов енергія електронів і іонів у плазмі достатньо низка, що й зменшує імовірність утворення великої кількості дефектів у плівках, що формуються.

Для вивчення механізмів росту плівки  $\alpha$ -Si:H і особливостей її структури використовують сучасні методи дослідження складу і енергетичних параметрів плазми силану і реакцій, що проходять у процесі росту плівки. Великого поширення отримали методи оптичної електронної спектроскопії, мас-спектроскопії, лазерно-індуктивної флуоресценції, абсорбційної спектроскопії  $\gamma$ -оберненого резерфордівського розсіяння. Усі ці

методи, в певній мірі, використовувалися у технологічному САПРі тестових структур. Вони дозволили виявити у складі силанової плазми іони і радикали H, SiH, SiH<sub>2</sub>, SiH<sub>3</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, а також силани більш високого порядку. Наприклад, мас-спектрометричний аналіз вказує на наявність у плазмі іонів SiH<sub>2</sub><sup>+</sup> і SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>, концентрація яких на 4–5 порядків є меншою концентрації нейтральних радикалів. Такі дослідження дозволяють визначити не тільки структуру, але й вказати, які із радикалів або іонів відповідальні за якісний ріст плівки  $\alpha$ -Si:H.

Дослідження складу силанової плазми в оптимальних технологічних режимах показало можливість росту плівок за такими механізмами:



Нами запропонована реакція Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> → 2SiH<sub>3</sub>, за допомогою якої збільшується в 2–3 рази не тільки швидкість осадження, але й зростає якість, адже майже на порядок-два зменшується дефектність. Це, так звана, дисиланова технологія, яка дозволяє формувати плівки  $\alpha$ -Si:H при температурах <200°C. В ній основним елементом для формування плівок  $\alpha$ -Si:H є група радикалів SiH<sub>3</sub>.

У методі розпилення мішені із полікремнію або монокремнію, останню розміщують на електроді, до якого підводиться потужність, а процес розпилення проводиться в атмосфері газів Ar+H<sub>2</sub>. Вміст водню варіюється у межах 5–35%. Особливу увагу заслуговує метод ВЧ-магнетронного розпилення кремнієвої мішені у аргонно-водневій плазмі. У ньому швидкість осадження (в межах 10–800 нм/хв при температурі підкладки <220°C) можна змінювати не тільки потужністю плазми, але й вмістом аргону. Легування плівок  $\alpha$ -Si:H можна також проводити, використовуючи леговані мішені із монокремнію, наприклад, як КДБ чи КЕФ із різним питомим опором. Такий процес децю ускладнюють, уводячи у ВЧ-плазму диборну (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) чи фосфіну (PH<sub>3</sub>) у водні.

Оптична ширина зони у плівок  $\alpha$ -Si:H, які використовують для формування структур СЕ, знаходиться в межах 1,45–1,82 еВ і

залежність від умов осадження, переважно через зміну вмісту водню або його радикалів в плівці. При підвищеному вмісті  $H_2$  (як правило, для SE плівки  $a\text{-Si:H}$  зазвичай містять 5-20 ат. % водню) ширина забороненої зони збільшується. Зі збільшенням температури підкладки вміст  $H_2$  у плівці, як правило, зменшувався. Залежність кількості  $H_2$  від інших параметрів процесу осадження носить досить складний характер. Нашими дослідженнями встановлено, що у спектрі пропускання при  $\nu=1900\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  плівок  $a\text{-Si:H}$ , отриманих при різних температурах підкладки (373-673K) у ВЧ-емнісному розряді плазми, із збільшенням температури підкладки  $T_s$  не тільки зменшується кількість зв'язаного водню, але й змінюється співвідношення радикальних груп  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3$  в бік збільшення відносно вмісту водню у багатогідридній формі.

Залешність оптичної ширини забороненої зони від парціального тиску водню для плівок  $a\text{-Si:H}$ , отриманих ВЧ-магнетронним методом розпилення кремнієвої мішені КДБ-80 наведений на рис.3 ( $T_s=273^\circ\text{C}$  тиск  $\text{Ar} + \text{H}_2 - 2\text{Па}$ , вміст  $H_2$  складав від 9 до 28ат. %). Якщо у плівку  $a\text{-Si:H}$ , ввести ще фтор, то ширина забороненої зони збільшується. Для такого пояснення впливу водню на властивості  $a\text{-Si:H}$  плівок необхідні чіткі висновки про структуру самого матеріалу. Структура  $a\text{-Si:H}$ , як матеріалу із неперервною тетрагональною сіткою міжатомних зв'язків пасивованих воднем, розглядаються як кремній-водневий полімер зі структурою, яка наближається до структури графіту. Отже, технологічні режими повністю визначають структуру  $a\text{-Si:H}$ .

