УДК 621.315.592

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ОБРАБОТКИ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМОЙ НА СВОЙСТВА СЛОЕВ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ПРИ ДВУХЭТАПНОМ ОСАЖДЕНИИ

М. А. Региневич, Генеральный директор ООО «РСТ», Москва, Россия;
orcid.org/0000-0003-0412-2200, e-mail: m.reginevich@gmail.com
С. М. Карабанов, д.т.н., профессор кафедры ЭП, РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0003-3887-7062, e-mail: smkarabanov@gmail.com

Целью работы *является исследование влияния обработки водородной плазмой слоев аморфного гидрогенизированного кремния на их дефектность при изготовлении гетероструктурных солнечных элементов. Обработка водородной плазмой после нанесения первого слоя аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 5 – 6 нм позволяет пассивировать дефекты в объеме слоя и благодаря гидрогенизации поверхности создает условия для бездефектного роста следующего слоя до общей толщины 10 нм. Время жизни неосновных носителей заряда возрастает от 3,5 до 5 мс. Определены параметры обработки водородной плазмой, позволяющей уменьшить уровень дефектности слоев собственного гидрогенизированного аморфного кремния при производстве высокоэффективных солнечных элементов.*

Ключевые слова: *кремниевые кристаллические солнечные элементы, HJT, слои собственного аморфного кремния, плазмохимическое осаждение, обработка в водородной плазме.*

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-75-153-158

Введение

Солнечные элементы на основе пластин кристаллического кремния n-типа с поверхностью, пассивированной гидрогенизированным аморфным собственным кремнием, и слоями легированного аморфного кремния (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer), являются наиболее эффективными [1]. Эффективность солнечных элементов этого типа в большой степени зависит от свойств слоев собственного аморфного гидрогенизированного кремния, осаждаемого из плазмы радиочастотного разряда. В процессе роста пленки происходит уменьшение количества дефектов, приводящих к рекомбинации на поверхности кристаллического кремния (так называемой пассивации). Для создания эффективной пассивации и переноса заряда применяются различные приемы, такие как использование комбинированных составов с аморфным гидрогенизированным оксидом кремния [2, 3], аморфным гидрогенизированным карбидом кремния [4], высокотемпературные обработки [5], пористые слои собственного кремния [6], двойные слои [7], дополнительные обработки в водородной плазме [8]. На эффективность солнечных элементов влияют параметры технологического процесса: давление газов и мощность радиочастотного разряда. Выбор параметров связан с минимизацией образующихся под воздействием плазмы дефектов в виде оборванных связей и сопровождающегося образованием дефектов в виде эпитаксиального роста кремния [9]. Кроме этого, для получения максимальной эффективности солнечного элемента критическим является достижение баланса необходимого уровня пассивации и последовательного сопротивления [10]. Возможными местами начала образования дефектов в виде эпитаксиального роста на поверхности кремниевой пластины являются те, где по разным причинам произошло нарушение кремний-водородных связей, возникших после травления оксида кремния плавиковой кислотой. Такими причинами могут быть взаимодействие с оснасткой, слишком длительный период времени до осаждения аморфного кремния и локальное температурное воздействие.

Обработка водородной плазмой открывает возможность не только пассивировать дефекты в объеме кремния, но и уменьшить вероятность возобновления эпитаксиального роста вследствие гидрогенизации поверхности. Влияние последующих технологических операций также стоит учитывать при определении параметров слоя. Воздействие излучения в процессе напыления прозрачного проводящего оксида, механический стресс во время трафаретной печати проводящих паст, лазерное излучение при вскрытии контактных окон в маске при гальваническом осаждении контактной сетки могут привести к повреждению слоев аморфного кремния, поэтому требуется тщательный подход к планированию контролируемого технологического маршрута и бесконтактных методов контроля техпроцесса с целью получения элементов с максимальной эффективностью [11, 12].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния обработки водородной плазмой первого слоя аморфного кремния при двухступенчатом нанесении слоя собственного гидрогенизированного аморфного кремния на прекращение эпитаксиального роста и пассивацию дефектов в объеме слоя и, следовательно, на уровень поверхностной рекомбинации и изменение времени жизни неосновных носителей заряда.

