

Исследование влияния термического отжига на фотоэлектрические свойства гетероструктур GaP/Si, полученных методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения

© А.В. Уваров¹, К.С. Зеленцов¹, А.С. Гудовских^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: uvarov@spbau.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2019 г.

В окончательной редакции 16 апреля 2019 г.

Принята к публикации 16 апреля 2019 г.

Проведены исследования влияния термического отжига на фотоэлектрические свойства гетероструктур GaP/Si, полученных методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения в различных условиях. Для структур с аморфным GaP отжиг при 550°C приводит к резкому снижению квантовой эффективности и напряжения холостого хода, в то время как для структур на основе микрокристаллического GaP с эпитаксиальным подслоем наблюдается улучшение фотоэлектрических характеристик. Отжиг при температуре 750°C приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик для всех структур за счет диффузии атомов фосфора из GaP в Si и создания в подложке слоя *n*-типа проводимости. При увеличении температуры отжига до 900°C происходит деградация времени жизни носителей заряда в кремниевой подложке. Показана перспективность использования метода атомно-слоевого осаждения при формировании нуклеационного слоя GaP на поверхности кремния для последующего эпитаксиального роста.

Ключевые слова: фосфид галлия, кремний, гетероструктура, атомно-слоевое осаждение.

DOI: 10.21883/FTP.2019.08.48001.9139

1. Введение

Существующие в настоящее время высокоэффективные многопереходные солнечные элементы (СЭ) на основе соединений A^{III}B^V и Ge по величине КПД уже приблизились к своему теоретическому пределу [1]. Дальнейшее развитие многопереходных солнечных элементов требует новых подходов к конструкции и технологии их изготовления, которые, во-первых, позволят существенно повысить достижимое значение КПД и, во-вторых, использовать более доступные и дешевые подложки. В связи с этим многопереходные СЭ на основе A^{III}B^V, созданные на подложках Si, представляют большой интерес, поскольку они позволяют снизить стоимость подложки по сравнению с СЭ на основе GaAs и Ge и обеспечить интеграцию с существующей кремниевой технологией [2].

Работы по формированию решеточно-рассогласованных A^{III}B^V-СЭ на подложках Si (в частности по росту GaAs на Si) ведутся интенсивно на протяжении нескольких десятилетий [3–5]. Однако проблема наличия значительной плотности дислокаций в таких приборах за счет несоответствия постоянных решетки приводит к низкому качеству слоев соединений A^{III}B^V и их сильной деградации со временем, что ограничивает их использование для фотоэлектрического преобразования солнечной энергии [6].

Одним из перспективных подходов является выращивание согласованных по постоянной решетки азотсодержащих соединений типа Ga–P–N–As в качестве активных слоев верхних каскадов на подложках кремния (GaP/GaN_xP_{1-x}As_y/Si). Согласно теоретическим оценкам [7,8], такая структура каскадов обладает более высоким пределом КПД по сравнению с фотоэлектрическими преобразователями (ФЭП) на GaAs-согласованных системах. Для формирования как решеточно-рассогласованных, так и согласованных соединений A^{III}B^V на поверхности кремния должен быть выращен нуклеационный слой. В качестве нуклеационного слоя на поверхности Si наиболее подходящим материалом может служить GaP. Постоянная кристаллической решетки фосфида галлия очень близка к постоянной решетки кремния (различие < 0.4%), а при добавлении незначительного количества азота можно достичь полного соответствия параметров решетки. Согласованный по параметру решетки рост слоев GaP на кремнии создает предпосылки для формирования границы раздела с минимальной плотностью состояний. С другой стороны, ширина запрещенной зоны GaP составляет 2.26 эВ, что практически полностью исключает поглощение в видимой области спектра в этих слоях. Следовательно, эпитаксиальный слой GaP, согласованный по параметру кристаллической решетки с Si, должен обеспечить необходимую

пассивацию поверхностных состояний на границе с Si и одновременно играть роль широкозонного эмиттера или окна.