Саме ширина забороненої зони визначає максимально можливе значення струму короткого замикання  $I_{кз}$  SE. Так, для  $E_g=1,75\text{ eV}$ ,  $I_{кз}=25\text{ mA/cm}^2$  при освітленості АМІ  $P_c=1000\text{ Вт/м}^2$ . У тонкоплівковому SE  $I_{кз}$  може бути значно меншим цієї величини, бо визначається ще й товщиною активного шару і залежністю  $K(h\nu)$  – коефіцієнта поглинання сонячного випромінювання. Із рис.4. видно, що для плівок  $a\text{-Si:H}$  (легованих і не-

легованих) на відміну від кристалічного  $\text{Si}$ , величина  $K$  така, що практично повне поглинання сонячного випромінювання з  $h\nu > E_g$  буде реалізовано при товщині активного шару  $>1\text{ мкм}$ .

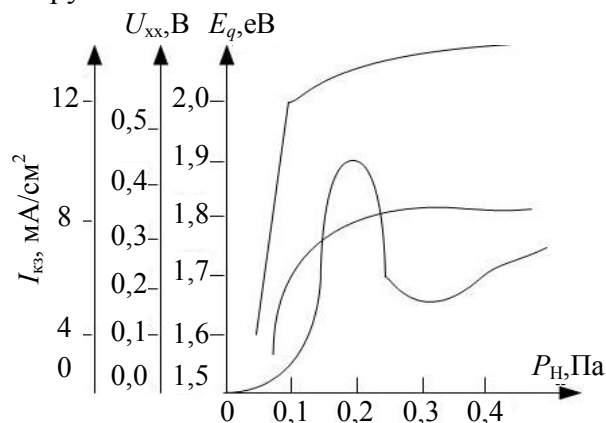


Рис. 3. Залежність оптичної ширини забороненої зони плівки  $a\text{-Si:H}$  отриманої ВЧ-магнетронним розпиленням  $\text{Si}$ -мішені (2),  $U_{xx}$  (1),  $I_{кз}$  (3) SE на основі  $a\text{-Si:H}$  (діоди Шотткі від парціального тиску водню  $H_2$ ).

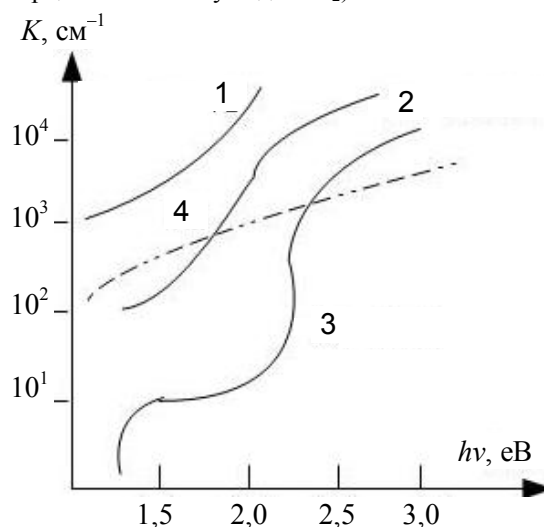


Рис. 4. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання нелегованого (3) і легovanого 6 ат. % В (1) і 7 ат. % Р (2) плівок  $a\text{-Si:H}$  та моно  $\text{Si}$  (4).