Экспериментальные исследования

Для проведения работ были использованы пластины, изготовленные из кремния n-типа, размером 156,75×156,75 мм, толщиной 180 мкм, ориентация (100), сопротивление 1 – 5 Ом·см, n-типа проводимости.

Пластины после процесса удаления нарушенного слоя щелочным травлением и стандартного щелочного текстурирования до получения пирамид размером 4 – 5 мкм были подвергнуты очистке в кислотных растворах H_2SO_4, HCl, H_2O_2 и травлению в HF.

Для определения влияния давления и мощности разряда при обработке водородной плазмой с использованием установки Applied Materials Precision 5000 были сформированы слои n-i-hp-i. Параметры обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры обработки. a-e – обработка водородной плазмой
Table 1 – Handling options. a-e – hydrogen plasma treatment

№	Мощность ВЧ разряда, Вт	Давление, Торр	Давление, Торр	Давление, Торр	Расход SiH_4, $см^3$/мин	Расход H_2, $см^3$/мин	Температура, °C	Время, с
1.1-й слой a-Si	60	3,2	3,2	3,2	40	200	230	3
2.a	45	2	2,6	3,2	-	40	230	60
2.b	40	2	2,6	3,2	-	40	230	60
2.c	25	2	2,6	3,2	-	40	230	60
2.d	20	2	2,6	3,2	-	40	230	60
2.e	15	2	2,6	3,2	-	40	230	60
3.2-й слой a-Si	60	3,2	3,2	3,2	40	200	230	3

Далее на установке Applied Materials P5000 методом плазмохимического осаждения были сформированы слои аморфного кремния для получения p-i--i-n структуры с одной стороны и n-i--i-n+ – с другой. Параметры процесса осаждения слоев собственного кремния и обработки водородной плазмой приведены в таблице 2. Параметры водородной плазмы выбраны с учетом минимизации скорости травления до уровня 0,3 нм/мин и улучшения условий для диффузии атомов водорода в слой кремния.

Измерения времени жизни проводились с использованием измерителя Sinton WCT-120. Толщина пленок измерялась на полированной пластине эллипсометром Woolam M2000. Пленки, осажденные в данном процессе, имели толщину 10 нм для слоев собственного кремния, легированные бором – 5 нм, легированные фосфором – 15 нм.

Далее методом магнетронного распыления мишени, состоящей из 90 % In и 10 % Sn, в кислородной атмосфере на установке MRC 943 были нанесены слои ITO толщиной 75 нм и сформирована металлизация.

Таблица 2 – Параметры обработки для получения i-hp-i-n слоев
Table 2 – Handling options for i-hp-i-n layers

Параметр	1-й слой a-Si	Водородная плазма	2-й слой a-Si
Мощность, Вт	60	20	60
Давление, Торр	3,2	2	3,2
Расход SiH_4, $см^3$/мин	40	-	40
Расход H_2, $см^3$/мин	200	40	200
Температура, °С	230	230	230
Время гр.А, с	6		
Время гр.Б, с	3	60	3
Время гр.В, с	4	60	2

Результаты и обсуждение

Установлено, что уменьшение мощности разряда и давления газовый среды приводит к уменьшению скорости травления слоя аморфного кремния и увеличению времени жизни неосновных носителей заряда (н.н.з.) – рисунок 1.

