

# Влияние кислорода при осаждении тонкой пленки оксида индия-олова методом магнетронного распыления для гетеропереходных солнечных элементов

© А.Ф. Иванов<sup>1,2</sup>, Ф.С. Егоров<sup>2</sup>, Н.Д. Платонов<sup>2</sup>, В.Л. Матухин<sup>2</sup>, Е.И. Теруков<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> ООО „Хевел“,

429965 Новочебоксарск, Россия

<sup>2</sup> Казанский государственный энергетический университет,

420066 Казань, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),

197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivanovaleksandr@yandex.ru; f.egorov@hevelsolar.com

Поступила в Редакцию 27 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 1 октября 2021 г.

Принята к публикации 1 октября 2021 г.

Проведено экспериментальное исследование оптоэлектронных свойств тонких пленок оксида индия и олова в зависимости от содержания кислорода в общем потоке газов при напылении данных пленок методом магнетронного распыления мишени на постоянном токе. Была исследована зависимость выходных параметров гетеропереходных тонкопленочных солнечных элементов в зависимости от парциального давления кислорода в вакуумной камере при осаждении слоя оксида индия и олова. Максимальное значение эффективности фотоэлектрического преобразования солнечного элемента достигнуто при парциальном давлении кислорода в вакуумной камере  $\sim 6.5$  Торр.

**Ключевые слова:** гетеропереходный тонкопленочный солнечный элемент, оксид индия и олова, магнетронное распыление.

DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52117.9747

## 1. Введение

Прозрачные проводящие оксиды (ППО) необходимы в качестве прозрачных электродов в технологиях производства современных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП). Благодаря своим оптоэлектронным свойствам часто используемыми ППО в этой области являются тонкие прозрачные пленки оксида индия-олова ИТО (Inium Tin Oxide) [1]. Гетеропереходные тонкопленочные солнечные элементы СЭ — НИТ (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer solar cells) на основе тонкопленочного аморфного кремния  $a\text{-Si:H}$  уже продемонстрировали свои высокие фотоэлектрические характеристики и признаны в настоящее время как одни из наиболее перспективных ФЭП. Суть технологии их производства заключается в формировании гетеропереходов на поверхности монокристаллических кремниевых  $c\text{-Si}$  пластин путем нанесения тонких пленок аморфного кремния  $a\text{-Si:H}$  различного типа [2–4]. НИТ-элементы имеют высокое напряжение холостого хода ( $V_{OC}$ ), как правило, значительно выше 730 мВ, мировой рекорд коэффициента заполнения вольт-амперных характеристик (fill factor) ( $FF = 84.9\%$ ) и значения эффективности фотоэлектрического преобразования ( $\eta = 26.7\%$ ) продемонстрировала компания Kaneka Corp в 2017 году [5]. Кроме того, тонкие пленки  $a\text{-Si:H}$  осаждаются при температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$ , что значительно снижает тепловой

баланс при производстве солнечных элементов и в то же время позволяет использовать техническое оборудование с высокой производительностью [2–5]. В архитектуре НИТ-элементов на фронтальную и тыльную стороны солнечного элемента требуется осаждение слоя ППО для обеспечения эффективного пропускания света в кремниевое устройство и сохранения высокой удельной электропроводности [6–9].

Несмотря на высокую эффективность НИТ-элементов, некоторые вопросы, связанные с оптимизацией процесса получения каждого отдельного слоя структуры ячейки, остаются открытыми. Они включают в себя ряд технических вопросов, связанных с оптимизацией процесса осаждения ППО, так как этот этап может определенно изменить интерфейсные свойства структуры устройства и повлиять на выходные параметры готового СЭ. Среди процессов осаждения ППО наиболее распространенным методом является магнетронное распыление [10–12]. Сообщалось, что оптоэлектронные свойства тонких пленок ИТО зависят в основном от параметров роста, включая поток кислорода [13–15]. В некоторых исследованиях показано, что увеличение потока кислорода во время осаждения снижает концентрацию основных носителей заряда и влияет на ширину запрещенной зоны тонких пленок ИТО [13,14]. C.G. Choi с соавт. [15] обнаружили, что пропускание пленки ИТО в видимом диапазоне не коррелировало с потоком кислорода, в то время как

