УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В СЛОЯХ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ГЕТЕРОСТРУКТУРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

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 факторов технологических процессов на образование дефектов в аморфном кремнии при изготовлении гетероструктурных солнечных элементов (HJT). Исследованы дефекты слоев аморфного гидрогенизированного кремния, их возникновение и изменения в структуре слоев в процессе изготовления солнечного элемента. Исследовано изменение структуры аморфного кремния после обработки водородной плазмой и отжига после процесса напыления прозрачного проводящего оксида. Определены параметры процессов, позволяющие уменьшить уровень дефектности при производстве высокоэффективных солнечных элементов.*

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

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-75-159-164

Введение

Для солнечных элементов HJT характерно высокое напряжение холостого хода, достигающее 750 мВ, обеспеченное пассивацией поверхности кремниевой кристаллической пластины слоем аморфного гидрогенизированного кремния. Для задачи формирования слоя, который одновременно пассивирует поверхность кремния и эффективно переносит носители заряда, предложены разнообразные решения [1-8]. Эти решения позволяют получить высокое время жизни неосновных носителей заряда (н.н.з.) и соответственно напряжение холостого хода (Uxx) после осаждения слоя из плазмы ВЧ разряда. С точки зрения приоритетности этих параметров структуры p-i-n-i-n+ исследованы и описаны в большей степени. Оценка процесса переноса носителей заряда требует учета большего количества факторов. Существующие методы измерения квазистационарной фотопроводимости (QSSPC) позволяют оценить время жизни н.н.з., iUxx, iFF (предполагаемые напряжение холостого хода и фактор заполнения) [9, 10] в сформированной p-i-n-i-n+ структуре. Методы ИК спектроскопии позволяют исследовать состав слоев и характеризовать кремний-водородные связи. Параметр R (фактор микроструктуры) удобен для описания распределения водорода по связям в слое аморфного кремния.

$$R = Ihsm / \left(Ihsm + Ilsm \right),$$

где $Ihsm$ – интенсивность поглощения связями $Si\text{-}H_2$, $Ilsm$ – интенсивность поглощения связями Si-H. R можно рассчитать, используя данные Фурье ИК спектрометрии, и изменить, изменяя параметры процесса. Рост давления и, в меньшей степени, мощности приводит к росту R, в слое возникает большее количество нанопустот, соответственно плотность слоя уменьшается, содержание водорода в нем растет [6].

При следующей технологической операции-напылении слоя прозрачного проводящего оксида магнетронным распылением оказывается большое влияние на ранее осажденные слои аморфного кремния. В случае напыления при комнатной температуре повреждения, вызыва-

емые УФ излучением и бомбардировкой частицами с высокой энергией, приводят к заметной деградации времени жизни н.н.з [11]. Энергия связей Si-H составляет 3,55 эВ, Si-Si – 2,5 эВ, и возможен разрыв связей в объеме слоя аморфного кремния УФ излучением в процессе напыления прозрачного проводящего оксида [12,13]. Отжиг во время последующих технологических операций или напыление при температуре 150 – 200 °С приводит к восстановлению времени жизни н.н.з. до уровня, близкого к первоначальному, но структура слоев не возвращается к первоначальной. Отжиг приводит к пассивации оборванных связей и изменению структуры пленки по сравнению с первоначальной. Локальное температурное воздействие также приводит к изменениям в структуре слоя [14].

Настоящая работа посвящена исследованию образования дефектов и структуры слоя аморфного кремния после обработки водородной плазмой первого слоя, где его толщина составляет от 4 до 6 нм, при двухступенчатом нанесении слоев собственного гидрогенизированного аморфного кремния и изменении структуры слоя во время последующего напыления слоя прозрачного проводящего оксида индия, легированного оловом, и отжига возникших при напылении дефектов.

Экспериментальные исследования

Для исследований были использованы пластины размером М2 (156,75×156,75 d 210 мм), толщиной 180 мкм, ориентация (100), сопротивление 1 – 5 Ом·см, электронного типа проводимости, легированные фосфором. Для Фурье ИК спектроскопии использовались полированные пластины толщиной 560 мкм, ориентация (111).