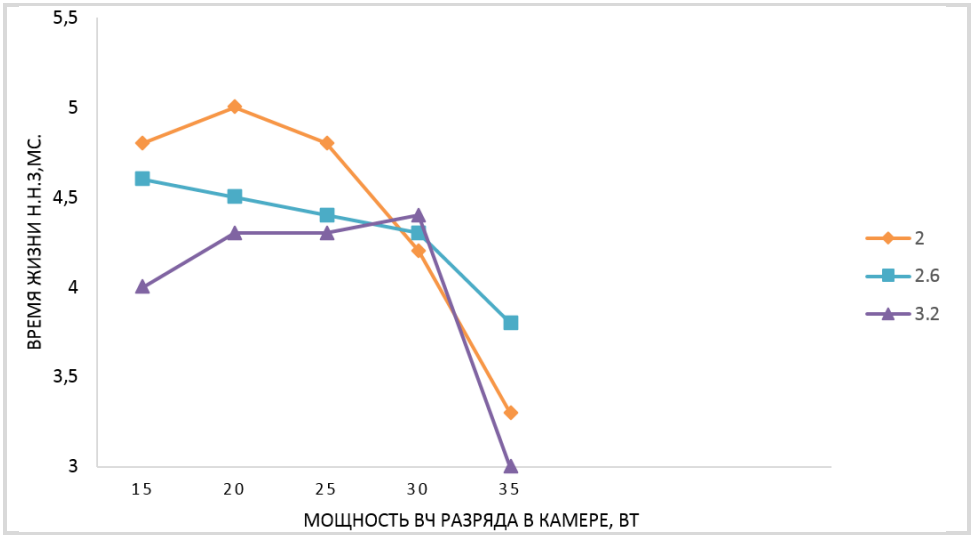

Рисунок 1 – Зависимость времени жизни н.н.з при уровне инжекции 10^{15} $см^{-3}$ от ВЧ мощности в камере при разных давлениях (2; 2,6; 3,2 Торр)
Figure 1 – Dependence of minority carrier lifetime at injection level of 10^{15} $см^{-3}$ on RF power in chamber for different pressure levels (2; 2,6; 3,2 Torr)

Так как травление слоя аморфного кремния происходит быстрее, чем областей эпитаксиального роста, и соответственно площадь точек эпитаксиального роста увеличивается, уменьшение скорости травления при снижении мощности и давления критически важно. Скорость травления может превышать 1 нм/мин при том, что толщина аморфного слоя около 4 нм. Выбор параметров обработки водородной плазмой основывается на том, что предпочтительно вместо большого количества малоэнергетичных атомов водорода, обеспечивающих травление, получить их малое количество с достаточно высокой энергией для внедрения в приповерхностную область и далее обеспечить диффузию в объем при максимально возможной температуре (200 – 230 °С). Температура процесса ограничена эффузией атомов водорода. Как видно из рисунка 2, реализация этого подхода обеспечивает рост времени жизни в связи с пассивацией дефектов в объеме кремния и гидрогенизацией поверхности для предотвращения эпитаксиального роста во втором слое. Так как слой собственного гидроге-

низированного кремния не является эффективным транспортным каналом для носителей заряда, минимизация его толщины положительно сказывается на последовательном сопротивлении солнечного элемента. Наличие двух слоев позволяет в некоторой степени разделить эти функции. Сравнение результатов различных наборов процессов, в результате которых был получен слой аморфного гидрогенизированного кремния одинаковой толщины, позволяет сделать вывод, что наибольшее время жизни получено при положении гидрогенизированного водородной плазмой слоя на глубине 4 – 6 нм. Гидрогенизированный водородной плазмой слой, полученный после осаждения 10 нм слоя аморфного кремния (группа образцов А на рисунке 2), принес самое небольшое увеличение времени жизни н.н.з. Для группы В гидрогенизация производилась после достижения первым слоем толщины 7 нм, и время жизни возросло по сравнению с группой А. Максимальное значение показала группа Б, толщина первого слоя составляла 4-6 нм.