Однако, несмотря на то что решеточно-согласованные $A^{III}B^V$ -СЭ на подложках Si являются предметом интенсивных исследований во всем мире, по ряду причин не было достигнуто значительных успехов в создании дешевых СЭ с высоким КПД с их помощью. В процессе роста в слоях GaP и на гетерогранице возникают упругие напряжения, приводящие к появлению большого количества пронизывающих дислокаций в материалах. Это связано прежде всего с проблемой роста полярных соединений на неполярной подложке, что приводит к формированию антифазных доменов, а также с высокими температурами роста и различными коэффициентами температурного расширения GaP и Si. Современные методы формирования полупроводниковых $A^{III}B^V$ -структур, такие как молекулярно-пучковая и газозная эпитаксия, требуют высоких температур роста, на уровне 500–800°C, что приводит к неудовлетворительному качеству гетероинтерфейса, деформации слоев при охлаждении подложки и ухудшению объемных характеристик кремния [9–13]. Было показано, что высокие температуры ($\sim 900^\circ\text{C}$), требуемые для деоксидирования и реконструкции поверхности непосредственно перед началом роста слоев GaP, приводят к деградации времени жизни в кремнии [14–17]. В частности, нагрев подложек Si в камере МОС-гидридной эпитаксии (газофазной эпитаксии из металлоорганических соединений) ведет к существенному снижению времени жизни на глубине > 20 мкм от поверхности [16]. Это возможно из-за влияния малых концентраций быстродиффундирующих примесей. Аналогичным образом была показана деградация времени жизни Si после отжига в камере молекулярно-пучковой эпитаксии [18].

Чтобы избежать проблемы деградации времени жизни в подложке Si предложено использовать новый технологический подход к созданию гетероструктур на основе кремния, который заключается в формировании на поверхности Si тонкого нуклеационного слоя GaP при низкой температуре ($< 400^\circ\text{C}$) с помощью метода атомно-слоевого плазмохимического осаждения (АСПХО). Метод АСПХО в последнее время широко используется для получения тонких слоев полупроводниковых и диэлектрических материалов [19]. Среди его достоинств можно выделить однородность получаемых слоев, относительно низкие температуры осаждения, высокую степень покрытия развитых поверхностей и возможность использования стандартного плазмохимического оборудования. Высокая однородность толщины и высокая степень покрытия развитых поверхностей достигаются поочередным напуском в камеру каждого из прекурсоров. Ранее была показана возможность выращивания с помощью АСПХО как аморфных, так и тонких эпитаксиальных слоев GaP на поверхности подложек Si [20,21]. Данный факт создает предпосылки для успешного использования слоев GaP, полученных

этим методом при низких температурах, в качестве нуклеационного слоя для последующего эпитаксиального роста соединений $A^{III}B^V$. Однако для формирования высокоэффективных многопереходных солнечных элементов необходимо достичь высокой стабильности границы раздела GaP/Si при температурах роста. В данной работе представлены результаты исследования влияния температуры отжига на фотоэлектрические свойства гетероструктур GaP/Si, полученных методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения в различных условиях. Термический отжиг при высоких температурах может привести к существенному изменению фотоэлектрических свойств гетероструктур GaP/Si. Ранее было показано, что при отжиге слоев аморфного GaP, нанесенного на Si, происходит кристаллизация слоев. Кратковременный отжиг также может привести к снижению концентрации дефектов в поврежденном под воздействием плазмы слое. Помимо этого в процессе отжига возможна диффузия атомов фосфора в кремний, которая практически не происходит во время роста слоев. Таким образом, исследование влияния отжига на фотоэлектрические свойства позволяет получить представление о взаимосвязи физико-химических процессов с электронными свойствами, а также оценить пути потенциального повышения качества гетероструктур.

2. Зонная диаграмма гетероструктуры n -GaP/ p -Si

Зонная диаграмма, рассчитанная для анизотипного гетероперехода n -GaP/ p -Si, представлена на рис. 1. При условии сильного легирования эмиттерного слоя GaP за счет разрыва зон на границе GaP/Si возможно формирование области с инверсией типа проводимости (с вы-

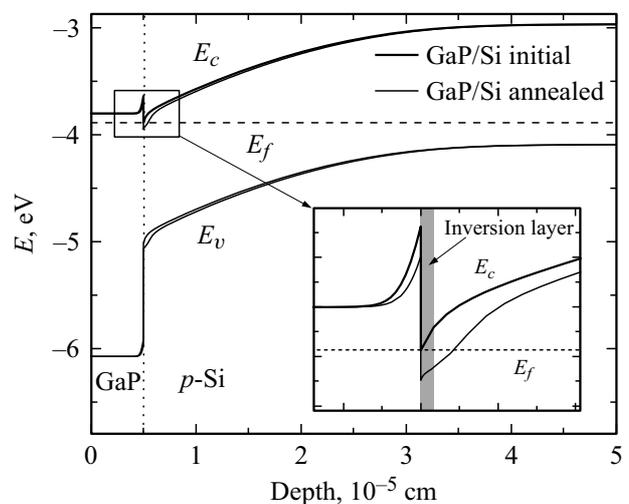


Рис. 1. Расчетная зонная диаграмма гетероперехода GaP/Si до и после отжига. E_c — зона проводимости. E_v — валентная зона, E_f — уровень Ферми.