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

Полированные пластины подвергались только обработке в HF перед нанесением слоев аморфного кремния.

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 1.

Таблица 1 – Параметры обработки для получения i-hp-i-n слоев

Table 1 – Handling options for i-hp-i-n layers

Параметр	1-й слой a-Si	Водородная плазма	2-й слой a-Si	n- a-Si	p-a-Si
Мощность, Вт	60	20	60	60	60
Давление, Торр	3,2	2	3,2	3,2	3,2
Расход SiH_4, $см^3$/мин	40	-	40	40	40
Расход PH_3, $см^3$/мин				30	
Расход TMB, $см^3$/мин					18
Расход H_2, $см^3$/мин	200	40	200	200	200
Температура, °С	230	230	230	230	230

Измерения времени жизни проводились с использованием измерителя Sinton WCT-120.

Для проведения Фурье ИК спектроскопии слоев аморфного кремния на полированных пластинах использовался спектрометр Bruker IFS66. 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 атмосфере аргона с подачей кислорода на установке MRC 943 был нанесены слои In_2O_3Sn

толщиной 75 нм и подвергнуты термообработке при 200 °С. Слой In_2O_3Sn с части полированных пластин был удален травлением в HCl, и далее пластины использованы для Фурье-ИК спектроскопии. На текстурированных пластинах была сформирована металлизация и измерены параметры солнечных элементов.

Результаты и обсуждение

Фурье-ИК спектроскопия позволяет оценить количество связей Si-H и $Si-H_2$ (рисунок 1) и соответствующие изменения, вызванные обработкой водородной плазмой.

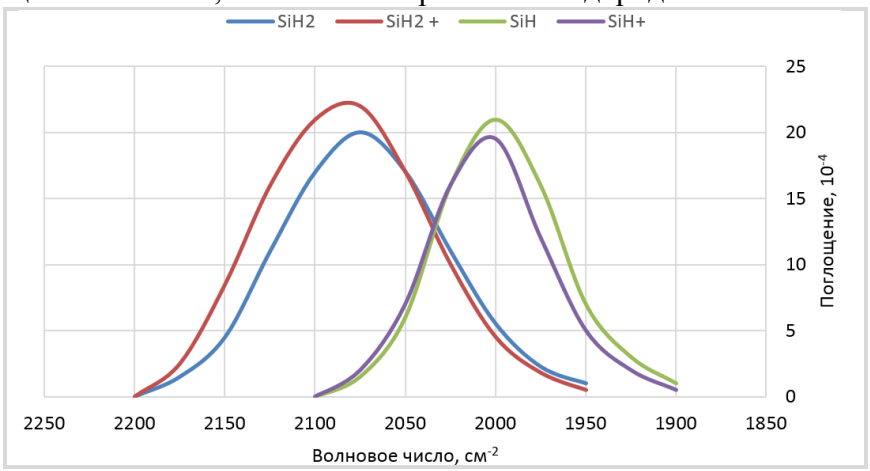

Рисунок 1 – Фурье-ИК спектры слоя аморфного кремния до и после обработки водородной плазмой с Гауссовым распределением пиков поглощения, $Si-H_2$ при 2100 $см^{-2}$ и Si-H при 2000 $см^{-2}$

Figure 1 – FTIR spectra of amorphous silicon before and after hydrogen plasma treatment, fitted with Gaussian distributed peaks of absorption, $Si-H_2$ at wavenumber 2100 and Si-H at 2000 cm^{-22}

Количество связей возросло за счет роста количества $Si-H_2$. Фактор микроструктуры R вырос. Изменение параметров можно объяснить процессами пассивации связей водородом в объеме слоя и образованием $Si-H_2$ связей в большей степени в приповерхностном слое в связи с травлением слабых связей Si-Si и замещением их кремний-водородными.

В работе [15] тонкий (около 1 нм) слой собственного гидрогенизированного кремния с высоким соотношением R=0,65 был использован при изготовлении солнечного элемента с эффективностью 25,1 % [15] в качестве первого. Следующий слой был нанесен с R=0,16, общая толщина слоев составляла 10 нм. Так как слой с высоким R негативно влияет на транспорт носителей заряда и не позволяет создать эффективный солнечный элемент, требуется его минимальная толщина.