Проведені розрахунки показують, що при зміні товщини плівки  $a\text{-Si:H}$  від 0,5–2 мкм струм  $I_{кз}$  змінюється від 15,2 до 21,5  $\text{mA/cm}^2$  вже при  $E_g=1,8\text{ eV}$  і від 20,5 до 24,6  $\text{mA/cm}^2$  при  $E_g=1,58\text{ eV}$ . Дослідження показали, що поглинання світла при  $h\nu < 1,5\text{ eV}$  (рис.4) визначається дефектами, які створюють локалізовані стани всередині щілини рухливості, і які діють як центри рекомбінації і обмежують час життя фотогенерованих носіїв. Від-

носно великий коефіцієнт поглинання для плівок легованих бором і фосфором (криві 2 і 3) вказують на те, що вони містять велике число дефектних станів. Дифузійна довжина для нелегованих  $a$ -Si:H в залежності від параметрів технологічного процесу і коливається у межах 0,1–0,8 мкм, а для легованих вона знижується до рівня 0,01–0,1 мкм. Цікаво також виглядає той факт, що плівки  $a$ -Si:H, сформовані із дисилану ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ), мають збільшений майже на порядок коефіцієнт поглинання. Отже, поглинаюча властивість  $a$ -Si:H плівок визначається не тільки дефектністю і потрібні додаткові дослідження технологічних факторів.

Метод хімічного осадження із парової фази (ХОПФ) найбільш поширений через високу температуру підкладки ( $T_s > 873 \text{ K}$ ), що відповідно приводить до підвищеного вмісту дефектів у самій плівці. Для покращення характеристик плівок використовують процес постгідрогенізації у водневій плазмі при  $T_s = 720\text{--}750 \text{ K}$  і метод осадження при пониженому тиску на установках типу "Ізотрон-3". Така плівка, як правило, за своїми властивостями наближається до плівок, отриманих у ВЧ-плазмі або НВЧ-плазмі. Водночас слід зауважити, що плівки отримані методом ХОПФ є більш термічностабільні, особливо, якщо сформовані на основі дисилану ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ). Цей метод сьогодні також потребує додаткових досліджень і складає значний інтерес як для вивчення власних властивостей аморфного гідронізованого кремнію, так і для виявлення впливу плазми і водню (радикалоутворення) на властивості і параметри плівок  $a$ -Si:H для СЕ.

В основі методу ХОПФ лежить реакція термостимульованого розряду силану (дисилану) в реакторі пониженого тиску з утворенням на підкладці плівок  $a$ -Si:H високої якості для структур СЕ.

Нами розроблено ряд модифікованих варіантів цього процесу, а саме.

- осадження в реакторі з холодними стінками з фотоініціалізацією процесу;
- осадження при низькому тиску у реакторі з гарячими стінками і фотостимуляцією

процесу піролізу-осадження;

- гомогенне осадження ХОПФ при нагріві підкладки до кімнатної температури.

Найбільш важливим технологічними параметрами є: температура газової суміші і підкладки, парціальний тиск і співвідношення компонентів для легованих плівок. Залежно від умов осадження можливі два механізми процесу, пов'язані з гомогенними (на поверхні підкладки) і гетерогенними (в об'ємі) реакціями. Це надзвичайно важливо, коли використовують гнучку поліамідну підкладку. Дослідження визначають, що основним компонентом, який формує плівку  $a$ -Si:H є вже група  $\text{SiH}_4$ , яка формується при пірогенному розкладі силану  $\text{SiH}_4$ , а при розкладі дисилану –  $\text{SiH}_3$ . Головне у цьому процесі – забезпечити оптимальне значення водню до рівня 5–16%. Третій варіант процесу дозволяє формувати плівки  $a$ -Si:H вже при кімнатній температурі, а, отже, дозволяє використовувати гнучкий носій.

#### **Структурні, морфологічні і фізичні властивості плівок $a$ -Si:H для СЕ**

Для аморфних напівпровідників існує емпіричне правило, згідно якого невпорядкований матеріал виявляє напівпровідникові властивості незважаючи на втрати далекого порядку, якщо некристалічна фаза зберігає ближній порядок, який є в існуючому кристалічному напівпровіднику. На підставі цього було експериментально встановлено, що електронні стани в аморфному напівпровіднику визначаються локальним станом атома (ближнім порядком), а властивості цього напівпровідника (електричні, оптичні, фотоелектричні) – характером міжатомної взаємодії, або типом хімічного зв'язку.

В аморфному гідрогенізованому кремнію  $a$ -Si:H електрофізичні властивості визначаються двома параметрами: вмістом водню і дефектністю структури. Причому водень може бути введений як протон, як іон, як атом, як радикал. З цього різноманіття електрофізичних параметрів. У плівках  $a$ -Si:H з відмінними електронними властивостями, як правило, містяться групи  $\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_2$  або  $\text{SiH}_3$ , а відношення  $\text{SiH}_2/\text{SiH}$  або  $\text{SiH}_3/\text{SiH}$  визна-

чаються зазвичай за ІЧ-спектрами і слугує критерієм якості.