сокой концентрацией электронов) в p -Si (рис. 1) [22]. Формирование инверсионного слоя было подтверждено экспериментально с помощью измерений эффекта Холла для структур n -GaP/ p -Si, сформированных с использованием метода АСПХО [23]. Наличие инверсионного слоя свидетельствует о сильном изгибе зон в кремнии и может быть экспериментально оценено из результатов измерения латеральной проводимости. Согласно расчетам, толщина данной области составляет ~ 10 нм, однако при довольно больших значениях подвижности в c -Si поверхностное сопротивление такого слоя может составлять ~ 1 кОм/□. Поскольку эмиттерный слой GaP с аморфной или микрокристаллической структурой имеет очень малую толщину (50 нм) и очень низкие значения подвижности, поверхностная проводимость данного слоя крайне мала и измеряется величинами сопротивления $\sim 10^8$ Ом/□. Таким образом, проводимостью слоя GaP можно пренебречь по сравнению с проводимостью инверсионного слоя.

При отжиге структуры GaP/Si при температурах $> 700^\circ\text{C}$ происходит диффузия фосфора из твердотельного источника фосфора GaP в кремниевую подложку [24]. При высоких температурах также может наблюдаться твердотельная диффузия галлия, однако предел растворимости галлия в c -Si на порядок меньше, чем фосфора [25], и в данном случае его влиянием на электронные свойства можно пренебречь. Таким образом, при отжиге структуры GaP/Si за счет преобладания диффузии фосфора из GaP в подложку кремния возможно формирование p - n -перехода n -Si/ p -Si, как показано на рис. 1. Латеральная проводимость в данной структуре после отжига будет определяться концентрацией электронов в приповерхностной области Si, обусловленной как изгибом зон на гетерогранице GaP/Si, так и диффузией фосфора.

3. Экспериментальная часть

Для выращивания слоев GaP методом АСПХО в качестве источников атомов Ga и P использовались металлоорганическое соединение триметилгаллий (ТМГ) и фосфин (PH_3) соответственно. Разложение прекурсоров происходит в плазме тлеющего разряда. Для подачи ТМГ в камеру в качестве газа-носителя использовался водород, а поскольку поджиг водородной плазмы достаточно затруднителен даже при высокой мощности, использовался режим непрерывного горения плазмы в среде водорода. Ранее нами было показано, что при формировании слоя GaP на поверхности Si методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения с постоянной водородной плазмой гетероструктуры GaP/Si обладают лучшими фотоэлектрическими характеристиками, если осаждение GaP происходит при пониженной мощности водородной плазмы [21]. В этом режиме происходит рост аморфного слоя GaP. При повышении мощности на шагах осаждения на поверхности Si форми-

руется кристаллический GaP, что позволяет вырастить эпитаксиальный слой GaP толщиной 3–5 нм. Однако в условиях повышенной мощности на этапе разложения фосфина (PH_3) происходит осаждение фосфора на стенках ростовой камеры. В случае использования процесса с постоянным горением водородной плазмы водород стравливает избыточный фосфор со стенок камеры и на этапе осаждения галлия в газовой среде присутствуют одновременно атомы фосфора и галлия, что приводит к неконтролируемому росту GaP в режиме, сильно отличающемся от атомно-слоевого. Чтобы избежать этого негативного эффекта, было предложено использовать шаг с обработкой в водородной плазме с повышенной мощностью непосредственно после осаждения фосфора [20]. Данный режим позволил достичь атомно-слоевого роста с очень высокой степенью однородности по толщине (разброс по толщине $< 5\%$ на площади подложки диаметром 76 мм). Однако при использовании водородной плазмы повышенной мощности наблюдается ухудшение фотоэлектрических характеристик, в частности снижение напряжения холостого хода. Детальные исследования показали, что это связано с формированием дефектного слоя в приповерхностной области кремния, находящегося в 30–50 нм от границы раздела GaP/Si, за счет воздействия водородной плазмы на поверхность кремниевой подложки [21]. Для снижения этого негативного эффекта была разработана технология атомно-слоевого плазмохимического осаждения слоев GaP без использования водородной плазмы. В этом случае осаждение галлия происходит без плазмы за счет термического разложения триметилгаллия (ТМГ) при температуре 380°C . Плазма используется только на этапе осаждения фосфора, так как при температуре 380°C не происходит разложения фосфина. В этом режиме также возможно формирование тонких эпитаксиальных слоев GaP на поверхности Si. Однако большое значение имеет изменение свойств границы раздела GaP/Si при последующем росте в методе молекулярно-пучковой эпитаксии при температурах 500 – 600°C или в методе МОС-гидридной эпитаксии при температурах 700 – 800°C .