Y.J. Kim с соавт. [10] установили, что как холловская подвижность основных носителей заряда, так и оптическое пропускание пленки увеличиваются по отношению к потоку кислорода. Определенные различия в полученных результатах требуют проведения дополнительных исследований.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния кислорода, содержащегося в общем потоке газов во время процесса магнетронного напыления, на оптические и электрофизические свойства тонких пленок ИТО. Кроме того, исследовалось влияние содержания кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонких пленок ИТО на выходные параметры готовых НИТ-элементов.

## 2. Методика эксперимента

Образцы для исследования влияния кислорода, содержащегося в общем потоке газов, на оптические и электрофизические свойства тонких пленок ИТО получали методом магнетронного распыления мишени ( $\text{In}_2\text{O}_3 = 95\%$  и  $\text{SnO}_2 = 5\%$ ) на постоянном токе. Напыление проводилось при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении в вакуумной камере не более  $6 \cdot 10^{-3}$  мбар при различных отношениях кислорода к общему потоку газов:

$$r(\text{O}_2) = \text{O}_2 / (\text{Ar} + \text{O}_2),$$

где  $\text{O}_2$  — поток кислорода во время процесса магнетронного напыления тонкой пленки ИТО,  $\text{Ar}$  — поток аргона во время процесса магнетронного напыления тонкой пленки ИТО. Плотность мощности постоянного тока составляла  $1.13 \text{ Вт/см}^2$ , а  $r(\text{O}_2) = 2.2 \cdot 10.4\%$ . Толщину пленок ( $Thk$ ) измеряли эллипсометрическим методом на спектроскопическом эллипсометре AccuMap-SE<sup>TM</sup> V-1500. Удельное поверхностное сопротивление ( $R$ ) определяли четырехзондовым методом с помощью системы JANDEL RM3-ARC. Поверхностную концентрацию ( $n$ ) и холловскую подвижность ( $\mu$ ) основных носителей заряда определяли с помощью системы HMS-3000. Каждый из образцов измеряли по несколько раз: в 4–5 разных положениях (после каждого измерения на системе HMS-3000 образец поворачивали на  $90^\circ$ ). Суммарный результат измерений приводится как среднее значение 4–5 измерений. Оптическое пропускание ( $t$ ) и отражение ( $r$ ) пленок измерялись с помощью спектрометра Perkin Elmer Lambda 950 с интегрирующей сферой, а коэффициент поглощения ( $a$ ) определяли как  $a = 100\% - t - r$ .

Для исследования влияния содержания кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонких пленок ИТО на выходные параметры НИТ-элементов были изготовлены СЭ из высококачественных пластин  $c$ -Si  $n$ -типа. Схема НИТ-элемента изображена на рис. 1. Пластины предварительно подвергали пирамидальному текстурированию в щелочном растворе, химической очистке и погружали в плавиковую кислоту перед плазменно-химическим осаждением из паровой фазы собственных