Дослідження взаємозв'язку технологічних параметрів формування плівки  $a\text{-Si:H}$  і її структурної неоднорідності виявило причини, які призводять до появи мікроструктури плівок, отриманих в плазмі, а саме розбавлення силану газом-носієм, збільшення потужності розряду, зменшення температури підкладки. При цьому неоднорідності зростають у ряді  $\text{H}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Kr}$ . Поява структурної неоднорідності супроводжується збільшенням загального вмісту водню, який за певних умов може сягати значення 55-60%. У плівках без видимої мікроструктури вміст водню знижується до 5-15%.

Встановлено також, що із збільшенням температури підкладки  $T_s$  вміст водню у плівках зменшується. При високих значеннях температури росте стабільність плівки і проходить реконструкція зв'язків  $\text{SiH}_3$  до  $\text{SiH}_2$  і  $\text{SiH}$ . При цьому водень, в основному, міститься у вигляді  $\text{SiH}$ . Оптимальні умови росту плівок  $a\text{-Si:H}$  відповідає температурі  $T_s=500\text{--}573\text{ K}$ . При її збільшенні плівки вже містять недостатню кількість для пасивації обірваних зв'язків водню. Отже, процес потребує досліджень, а саме, який із зв'язків є оптимальним і як цей зв'язок змінюється при використанні НВЧ-плазми.

Вплив потужності розряду на вміст водню є невизначеним. Дослідження показують, що є певний діапазон потужності розряду, коли формуються зв'язки  $\text{SiH}$  для пасивованої плівки. На її величину впливає тиск. У залежності від тиску розрізняють два режими. При низькому тиску довжина вільного пробігу в плазмі співрозмірна з розмірами камери і ріст плівок визначається реакціями на поверхні плівки, а при високому тиску довжина вільного пробігу мала і більш важливими є газозфізичні реакції.

Найбільш важливими електрофізичними параметрами плівок  $a\text{-Si:H}$  є провідність, оптичне поглинання, дефектність, яка визначається вмістом водню. Розглянемо особливості цих факторів для нелегованих і легованих плівок.

### Нелеговані плівки

Якісними факторами плівок нелегованого  $a\text{-Si:H}$  з точки зору електронних властивостей є провідність, яка при кімнатній температурі сягає  $10^{-9}\text{--}10^{-12}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Саме такі плівки містять мінімальну кількість дефектів, а концентрація водню в них складає 5-16%. Отже, величини  $10^{-9}\text{--}10^{-12}\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  є власними значеннями провідності  $a\text{-Si:H}$ . Цей матеріал має  $n$ -тип провідності, а дрейфова рухливість електронів і дірок у них складає 0,9-1,05 та  $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ .

Для перенесення заряду в аморфний напівпровідник найбільш імовірні три механізми. В області низьких температур, коли активіційні центри є пригніченими, перенесення заряду здійснюється по локалізованим центрам (станам), які розміщені у середині забороненої зони біля рівня Фермі а механізм провідності сходинковий:

$$\sigma = A \exp\left(-T_0(T)^{1/4}\right). \quad (4)$$

З ростом температури починається перенесення носіїв заряду у дозволені зони і хвости зон. Це відбувається за двома механізмами. Перший пов'язаний з перенесенням носіїв по станам зони провідності і валентної зони, а провідність визначається як

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F}{nT}\right), \quad (5)$$

де  $\sigma_0$  – власна провідність,  $E_C$ ,  $E_F$  – рівень краю рухливості і рівень Фермі.

У другому випадку носії переносяться по локальним станам на хвостах зон і

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_C - E_F + w}{nT}\right), \quad (6)$$

де  $w$  – енергія, яка необхідна для здійснення сходинкового механізму.

При дослідженні впливу технологічних факторів на провідність  $a\text{-Si:H}$  необхідно врахувати не тільки зміну вмісту, а й процес структурної перебудови плівок під дією температури. Мінімальна провідність спостерігається у плівках, осаджених при  $T=450\text{--}570^\circ\text{C}$  (рис.5а) і обумовлена мінімальною дефектністю. Це область високої провідності:  $a\text{-Si:H}$ , у якій концентрація водню знаходиться в межах 6-16% (рис.5б).