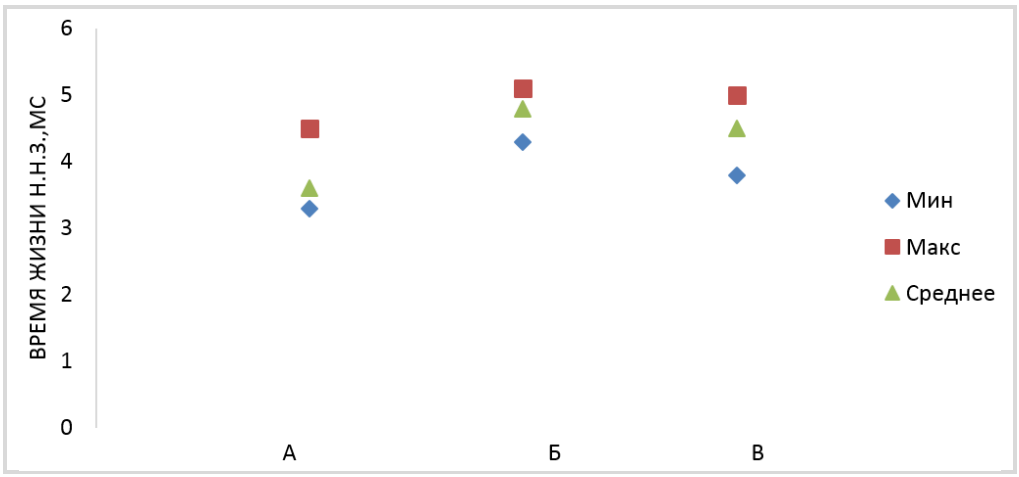

Рисунок 2 – Зависимость времени жизни н.н.з. при уровне инжекции 10^{15} $см^{-3}$ от набора технологических процессов (таблица 2): А – 6 с осаждения аморфного кремния и 60 с обработки водородной плазмой; Б – 3 секунды осаждения аморфного кремния, 60 с обработки водородной плазмой и 3 с осаждения аморфного кремния; В – 4 осаждения аморфного кремния, 60 с обработки водородной плазмой и 2 с осаждения аморфного кремния

Figure 2 – Dependence of minority carrier lifetime at injection level of 10^{15} cm^{-3} on RF power for different set of process steps (Table 2): A – 6 s of amorphous silicon deposition and 60 s of hydrogen plasma treatment; Б – 3 s of amorphous silicon deposition, 60 s of hydrogen plasma treatment, 3 s of amorphous silicon deposition; B – 4 s of amorphous silicon deposition, 60 s of hydrogen plasma

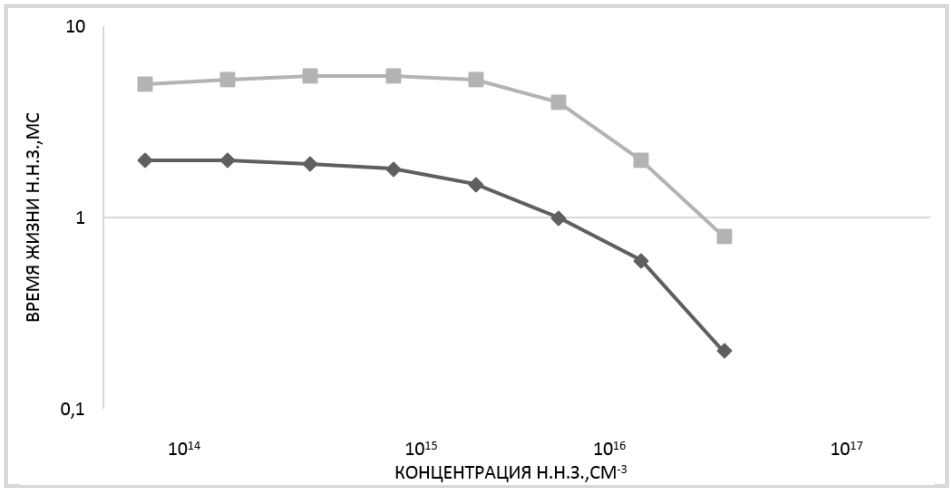

Рисунок 3 – Зависимость времени жизни н.н.з. от концентрации н.н.з. для p-i-n-in+ структуры. Серая линия измерений образца с обработкой плазмой, черная – без обработки

Figure 3 – Dependence of minority carrier lifetime on minority carrier density for p-i-n-i-n+ structures. Grey line describes data of hydrogenated sample, while black line describes baseline

Вероятно, два фактора стоит принимать во внимание – гидрогенизирование нанесенного слоя и условия для дальнейшего роста слоя с меньшим количеством точек эпитаксиального роста в связи с увеличением количества кремний-водородных связей на поверхности.

Базовый процесс, состоящий из нанесения собственных слоев аморфного кремния в один этап и последующего нанесения легированных слоев, демонстрирует заметно меньшее время жизни н.н.з. (рисунок 3, кривая черного цвета). Следует отметить, что резкое снижение времени жизни н.н.з. в этом случае происходит после нанесения легированного бором слоя аморфного кремния, видимо, в связи с кристаллизацией нижележащего слоя собственного аморфного кремния [7].

Заключение

Исследовано влияние промежуточной обработки водородной плазмой слоя собственного аморфного кремния. Определены параметры технологического процесса обработки водородной плазмой. Установлены толщины слоев собственного аморфного кремния: 4 – 6 нм для первого слоя и соответственно 6 – 4 для второго.