Время жизни н.н.з. для текстурированных пластин с обработкой водородной плазмой возросло до 4,5 – 5 мс по сравнению с 2 мс для пластин с применением базового процесса. Изменение соотношения количества связей Si-H и $Si-H_2$ позволяет сделать вывод, что повреждения после напыления носят комплексный характер: поверхности – ионами аргона с высокой энергией, УФ излучением в обьеме слоя, что приводит во время последующего отжига к перераспределению водорода в слоях аморфного кремния (рисунок 2). В то время как уровень связей $Si-H_2$ снижается незначительно, уровень Si-H снижается в гораздо большей степени, при этом Uxx повышается, что указывает на процесс кристаллизации без повышения дефектности с сохранением структуры нанопустот с границами, пассивированными водородом.

Таким образом, повышению эффективности солнечного элемента будет способствовать многослойная структура слоя собственного аморфного кремния – тонкий слой с высоким фактором микроструктуры R для обеспечения пассивации, основной слой с низким фактором микроструктуры R, обеспечивающий транспорт ностиелей заряда, также важно общее

количество водорода в Si-H связях для последующей пассивации дефектов, возникающих при напылении прозрачного проводящего оксида.

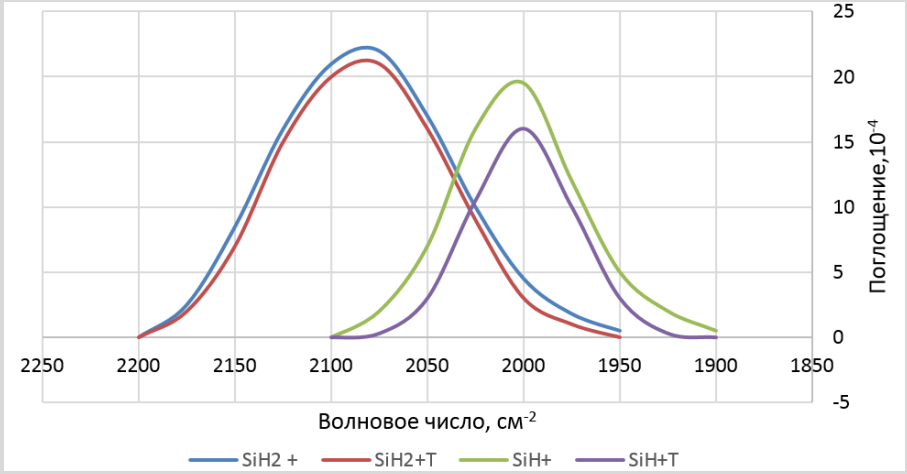

Рисунок 2 – Фурье ИК спектры слоя аморфного кремния до (SiH_2+ и SiH+) и после напыления прозрачного проводящего оксида и отжига (SiH_2+T и SiH+T) с Гауссовым распределением пиков поглощения, Si-H_2 при 2100 $см^{-2}$и Si-H при 2000 $см^{-2}$

Figure 2 – FTIR spectra of amorphous silicon before and after sputtering of transparent conductive oxide and sintering, fitted with Gaussian distributed peaks of absorption of Si-H_2 at wave number 2100 and Si-H at 2000 cm^{-2}

Изготовленные солнечные элементы были измерены (таблица 2). Напряжение холостого хода достаточно высокое, что указывает на хорошую пассивацию, тогда как фактор заполнения относительно невысокий. Частично это объясняется неоптимизированной металлизацией, но большей частью высоким последовательным сопротивлением в связи с недостаточно эффективным транспортом носителей в слое аморфного кремния.

Таблица 2 – Параметры солнечных элементов с двойным слоем аморфного кремния с промежуточной обработкой в водородной плазме

Table 2 – Parameters of solar cells with hydrogen plasma treated bilayer of amorphous silicon

N	Uxx, мВ	Jкз, $мА/см^2$	ФЗ, %	Эффективность
1.	730	38,9	79,7	22,6
2.	733	38,7	78,5	22,3

Заключение

Исследовано влияние промежуточной обработки водородной плазмой на дефекты в слое собственного аморфного кремния при двухэтапном осаждении. Исследовано изменение структуры слоя после напыления прозрачного проводящего оксида и последующей высокотемпературной обработки.