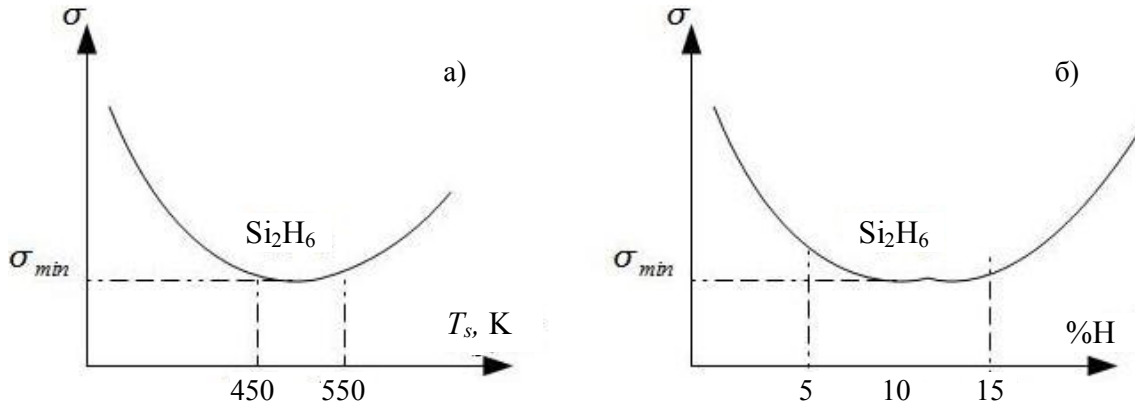


Рис. 5. Залежність провідності плівок  $a\text{-Si:H}$  від температури осадження (а) і вмісту водню (б) в плівках осаджених розкладом дисилана ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ).

Величина  $\sigma_0$  в  $a\text{-Si:H}$  підпорядковується правилу Мейера-Нелдена і визначається енергією активації провідності  $\sigma_0 = \exp(GE_A)$ , де  $G=6,6-35$  eV і  $\epsilon$  функцією кількості станів з обірваними зв'язками,  $\sigma_0 = 24 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

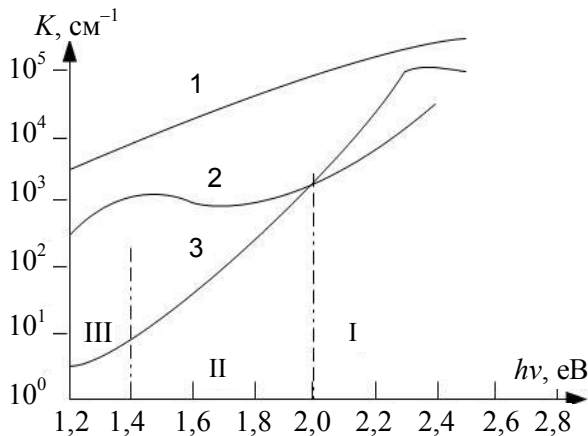


Рис. 6. Спектр поглинання аморфного Si ( $a\text{-Si}$ : напilenого Si-магнетроном (1), моно-Si (2),  $a\text{-Si:H}$  (3), осадженого плазмою при  $T_s$  підкладки 470 К.

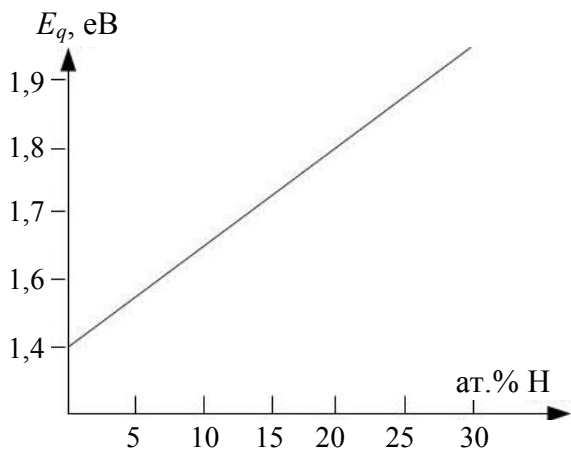


Рис. 7. Залежність оптичної ширини забороненої зони від вмісту водню для  $a\text{-Si:H}$ .