Для исследования влияния температуры было выбрано три типа структур GaP/Si: со слоем аморфного и микрокристаллического GaP, осажденного с непрерывной водородной плазмой, и со слоем микрокристаллического GaP, осажденного без использования водородной плазмы. Эти структуры были получены при помощи плазмохимического атомно-слоевого осаждения GaP на подложках c -Si КДБ с удельным сопротивлением 0.8 – 1.2 Ом·см и ориентацией (100) с разориентацией 4° в сторону [110]. Процесс роста проводился в установке плазмохимического осаждения Oxford Plasmalab 100 PECVD при температуре 380°C и давлении 350 мТорр. Непосредственно перед началом процесса осаждения подложки c -Si обрабатывались в 10%-м растворе $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ для снятия естественного оксида и гидrogenизации поверхности. Процесс плазмохи-

Параметры процессов осаждения GaP

Осаждаемый материал	Цикл осаждения (газ, мощность плазмы)			
	Продувка	Галлий	Продувка	Фосфор
Аморфный GaP (H ₂)	H ₂ , 20 Вт	TMГ, 20 Вт	H ₂ , 20 Вт	PH ₃ , 20 Вт
Кристаллический GaP (H ₂)	H ₂ , 20 Вт	TMГ, 200 Вт	H ₂ , 20 Вт	PH ₃ , 200 Вт
Кристаллический GaP (без H ₂)	Ar, 0 Вт	TMГ, 0 Вт	Ar, 0 Вт	PH ₃ , 200 Вт

мического атомно-слоевого осаждения GaP заключается в циклической поочередной подаче триметилгаллия и фосфина в реакционную камеру. Также при осаждении GaP была введена малая концентрация SiH₄ в качестве легирующей примеси для получения *n*-типа проводимости. В зависимости от условий осаждения можно выделить три типа полученных слоев GaP: аморфный с водородной плазмой, кристаллический с водородной плазмой и кристаллический без водородной плазмы (см. таблицу).

Каждый процесс осаждения состоял из 200 циклов, чтобы обеспечить результирующую толщину слоя GaP ~ 40 нм. Полученные структуры GaP/Si отжигались в установке быстрого термического отжига (Jipelec JetFirst 100) в течение 1 мин при температурах $T = 550, 750$ и 900°C в атмосфере N₂. После отжига на структуры сверху и снизу наносились точечные контакты из In. Для анализа влияния отжига наибольший интерес представляет поведение напряжения холостого хода (V_{oc}), полученного при измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) в условиях освещения AM1.5G, спектральной зависимости квантовой эффективности и латеральной проводимости. Измеренные структуры не содержали просветляющих покрытий, прозрачных токопроводящих слоев, а также контактной сетки.

ВАХ полученных структур были измерены с помощью источника-измерителя Keithley 2400 при температуре 25°C в условиях освещения AM1.5G (100 мВт/см^2), созданных имитатором солнечного излучения Abet SunLight. Значения латеральной проводимости структуры GaP/Si также получены при помощи источника-измерителя, но без освещения. Спектры внешней квантовой эффективности измерялись в диапазоне 300–1200 нм при помощи установки на основе монохроматора Solar laser systems, усилителя lock-in SRS 830, а также эталонного кремниевое солнечного элемента.