Установлено, что внедрение промежуточной обработки водородной плазмой в теченние 60 секунд, мощностью ВЧ разряда в камере установки Applied Materials P5000 20 Вт, давлением 2 Торр первого слоя аморфного слоя при толщине 4 – 6 нм приводит к росту времени жизни н.н.з. от 3,5 мс до 5 мс, что улучшает параметры солнечного элемента.

Библиографический список

1. **Roters G., Krause J., Leu S., Richter A., Strahm B.** Heterojunction technology. The solar cell of the future. https://www.meyerburger.com/user_upload/dashboard_news_bundle/da4c7a0b7c33e8e21ccdda-ce78c76513b12cc727.pdf.

2. **Liu W, Meng F, Zhang X, Liu Z.** Evolution of a Native Oxide Layer at the a-Si:H/c-Si Interface and Its Influence on a Silicon Heterojunction Solar Cell // ACS Appl Mater Interfaces. 2015, vol. 7 (48). DOI: 10.1021/acsami.5b07709.

3. **Fujiwara H., Kaneko T., Kondo M.** Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells // Applied Physics Letters. 2007, vol. (13), 133508-3. DOI: 10.1063/1.2790815.

4. **Boccard M., Holman Z.** Amorphous silicon carbide passivating layers for crystalline silicon based heterojunction solar cells // Journal of Applied Physics. 2015, vol. 118 (6), 0657704. DOI: 10.1063/1.4928203.

5. **Shi J., Boccard M., Holman Z.** Plasma-initiated rehydrogenation of amorphous silicon to increase processing window of silicon heterojunction solar cells // Applied Physics Lettters. 2016, vol. 109 (3), 031601. DOI: 10.1063/1.4958831.

6. **Liu W., Zhang L., Chen R., Meng F., Guo W., Bao J., Liu Z.** Underdense a-Si:H film capped by a dense film as the passivation layer of a silicon heterojunction solar cell // Journal of Applied Physics. 2016, vol. 120 (17). DOI: 10.1063/1.4966941.

7. **Sai H., Chen P., Hsu H., Matsui T., Nunomura S., Matsubara.** Impact of intrinsic amorphous silicon bilayers in silicon heterojunction solar cells // Journal of Applied Physics. 2018, vol. 124, 103102. DOI: 10.1063/1.5045155.

8. **Mews M., Conrad E., Kirner S., Mingirulli N., Korte L.** Hydrogen plasma treatment of amorphous/crystalline silicon heterojunctions // Energy Procedia. 2014, vol. 55, 827-833. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.08.066.

9. **Fujiwara H., Kondo M.** Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si:H/c-Si solar cells // Applied Physics Letters. 2007, vol. 90, 013503. DOI: 10.1063/1.2426900.

10. **Augusto A., Herasimenka S., King R., Bowden S., Honsberg C.** Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset // Journal of Applied Physics. 2017, vol. 121 (20), 205704. DOI: 10.1063/1.4984071.

11. **Кошелев О. Г., Васильев Н. Г., Региневич М. А., Шнайдштейн И. В.** Бесконтактное обнаружение неоднородностей фоточувствительности гетероструктур типа HIT на основе α-Si:H / c-Si // Материалы XVI Всероссийского семинара «Волновые явления в неоднородных средах» имени А. П. Сухорукова (Волны 2018). 2018. Т. 82. № 11. С.1558-1562.

12. **Региневич М. А., Карабанов С. М., Бугров А. Е.** Исследование нитрида кремния в качестве маски при гальваническом осаждении медных электродов для гетероструктурных солнечных элементов // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2020. № 74. С. 129-135.

UDC 621.315.592

STUDYING THE INFLUENCE OF INTERMEDIATE HYDROGEN PLASMA TREATMENT ON AMORPHOUS SILICON LAYER PROPERTIES IN TWO-STAGE DEPOSITION

M. A. Reginevich, Director General, «RST» LLC, Moscow, Russia;
orcid.org/0000-0003-0412-2200, e-mail m.reginevich@gmail.com
S. M. Karabanov, Dr. in technical sciences, full professor, RSREU, Ryazan, Russia;
orcid.org/0000-0003-3887-7062, e-mail: smkarabanov@gmail.com