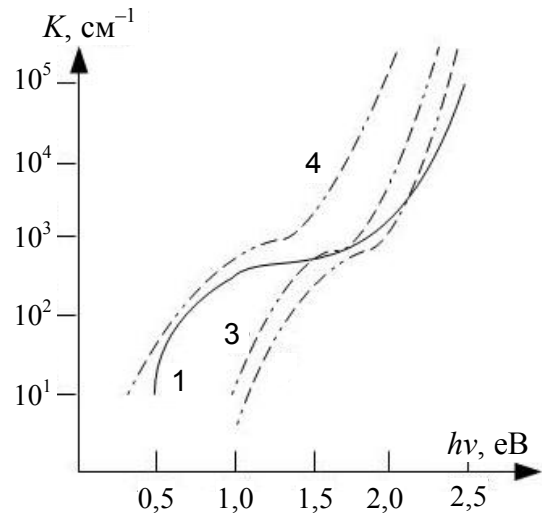


Рис. 8. Спектри поглинання  $a\text{-Si:H}$ , отримані у ВЧ-плазмі при  $T_s=373$  К озразу після наплення (1) і після ізохорного відпалу при  $T_s=573$  К (2), 723 К (крива 3) 323 К (4).

Іншим важливим параметром є оптичне поглинання, яке і визначає експонентну ефективність структури SE. Типовий вигляд спектральної залежності коефіцієнта поглинання для аморфного кремнію наведена на рис.6. На спектральній кривій можна виділити три області: I - область степеневі залежності  $K > 10 \text{ см}^{-1}$ , II - область експоненційної залежності або крива Урбеа, III - хвіст поглинання при  $h\nu > 1,4$  eV, обумовлений дефектами. Зазначимо, що оптична ширина забороненої зони і концентрація водню у плівці  $a\text{-Si:H}$  визначається співвідношенням

$$E_g = 1,5 + 0,15C_H. \quad (7)$$

Збільшення оптичної ширини забороненої зони, як правило, приписують видаленню частини локалізованих станів із вершини валентної зони гетеруванням. Величина



розряду  $E_q$  для плівок, що містять однакову концентрацію водню 6%, обумовлений різними формами його входження, а також протонами, іонами, радикалами. Ця лінійна залежність наведена на рис.7.

Отже, температура процесу може змінити оптичне поглинання  $a$ -Si:H більш суттєво, ніж вміст водню у ній. Це вказує на значний вплив дефектів, що виникають при збільшенні температури.

### Леговані влівки

Найбільш поширений спосіб легування  $a$ -Si:H полягає у контрольованому введенні невеликих добавок фосфіну ( $\text{PH}_3$ ), арсину ( $\text{AsH}_3$ ) і диборану ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) у газову суміш безпосередньо в процесі осадження плівок. Як результат отримують плівки  $n$ - і  $p$ -типу. Рівень легування із газової фази визначається відношенням кількості молекул фосфіну до кількості молекул силану (дисилану) у суміші. Це відношення заходиться межах  $10^{-7}$ – $10^{-1}$  і визначає концентрацію домішки у  $a$ -Si:H.

Для отримання легованих плівок методом розпилення мішеней, використовують КДБ-10 - КДБ-80, КЕФ4,5-КЕФ45, а також іонну багатозарядну імплантацію. Встановлено, що при зміні концентрації водню змінюється структура плівки  $a$ -Si:H. Якщо відбувається легування бором, то плівка виявляє зернисту структуру, яка в певній мірі стає гетером і зменшує дефектність. При зміні співвідношення  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$  або  $\text{Si}_2\text{H}_6$  проходить зміна мікроструктури, а, отже, змінюються оптичні і електричні пара-

метри. Дослідженнями встановлено, що при збільшенні відношення  $\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$  повна концентрація водню зростає, тоді як концентрація зв'язаного водню зменшується. Такі експериментальні графіки наведено на рис.9.

Для слабо легованих бором і фосфором  $a$ -Si:H плівок, виявлені піки в ІЧ-спектрах: 1990, 1385 і 640  $\text{cm}^{-1}$  для Р і 2475, 1985, 640  $\text{cm}^{-1}$  для В. Нами їх фізична сутність поки не визначена.