4. Результаты и обсуждение

Представленные на рис. 2 спектры внешней квантовой эффективности (EQE) для структуры с микрокристаллическим GaP, сформированным с использованием водородной плазмы повышенной мощности, имеют существенный спад в коротковолновой области, что свидетельствует о высоком уровне рекомбинации в приповерхностной области кремния. Фотоэлектрические

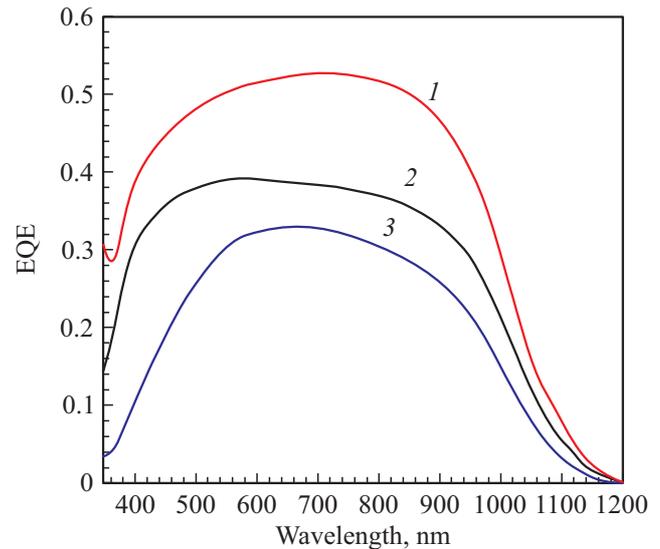


Рис. 2. Спектры квантовой эффективности для гетероструктур GaP/Si с аморфным (1) и эпитаксиальным слоем GaP на поверхности Si, полученным с использованием (2) и без использования (3) водородной плазмы.

свойства гетеропереходов GaP/Si, полученных в режиме без использования водородной плазмы, значительно превосходят свойства структур с кристаллическим GaP, полученным с использованием водородной плазмы. О существенно меньших рекомбинационных потерях свидетельствует спектр квантовой эффективности в коротковолновой области (рис. 2).

Для анализа изменения свойств гетероструктур после отжига приведены зависимости напряжения холостого хода (V_{oc}) и поверхностной проводимости (σ) от температуры отжига (рис. 3, 4), а также представлены спектры внешней квантовой эффективности для структур после отжига при различных температурах (рис. 5). Для структуры со слоем аморфного GaP после отжига при температуре 550°C наблюдается существенная деградация фотоэлектрических свойств: спад V_{oc} и квантовой эффективности, что сопровождается существенным снижением латеральной проводимости. Такое поведение связано с изменениями структурных свойств слоев GaP, приводящими к существенному росту плотности поверхностных состояний на границе раздела GaP/Si и, следовательно, росту рекомбинационных потерь, а также резкому снижению проводимости инверсионного слоя.

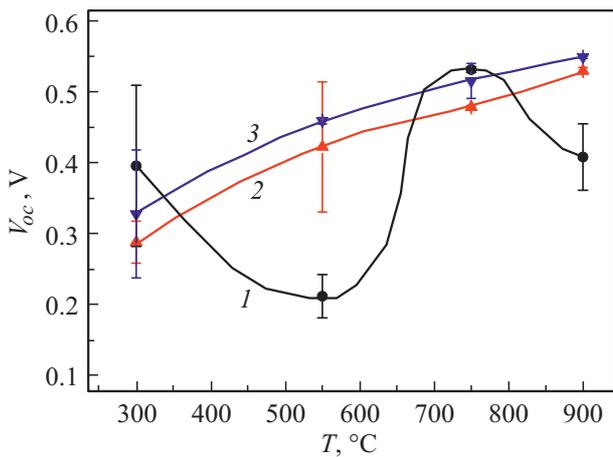


Рис. 3. Зависимости V_{oc} от температуры отжига для гетероструктур GaP/Si с аморфным (1) и эпитаксиальным слоем GaP на поверхности Si, полученным с использованием (2) и без использования (3) водородной плазмы.

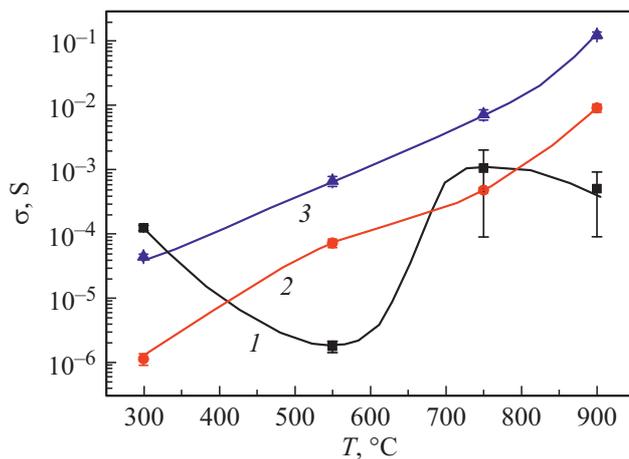


Рис. 4. Зависимости поверхностной проводимости от температуры отжига для гетероструктур GaP/Si с аморфным (1) и эпитаксиальным слоем GaP на поверхности Si, полученным с использованием (2) и без использования (3) водородной плазмы.

Исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния показали, что при температуре 700°C происходит полная кристаллизация слоя GaP. Однако, согласно соотношению пиков LO (продольных оптических) и TO (поперечных оптических) мод, кристаллическое качество слоя GaP после рекристаллизации хуже по сравнению с выращенным слоем микрокристаллического GaP [26]. После отжига при большей температуре (750°C) происходит заметное улучшение характеристик: V_{oc} и квантовая эффективность увеличиваются до значений, превосходящих первоначальные, также возрастает латеральная проводимость. Такое изменение поведения связано с началом диффузии фосфора из GaP в подложку кремния p -типа проводимости.

Поскольку для кремния фосфор является примесью донорного типа, в приповерхностной области подложки Si формируется слой n -типа проводимости, т. е. происходит формирование n - p -гомоперехода. Латеральная проводимость осуществляется за счет транспорта по этому легированному слою. Дальнейший отжиг при 900°C приводит к уменьшению V_{oc} и латеральной проводимости, а также квантовой эффективности. При столь высоких температурах происходит эрозия слоя GaP. Характерной отличительной чертой, наблюдаемой после отжига при 900°C, является существенное уменьшение квантовой эффективности в длинноволновой области, свидетельствующее об уменьшении времени жизни носителей заряда в объеме кремниевой подложки. Наблюдаемый эффект деградации времени жизни носителей заряда в подложке Si после отжига при 900°C находится в полном соответствии с литературными данными по влиянию отжига в ростовой камере [14–17] и в камере быстрого термического отжига [27].

Для микрокристаллического GaP, полученного с использованием водородной плазмы высокой мощности, изначально значения V_{oc} , латеральной проводимости и квантовой эффективности значительно ниже по сравнению со структурами с аморфным слоем GaP, что связано с формированием дефектного слоя в Si под воздействием водородной плазмы. Однако уже после отжига при температуре 550°C наблюдается резкое увеличение всех этих параметров. Температура 550°C слишком мала для формирования области n -типа проводимости в Si за счет твердотельной диффузии фосфора из GaP; следовательно, отжиг приводит к снижению концентрации дефектов в приповерхностной области. После отжига при 750°C наблюдается дальнейшее повышение латеральной проводимости и квантовой эффективности, что уже связано с диффузией фосфора из GaP. Отжиг при 900°C приводит к росту V_{oc} и латеральной проводимости, но снижению квантовой эффективности. Очевидно, что при 900°C усиливается диффузия фосфора в Si, что приводит к росту проводимости n -слоя и уменьшению влияния дефектов в приповерхностной области. Снижение квантовой эффективности, происходящее главным образом в длинноволновой части спектра, так же как и в случае со структурами с аморфным GaP, связано с уменьшением времени жизни носителей заряда в объеме кремниевой подложки.

Для гетероструктур с микрокристаллическим GaP, полученным без использования водородной плазмы, тенденция полностью повторяется. Однако зависимости V_{oc} и поверхностной проводимости носят более пологий характер, поскольку значения в исходном состоянии были выше. Напряжение холостого хода после отжига при 900°C увеличилось очень незначительно по сравнению со значением после отжига при 750°C, в то время как проводимость возросла практически на порядок. Рост поверхностной проводимости аналогично предыдущему случаю связан с увеличением глубины диффузии фосфора в Si. Наблюдаемое различие в зависимости V_{oc}