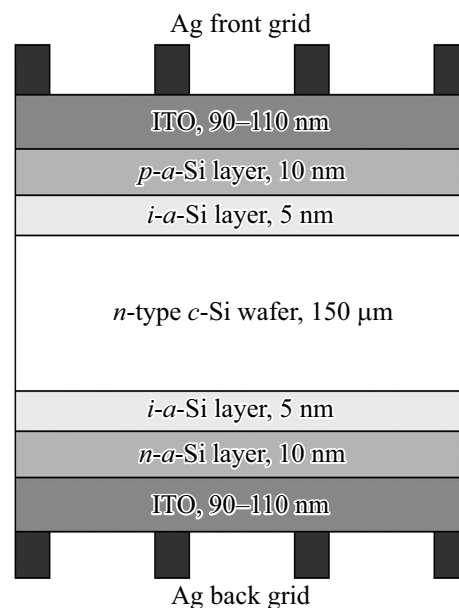


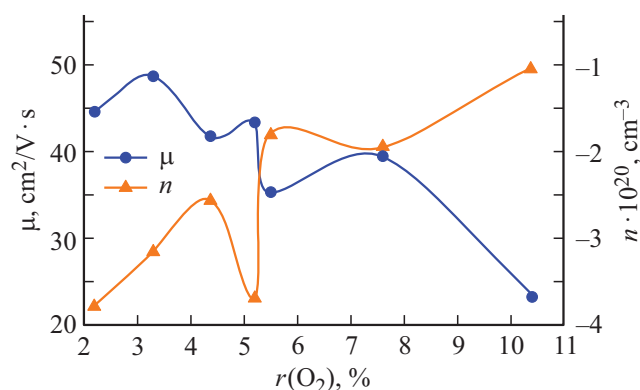
Рис. 1. Схематическое изображение НИТ-элемента.

и легированных слоев  $a$ -Si:H. Пленки ИТО использовались в качестве фронтального и тыльного электродов и напылялись методом магнетронного распыления мишени ИТО ( $\text{In}_2\text{O}_3 = 95\%$  и  $\text{SnO}_2 = 5\%$ ) на постоянном токе при температуре  $200^\circ\text{C}$  и давлении в вакуумной камере не более  $10^{-2}$  мбар. Поверхностная плотность мощности постоянного тока составляла  $2.08 \text{ Вт/см}^2$ , а парциальное давление кислорода ( $P_{\text{O}_2}$ ) в вакуумной камере варьировалось  $P_{\text{O}_2} = 4.5 \cdot 10^{-7} - 10^{-6}$  Торр. После напыления слоя ИТО следовали серебряная контактная сетка, нанесенная методом трафаретной печати, и отжиг СЭ в течение 40 мин при температуре  $200^\circ\text{C}$ .

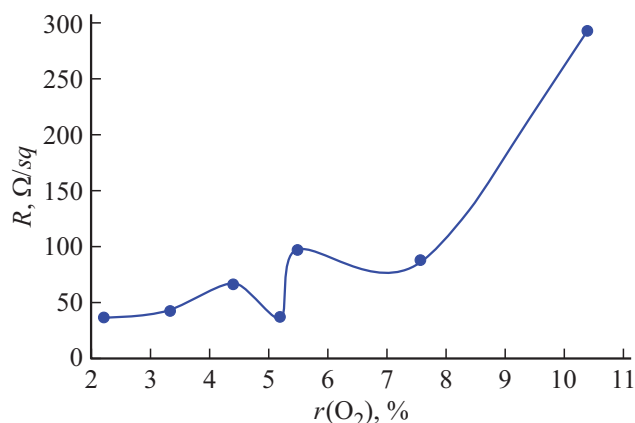
Парциальное давление кислорода в вакуумной камере детектировалось с помощью системы HIDEN HPR-30 A2 с системой дифференциальной откачки и масс-спектрометром HALO 201 RC. Исследования выходных параметров опытных образцов проводились с помощью импульсного имитатора солнечного излучения Pasan Spot<sup>LIGHT</sup> Highcap с системой контактирования Grid<sup>TOUCH</sup>, разработанной компанией Pasan для измерения параметров солнечных ячеек, выполненных по безбазарной технологии. Вольт-амперные характеристики (ВАХ) НИТ-элементов измерялись в условиях AM1.5G ( $1000 \text{ Вт/м}^2$ ).

## 3. Экспериментальные результаты

Результаты измерения электрофизических характеристик образцов ИТО представлены в таблице. По полученным данным были построены зависимости от отношения кислорода к общему потоку газов  $r(\text{O}_2)$  поверхностной концентрации, холловской подвижности основных носи-



**Рис. 2.** Зависимость холловской подвижности ( $\mu$ ) и поверхностной концентрации ( $n$ ) основных носителей заряда от содержания кислорода в общем потоке газов  $r(\text{O}_2)$  при напылении тонких пленок ИТО.