The aim of this work *is to investigate the effect of hydrogen plasma treatment of layers of amorphous hydrogenated silicon on their defectiveness in the manufacture of heterojunction solar cells. Hydrogen plasma treatment after deposition of the first layer of amorphous hydrogenated silicon with thickness of 5 – 6 nm allows passivation of defects in layer volume and, due to surface hydrogenation, creates conditions for defect-free growth of next layer to total thickness of 10 nm. The lifetime of minority charge carriers increases from 3,5 to 5 ms. The parameters of treatment with hydrogen plasma are determined, which makes it possible to reduce the level of defectiveness of intrinsic hydrogenated amorphous silicon layers in the production of high-efficiency solar cells.*

Key words: *silicon crystalline solar cells, HJT, amorphous intrinsic silicon layers, PECVD, hydrogen plasma treatment.*

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-75-153-158

References

1. **Roters G., Krause J., Leu S., Richter A., Strahm B.** Heterojunction technology. *The solar cell of the future*. https://www.meyerburger.com/user_upload/dashboard_news_bundle/da4c7a0b7c33e8e21ccdda-ce78c76513b12cc727.pdf.

2. **Liu W, Meng F, Zhang X, Liu Z.** Evolution of a Native Oxide Layer at the a-Si:H/c-Si Interface and Its Influence on a Silicon Heterojunction Solar Cell. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2015, vol. 7 (48). DOI: 10.1021/acsami.5b07709.

3. **Fujiwara H., Kaneko T., Kondo M.** Application of hydrogenated amorphous silicon oxide layers to c-Si heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*. 2007, vol. (13), 133508-3. DOI: 10.1063/1.2790815.

4. **Boccard M., Holman Z.** Amorphous silicon carbide passivating layers for crystalline silicon based heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2015, vol. 118 (6), 0657704. DOI: 10.1063/1.4928203.

5. **Shi J., Boccard M., Holman Z.** Plasma-initiated rehydrogenation of amorphous silicon to increase processing window of silicon heterojunction solar cells. *Applied Physics Lettters*. 2016, vol. 109 (3), 031601. DOI: 10.1063/1.4958831.

6. **Liu W., Zhang L., Chen R., Meng F., Guo W., Bao J., Liu Z.** Underdense a-Si:H film capped by a dense film as the passivation layer of a silicon heterojunction solar cell. *Journal of Applied Physics*. 2016, vol. 120 (17). DOI: 10.1063/1.4966941.

7. **Sai H., Chen P., Hsu H., Matsui T., Nunomura S., Matsubara.** Impact of intrinsic amorphous silicon bilayers in silicon heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*. 2018, vol. 124, 103102. DOI: 10.1063/1.5045155.

8. **Mews M., Conrad E., Kirner S., Mingirulli N., Korte L.** Hydrogen plasma treatment of amorphous/ crystalline silicon heterojunctions. *Energy Procedia.* 2014, vol. 55, 827-833. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.08.066.

9. **Fujiwara H., Kondo M.** Impact of epitaxial growth at the heterointerface of a-Si:H/c-Si solar cells. *Applied Physics Letters*. 2007, vol. 90, 013503. DOI: 10.1063/1.2426900.

10. **Augusto A., Herasimenka S., King R., Bowden S., Honsberg C.** Analysis of the recombination mechanisms of a silicon solar cell with low bandgap-voltage offset. *Journal of Applied Physics*. 2017, vol. 121 (20), 205704. DOI: 10.1063/1.4984071.

11. **Koshelev O. G., Vasil'ev N. G., Reginevich M. A., Shnajdshtejn I. V**. Beskontaktnoe obnaruzhenie neodnorodnostej fotochuvstvitel'nosti geterostruktur tipa HIT na osnove α-Si:H / c-Si. *Materialy XVI Vserossijskogo seminara «Volnovye yavleniya v neodnorodnyh sredah» imeni A. P. Suhorukova (Volny 2018)*. 2018, vol. 82, no. 11, pp.1558-1562. (in Russian).

12. **Reginevich M. A., Karabanov S. M., Bugrov A. E.** Issledovanie nitrida kremniya v kachestve maski pri gal'vanicheskom osazhdenii mednyh elektrodov dlya geterostrukturnyh sol-nechnyh elementov. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2020, no. 74, pp. 129-135. (in Russian).