Найбільш суттєвим ефектом, пов'язаним з легуванням плівок  $a$ -Si:H, є зміна на 6–10 порядків його провідності при контрольованому відпалі домішок (рис.10). Збільшення провідності з ростом концентрації фосфору обумовлена зсувом рівня фермі  $E_F$  до дна зони провідності. При розгляді особливостей легування бором треба мати на увазі, що у власних  $a$ -Si:H із слабкою провідністю  $n$ -типу рівень Фермі розміщується дещо вище середини забороненої зони. У цьому випадку процес легування викликає зсув рівня Фермі на середину щілини рухливості, а зміна провідності  $\sigma$   $10^{-8}$  –  $10^{-12}$   $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , після чого провідність приймає дірковий характер і швидко зростає до  $10^{-2}$   $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Насичення величини  $\sigma$  при значенні  $10^{-12}$   $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  пов'язується зі зміщенням рівня Фермі у зоні локалізованих станів і викликає повне легування. Отже, на характер кривих впливає не тільки ступінь легування плівки  $a$ -Si:H бором або фосфором, але й вміст водню у ній, який визначається відношенням радикалів  $\text{SiH}_2/\text{SiH}$ ,  $\text{SiH}_3/\text{SiH}_2$ ,  $\text{SiH}_3/\text{SiH}$ .

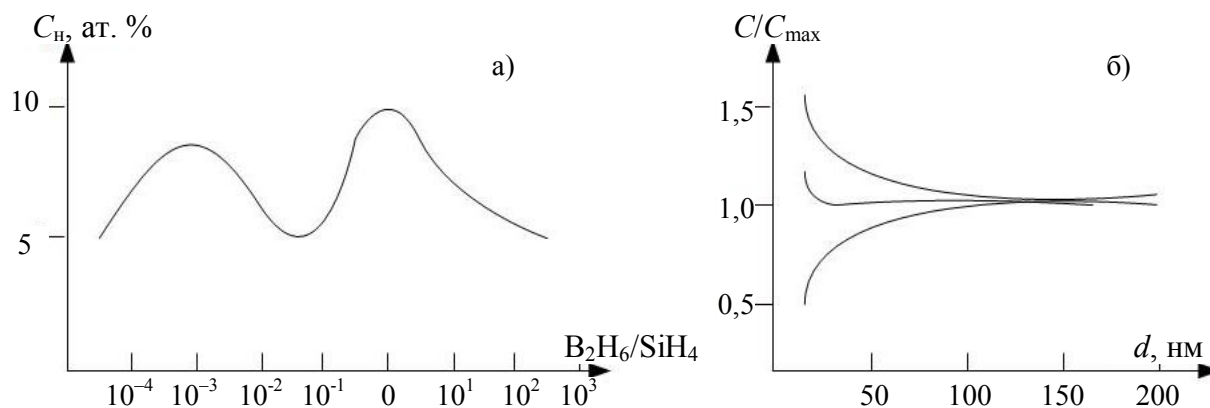


Рис. 9. Залежність концентрації Н від рівня легування плівок  $a$ -Si:H, отриманих у ВЧ-плазмі (а). Розподіл по глибині концентрації водню при різному ступені легування  $a$ -Si:H, отриманих осадженням у ВЧ-плазмі: 1 - легування  $\text{B}_2\text{H}_6(0,1)$ , 2 - легування  $\text{B}_2\text{H}_6(2 \cdot 10^{-3})$ , 3 - легування  $\text{PH}_3(5 \cdot 10^{-3})$ .

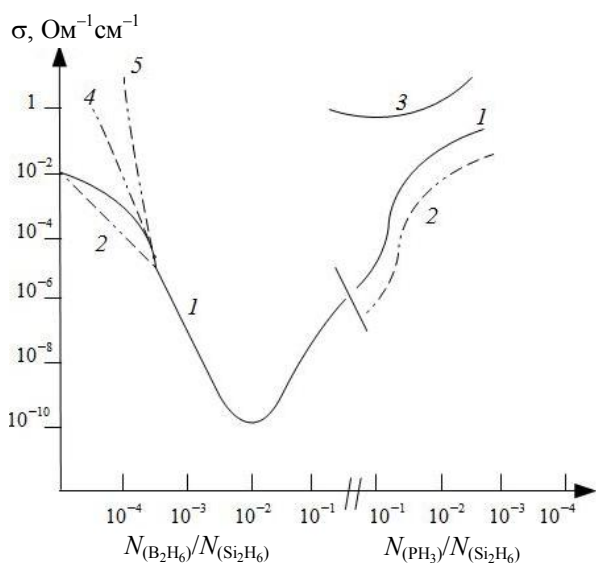


Рис.10. Залежність провідності від рівня легування для  $a\text{-Si:H}$ , отриманого осадженням у ВЧ-плазмі (1,2). Для порівняння наведені залежності для моно Si, отриманого тим же методом (2-5).