**Рис. 3.** Зависимость поверхностного сопротивления пленки ИТО ( $R$ ) от содержания кислорода в общем потоке газов  $r(\text{O}_2)$  при напылении тонких пленок ИТО.

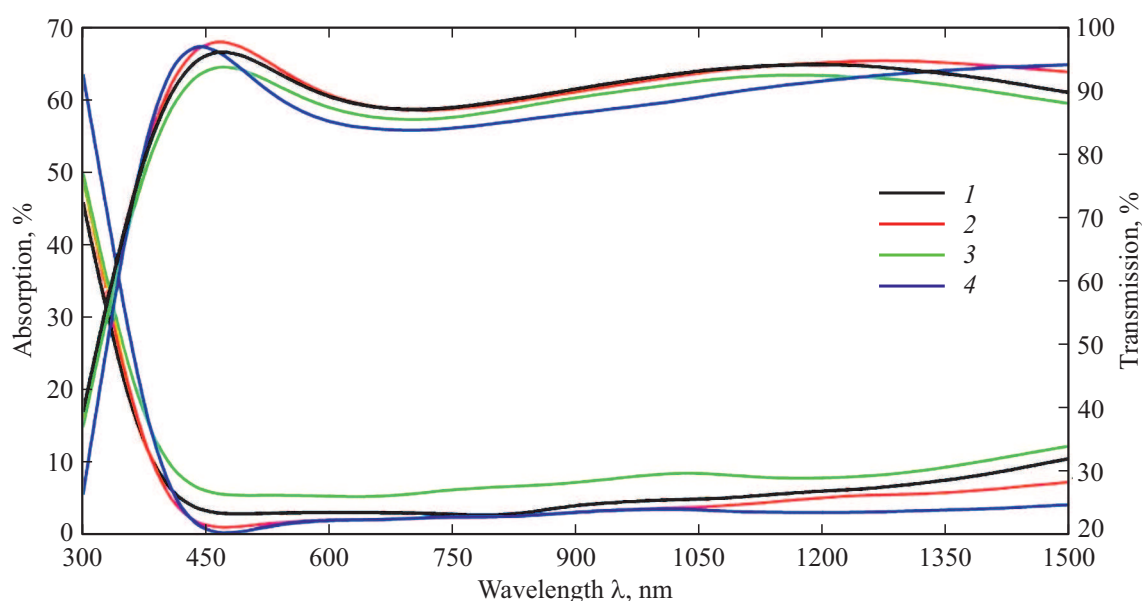
Результаты измерения электрофизических характеристик образцов ИТО

| $r(\text{O}_2)$ , % | $Thk$ , нм | $R$ , Ом/квadrat | $\mu$ , $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ | $n \cdot 10^{20}$ , $\text{cm}^{-3}$ |
|---------------------|------------|------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------|
| 2.2                 | 105.73     | 34.94            | 44.63                                         | -3.777                               |
| 3.3                 | 97.29      | 41.96            | 48.73                                         | -3.147                               |
| 4.4                 | 88.67      | 65.59            | 41.74                                         | -2.562                               |
| 5.2                 | 106.73     | 36.57            | 43.33                                         | -3.681                               |
| 5.5                 | 103.31     | 95.66            | 35.29                                         | -1.795                               |
| 7.6                 | 94.41      | 86.9             | 39.42                                         | -1.939                               |
| 10.4                | 90.28      | 292.4            | 23.29                                         | -1.019                               |