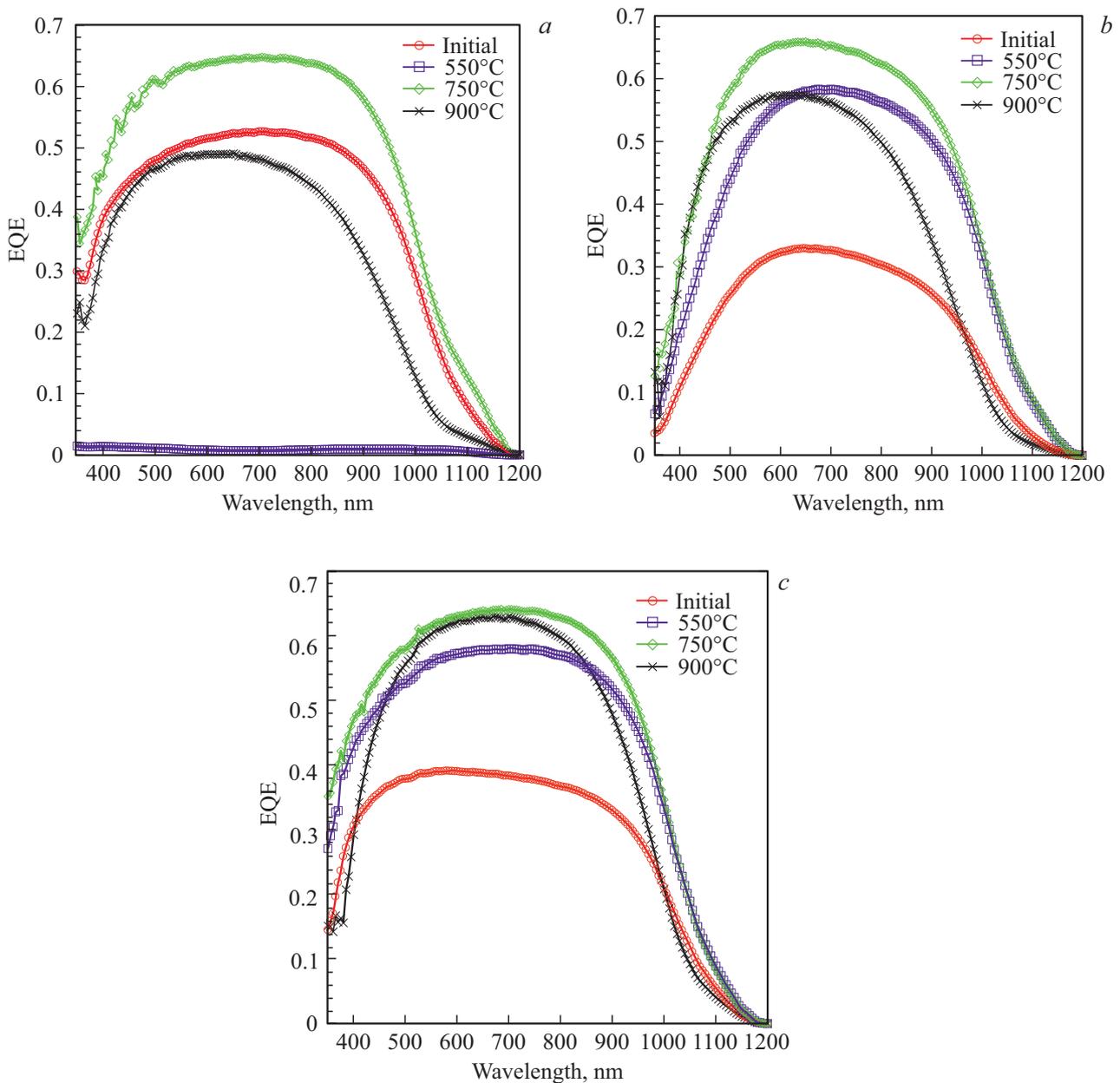


Рис. 5. Спектры внешней квантовой эффективности гетероструктур GaP/Si с аморфным (а) и эпитаксиальным слоем GaP на поверхности Si, полученным с использованием (b) и без использования (c) водородной плазмы после отжига при различных температурах.

от температуры отжига по сравнению со структурой, сформированной с использованием водородной плазмы высокой мощности, связано с исходно меньшей концентрацией дефектов в приповерхностной области. Длинноволновая область спектров квантовой эффективности также уменьшается вследствие деградации времени жизни носителей заряда в кремниевой подложке в процессе отжига при 900°C. Наблюдаемое при этом снижение квантовой эффективности в коротковолновой области связано с эрозией GaP и увеличением рекомбинационных потерь на фронтальной поверхности. Однако по сравнению с рассматриваемыми ранее структурами

значение квантовой эффективности после отжига при 900°C находится на том же уровне. Дело в том, что значения квантовой эффективности в коротковолновой области спектра для структуры со слоем GaP, полученной без водородной плазмы, после отжига при 550 и 750°C превосходят значения для структур, сформированных с использованием водородной плазмы. Таким образом, режим роста без использования водородной плазмы представляет наибольший интерес с точки зрения формирования нуклеационных слоев GaP, являющихся одновременно широкозонным окном, для формирования многопереходных СЭ на кремниевой подложке.