Аналіз впливу домішок на оптичні параметри  $a\text{-Si:H}$ , як і у випадку провідності для легуваних плівок, ускладнюється особливостями проведення легування домішками, які приводять до зміни вмісту водню і мікроструктури самого матеріалу, що ініціюється локалізованими станами на хвостах зон і у щілині рухливості. У результаті величина  $E_g$  при легуванні домішками може бути пов'язана як зі міною краю оптичного поглинання, так і зі зміною форми довгохвильового хвоста. Зменшення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$  при легуванні бором викликає зниження концентрації водню. Ці факти є дещо суперечливими і потребують додаткових досліджень з використанням сучасних методів.

### Висновки

1. Формування структур СЕ на основі аморфного гідрогенізованого кремнію ( $a\text{-Si:H}$ ) на базі бар'єра Шоттки може бути високоєфективними (ККД > 15%) за умови проведення низькотемпературних процесів їх формування на кластерному обладнанні при забезпеченні вмісту водню на рівні: 6-16% і дефектності, що не перевищує 0,05 деф/см<sup>2</sup>.

2. Встановлено, що оптимальним технологічним процесом формування шарів  $a\text{-Si:H}$  є НВЧ-плазмовий процес його осаджен-

ня у зоні післясвічення реактора електронно-циклотронного резонансу з використанням дисилану  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , що забезпечує отримання радикалів  $\text{SiH}_3$ .

3. Для підвищення коефіцієнта збирання носіїв заряду у структурі СЕ на основі бар'єрного металу необхідно вводити тонкий проміжний шар діоксиду кремнію, товщиною 2-5 нм з його легуванням РЗМ, який завдяки підвищенню його щільності збільшує напругу холостого ходу і струму короткого замикання.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Андреев А.А. Аморфный кремний для преобразования солнечной энергии – специфика свойств и проблемы дефектности // Преобразователи солнечной энергии. – 1985. – С.25-29.
2. Новосядлий С.П. Суб-і наномікронна технологія структур ВІС. – Івано-Франківськ: Місто НВ, 2010.
3. Зинец О.С. Кильчицис С.С. Стриха В.И. Влияние промежуточного слоя на характеристики солнечных элементов с барьером Шоттки // Гемотехника. – 1984. – №6. – С.8-13.
4. Kennedy D.F, Haneman D. Degradation and redegradation of amorphous silicon solar cells // J. Appl. Phys. – 1984. – 55(4). – P.1168-1173.
5. Hetting G.I, Straayer A, Kipperman A.M. La-depth profiling of sputter-induced space-charge compensation in p-silicon Schottky barrier // J. Appl. Phys. – 1985. – 57(6). – P.2067-2071.
6. Fritzsche H. The nature and energies of gap state in  $a\text{-Si:H}$  // J. Non-Cryst. Solids. – 1987. – 97/98. – P.95-120.
7. Новосядлий С.П., Мельник П.І., Запужляк Р.І. Конструкторсько-технологічні особливості формування структур сонячних елементів на основі р-п-переходів // Металофізика і новітні технології. – 2003. – 25(3). – С.335-352.
8. Крунивекин С.И, Николенко Ю.Е. Солнечные элементы на основе тандемных гетероструктур GaAs-InGaAs-AlGaAs // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – 6. – С.35-41.
9. Бизюков А.А, Бобков В.В, Слепцов В.В. Вакуумно-плазменное напыление многослойных покрытий на материалы // Материалы международной конференции "Микроэлектроника и нанoeлектроника – 98", 1998. – Зеленоград, Россия. – С.1-52.
10. Новосядлий С.П., Марчук С.М., Сорохтей Т.Р., Возняк Ю.В. Дослідження ефективності гетерних технологій в структурах GaAs // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – 13 (2). – С.416-428.