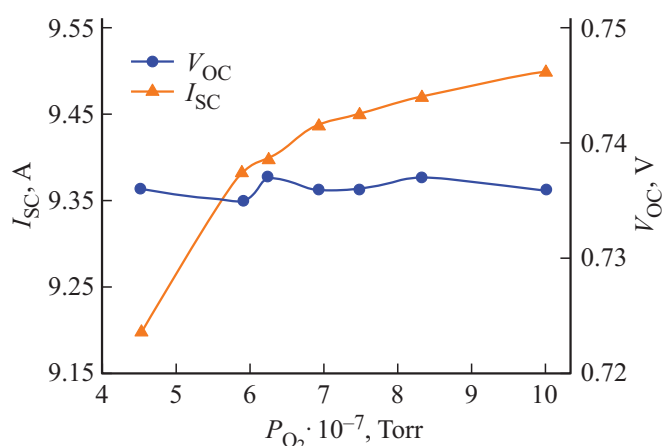
телей заряда и удельного поверхностного сопротивления исследуемых образцов ИТО (рис. 2–4).

Измерение поверхностной концентрации и холловской подвижности основных носителей заряда пленок ИТО проводилось с помощью четырехзондового метода Ван-дер-Пау. При этом электроды контактировали с углами исследуемой ИТО-пленки, которая имела форму квадрата с размерами  $1 \times 1$  см. Таким образом, электрические свойства слоев ИТО были измерены относительно параметра  $r(\text{O}_2)$ . Поверхностная концентрация основных носителей заряда изменялась от  $n = -3.777 \cdot 10^{20}$  до  $-1.019 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  при изменении параметра  $r(\text{O}_2)$  от 2.2 до 10.4% (рис. 2). Для всего исследуемого диапазона  $r(\text{O}_2)$  холловская подвижность основных носителей заряда изменялась от  $\mu = 44.63$  до  $23.29 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  (рис. 2). Удельное поверхностное сопротивление увеличивалось в диапазоне  $R = 34.94\text{--}292.4$  Ом/квadrat, при изменении  $r(\text{O}_2) = 2.2\text{--}10.4\%$  (рис. 3).

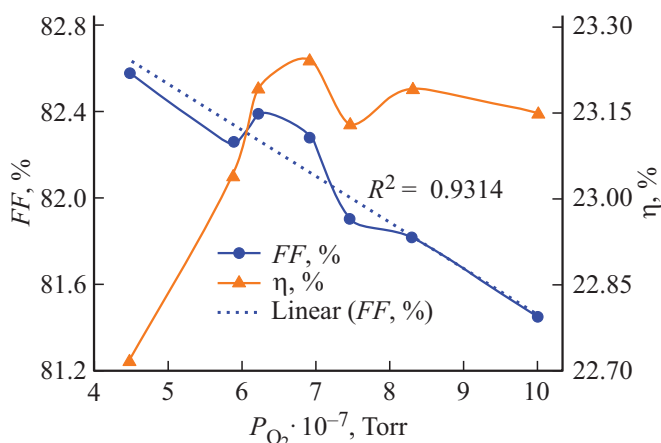
При низком значении поверхностной концентрации основных носителей заряда ( $n$ ) возможными ограни-



**Рис. 4.** Зависимость коэффициентов поглощения и пропускания пленки ИТО от содержания кислорода в общем потоке газов при напылении тонких пленок ИТО,  $r(\text{O}_2)$  в %: 2.2 (1), 3.3 (2), 5.2 (3), 10.4 (4). (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).



**Рис. 5.** Зависимости тока короткого замыкания ( $I_{sc}$ ) и напряжения холостого хода ( $V_{oc}$ ) НИТ-элемента от парциального давления кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонкой пленки ИТО.



**Рис. 6.** Зависимости коэффициента заполнения ВАХ ( $FF$ ) и эффективности фотоэлектрического преобразования ( $\eta$ ) НИТ-элемента от парциального давления кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонкой пленки ИТО.

чивающими факторами для холловской подвижности основных носителей заряда ( $\mu$ ) являются рассеяние этих носителей на ионизованных примесях и рассеяние на фононах. Однако при большой концентрации электронов  $n$  рассеяние на ионизованных примесях является основным ограничивающим фактором для подвижности  $\mu$  [16,17]. Подвижность основных носителей заряда принимает максимальное значение в случае, когда перенос носителей заряда в основном ограничивается электрон-фононным взаимодействием и потери на ионизованных примесях никак не влияли на величину  $\mu$  [17].