Установлено, что внедрение промежуточной обработки водородной плазмой первого слоя аморфного слоя приводит к пассивации дефектов водородом, увеличению количества кремний-водородных связей и росту фактора микроструктуры R с 0,4 до 0,55, т.е количество связей Si-H_2 возрастает в большей степени,чем Si-H. В результате отжига слоя с высоким уровнем дефектов, возникших в процессе напыления прозрачного проводящего оксида, происходят изменения в структуре слоя аморфного кремния. Количество кремний-водородных связей уменьшается, причем количество Si-H связей уменьшается быстрее, что указывает на процесс кристаллизации слоя.

Библиографический список

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. **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.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. **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.

9. **Sinton R. A., Quevas A.** Quasi-steady-state open circuit voltage method for solar cell characterization // 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 1-5 May 2000. https://www.sintoninstruments.com/wp-content/uploads/sinton-epvsc16-pcd.pdf

10. **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.

11. **Meyners B. M., Holinski S., Schafer P., Hohage S., Borchert D.** Sputter damage to amorphous silicon layers for heterojunction solar cells // 31 st European PV Solar Energy Conference and Exhibition. 14-18 September 2015. https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/conference-paper/31-eupvsec-2015/Meiners_3DV22.pdf

12. **Meyners B. M., Borchert D., Hohage S., Holinski S. and P. Schafer.** Degradation of hydrogenated amorphous silicon passivation films caused by sputtering deposition // Phys. Status Solidi A. 2015, vol. 212, no. 8, pp 1817-1822.

13. **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.

14. **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.

15. **Ru X., Qu M., Wang J., Ruan T., Yang M., Peng F., Long W., Zheng K., Yan H., Xu X.** 25.1 % efficiency silicon heterojunction solar cell with low deposition rate intrinsic amorphous silicon buffer layers // Solar energy materials and solar cells. 2020, vol. 215, 110643.

UDC 621.315.592

PROCESS TECHNOLOGY IMPACT ON DEFECT FORMATION IN AMORPHOUS SILICON LAYERS FOR HETEROJUNCTION SOLAR CELLS

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 study the influence of process step factors on the formation of defects in amorphous silicon in the manufacture of heterojunction solar cells (HJT). Defects of layers in amorphous hydrogenated silicon, their appearance and changes in the structure of layers in the process of manufactur-*

ing a solar cell are studied. The change in amorphous silicon structure after hydrogen plasma treatment and annealing after the process of transparent conducting oxide deposition is carried out. The parameters of the processes that allow reducing the level of defectiveness in the production of high-performance solar cells have been determined.

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

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-75-159-164

1. **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.

2. **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.

3. **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.

4. **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.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. **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.

9. **Sinton R. A., Quevas A.** Quasi-steady-state open circuit voltage method for solar cell characterization. *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference*. 1-5 May 2000. https://www.sintoninstruments.com/wp-content/uploads/sinton-epvsc16-pcd.pdf

10. **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).

11. **Meyners B. M., Holinski S., Schafer P., Hohage S., Borchert D.** Sputter damage to amorphous silicon layers for heterojunction solar cells. *31 st European PV Solar Energy Conference and Exhibition*. 14-18 September 2015. https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/confe-rence-paper/31-eupvsec-2015/Meiners_3DV22.pdf

12. **Meyners B. M., Borchert D., Hohage S., Holinski S. and P. Schafer.** Degradation of hydrogenated amorphous silicon passivation films caused by sputtering deposition. *Phys. Status Solidi A*. 2015, vol. 212, no. 8, pp 1817-1822.

13. **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.

14. **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).

15. **Ru X., Qu M., Wang J., Ruan T., Yang M., Peng F., Long W., Zheng K., Yan H., Xu X.** 25.1 % efficiency silicon heterojunction solar cell with low deposition rate intrinsic amorphous silicon buffer layers. *Solar energy materials and solar cells*. 2020, vol. 215, 110643.