На рис. 4 показаны графики зависимости коэффициентов пропускания и поглощения пленок ИТО при различных значениях  $r(O_2)$ . Образцы с  $n = -3.777 \cdot 10^{20}$  и  $-3.681 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  обладали низким коэффициентом поглощения в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) областях спектра. В ближнем ультрафиолетовом (УФ)

диапазоне также может наблюдаться сдвиг Бурштейна–Мосса (т.е. сдвиг края поглощения с увеличением  $n$  при уменьшении  $r(O_2)$ ).

Было обнаружено, что оптическое поглощение пленок в ближнем ИК-диапазоне сильно увеличивается при  $r(O_2) = 2.2$  и  $5.2\%$ , что может быть связано с увеличением  $n$ , измеренной с помощью эффекта Холла (рис. 1). Следует отметить, что тонкая пленка ИТО, нанесенная при  $r(O_2) = 5.2\%$ , показывает более высокое поглощение в видимом диапазоне по сравнению с остальными образцами.

Результаты исследования влияния содержания кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонких пленок ИТО на выходные параметры НИТ-элементов представлены на рис. 5 и 6. Независимо от парциального давления кислорода ( $P_{O_2}$ ), при напылении слоя ИТО, высокое значение  $V_{oc}$  систематически наблюдалось для всех НИТ-элементов, что указывает на эффективность применяемого процесса гидрогенизированной пассивации аморфных слоев. С увеличением  $P_{O_2}$  также увеличивались токи короткого замыкания ( $I_{sc}$ ) и эффективности фотоэлектрического преобразования ( $\eta$ ) НИТ-элементов. Однако при  $P_{O_2} > 6.22 \cdot 10^{-7}$  Торр линейный рост  $I_{sc}$  прекращался, что объясняется резистивными потерями в слое ИТО. Так как с увеличением  $P_{O_2}$ ,  $FF$  уменьшается линейно (линия тренда  $FF$ ), а линейный рост  $I_{sc}$  останавливался при  $P_{O_2} > 6.22 \cdot 10^{-7}$  Торр, то  $\eta$  НИТ-элементов также прекращает увеличиваться.

#### 4. Заключение

Результаты проведенного исследования показали влияние кислорода, содержащегося в общем потоке газов, на оптические и электрофизические свойства тонких пленок ИТО, а также влияние парциального давления кислорода в вакуумной камере при магнетронном напылении тонкой пленки ИТО на выходные параметры НИТ-элементов. Все пленки ИТО с  $r(O_2) > 5.2\%$  показали низкое поглощение в видимом и ближнем ИК-областях спектра, а оптическое поглощение пленок в ближнем ИК-диапазоне сильно увеличивалось с уменьшением содержания кислорода, что могло быть связано с увеличением поверхностной концентрации основных носителей заряда, что в свою очередь подтверждается измерением эффекта Холла. Минимальное значение удельного поверхностного сопротивления и поверхностной концентрации основных носителей заряда были достигнуты при самом низком значении параметра  $r(O_2)$ . С увеличением содержания кислорода в общем потоке газов при напылении тонких пленок ИТО холловская подвижность основных носителей заряда уменьшалась, и минимальная подвижность основных носителей заряда, достигнутая для пленок ИТО, составила  $23 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Кроме того, было обнаружено, что при использовании ИТО в качестве фронтального и тыльного контактов в НИТ-элементах высокое значение эффективности фотоэлектрического

преобразования достигнуто при парциальном давлении кислорода в вакуумной камере  $\sim 6.5$  Торр, что можно объяснить оптимальными оптическими и электрофизическими параметрами пленки ИТО. Возможность осаждения при низких температурах и отличные оптические и электрофизические свойства пленки ИТО подтверждают, что ИТО является одним из лучших кандидатов в качестве прозрачного проводящего электрода не только для солнечных элементов, но и для многих чувствительных к температуре устройств, таких как органические светодиоды и солнечные элементы на основе перовскита.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] B.G. Lewis, D.C. Paine. *MRS Bull.*, **25** (8), 22 (2000).
- [2] S.Q. Xiao, S. Xu, H.P. Zhou, D.Y. Wei, S.Y. Huang, L.X. Xu, C.C. Sern, Y.N. Guo, S. Khan. *Appl. Phys. Lett.*, **100** (23), 233902 (2012).
- [3] J. Haschke, O. Dupré, M. Boccard, C. Ballif. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **187**, 140 (2018).
- [4] Е.И. Теруков, А.С. Абрамов, Д.А. Андронников, К.В. Емцев, И.Е. Панайотти, А.С. Титов, Г.Г. Шелопин. *ФТП*, **52** (7), 792 (2018).
- [5] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto. *Nature Energy*, **2** (5), 17032 (2017).
- [6] Z.C. Holman, M. Filipič, A. Descoeudres, S. De Wolf, F. Smole, M. Topič, C. Ballif. *J. Appl. Phys.*, **113**, 013107 (2013).
- [7] L. Korte, E. Conrad, H. Angermann, R. Stangl, M. Schmidt. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93** (6), 905 (2009).
- [8] K. Ji, J. Choi, H. Yang, H. Lee, D. Kim. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95** (1), 203 (2011).
- [9] Y.J. Kim, S.B. Jin, S.I. Kim, Y.S. Choi, I.S. Choi, J.G. Han. *Thin Sol. Films*, **518** (22), 6241 (2010).
- [10] B. Zhang, X. Dong, X. Xu, P. Zhao, J. Wu. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **92** (10), 1224 (2008).
- [11] A. Thøgersen, M. Rein, E. Monakhov, J. Mayandi, S. Diplas. *J. Appl. Phys.*, **109** (11), 113532 (2011).
- [12] S. Li, X. Qiao, J. Chen. *Mater. Chem. Phys.*, **98** (1), 144 (2006).
- [13] M.-C. Chen, S.-A. Chen. *Thin Sol. Films*, **517** (8), 2708 (2009).
- [14] C.G. Choi, K. No, W.-J. Lee, H.-G. Kim, S.O. Jung, W.J. Lee, W.S. Kim, S.J. Kim, C. Yoon. *Thin Sol. Films*, **258** (2), 274 (1995).
- [15] H. Hosono. *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 851 (2006).
- [16] R. Martins, P. Almeida, P. Barquinha, L. Pereira, A. Pimentel, I. Ferreira, E. Fortunato. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 1471 (2006).
- [17] A.J. Leenheer, A.J. Leenheer, J.D. Perkins, M.F.A.M. van Hest, J.J. Berry, R.P. O'Hayre, D.S. Ginley. *Phys. Rev. B*, **7**, 115215 (2008).

Редактор А.Н. Смирнов

### Influence of the oxygen during the deposition of an indium tin oxide thin film by magnetron sputtering for heterojunction solar cells

A.F. Ivanov<sup>1,2</sup>, F.S. Egorov<sup>2</sup>, N.D. Platonov<sup>2</sup>, V.L. Matukhin<sup>2</sup>, E.I. Terukov<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Hevel LLC,  
429965 Novocheboksarsk, Russia

<sup>2</sup> Kazan State Power Engineering University,  
420066 Kazan, Russia

<sup>3</sup> Ioffe Institute,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> St. Petersburg State Electrotechnical University „LETI“  
named after Ulyanov (Lenin),  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** An experimental study of the optoelectronic properties of thin films of indium and tin oxide, depending on the oxygen content in the total gas flow during the deposition of these films, by the method of magnetron sputtering of a target at a direct current, has been carried out. The dependence of the output parameters of heterojunction thin-film solar cells depending on the partial pressure of oxygen in the vacuum chamber during the deposition of a layer of indium and tin oxide was investigated. The maximum value of the efficiency of photoelectric conversion of a solar cell was achieved at a partial pressure of oxygen in the vacuum chamber  $\sim 6.5$  Torr.