5. Заключение

Проведены исследования влияния термического отжига на фотоэлектрические свойства гетероструктур GaP/Si, полученных методом атомно-слоевого плазмохимического осаждения в различных условиях. Показано, что для структур с аморфным GaP отжиг при температуре, соответствующей росту GaP в методе молекулярно-пучковой эпитаксии (550°C), приводит к резкому снижению как квантовой эффективности, так и напряжения холостого хода за счет роста рекомбинационных потерь на границе раздела GaP/Si. Для структур на основе микрокристаллического GaP с эпитаксиальным слоем, формируемым на поверхности кремния, напротив, наблюдается улучшение фотоэлектрических характеристик после отжига при этой температуре. Отжиг при температуре 750°C, соответствующей росту GaP в методе МОС-гидридной эпитаксии, приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик для всех структур за счет диффузии атомов фосфора из GaP в Si и создания в подложке слоя *n*-типа проводимости. Увеличение температуры отжига до температуры, необходимой для удаления оксидного слоя и реконструкции поверхности кремния, используемой перед эпитаксиальным ростом на Si (900°C), приводит к деградации времени жизни носителей заряда в кремниевой подложке. Таким образом, использование метода атомно-слоевого осаждения для формирования нуклеационного слоя GaP на поверхности кремния потенциально открывает возможность осуществлять последующий эпитаксиальный рост, минуя стадию высокотемпературного отжига, приводящего к деградации кремниевой подложки.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований за счет гранта № 17-08-00474 А.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.R. King, D.C. Law, K.M. Edmondson, C.M. Fetzer, G.S. Kinsey, H. Yoon, R.A. Sherif, N.H. Karam. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183516 (2007).
- [2] Y. Zou, C. Zhang, C. Honsberg, D. Vasilev, R. King, S. Goodnick. In: *IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Conversion* (IEEE, 2018) p. 0279.
- [3] G. Dushaq, A. Siddiqui, K. Jumaa, A. Nayfeh, M. Rasras. In: *IEEE 7th World Conf. Photovolt. Energy Conversion* (2018) p. 3857.
- [4] E. García-Tabares, I. Garcia, I. Rey-Stolle, C. Algora, D. Martín. In: *Proc. 8th Spanish Conf. Electron Devices, CDE'2011* (2011).
- [5] Ю.Б. Болховитянов, О.П. Пчеляков. *УФН*, **178**, 459 (2008).
- [6] T. Orzali, A. Vert, B. O'Brien, J.L. Herman, S. Vivekanand, R.J.W. Hill, Z. Karim, S.S. Papa Rao. *J. Appl. Phys.*, **118**, 105307 (2015).
- [7] D.A. Kudryashov, A.S. Gudovskikh, E.V. Nikitina, A.Y. Egorov. *Semiconductors*, **48**, 381 (2014).
- [8] J.F. Geisz, J.M. Olson, D.J. Friedman, K.M. Jones, R.C. Reedy, M.J. Romero. In: *Conf. Rec. Thirty-First IEEE Photovolt. Spec. Conf.* (2005) p. 695.
- [9] M. Sadeghi, S. Wang. *J. Cryst. Growth*, **227–228**, 279 (2001).
- [10] S.L. Wright, H. Kroemer, M. Inada. *J. Appl. Phys.*, **55**, 2916 (1984).
- [11] J.P. André, J. Hallais, C. Schiller. *J. Cryst. Growth*, **31**, 147 (1975).
- [12] L. Samuelson, P. Omling, H.G. Grimmeiss. *J. Cryst. Growth*, **68**, 340 (1984).
- [13] J.M. Olson, M.M. Al-Jassim, A. Kibbler, K.M. Jones. *J. Cryst. Growth*, **77**, 515 (1986).
- [14] E. García-Tabarés, J.A. Carlin, T.J. Grassman, D. Martín, I. Rey-Stolle, S.A. Ringel. *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **24**, 634 (2016).
- [15] М.С. Соболев, А.А. Лазаренко, Е.В. Никитина, Е.В. Пирогов, А.С. Гудовских, А.Ю. Егоров. *ФТП*, **49**, 569 (2015).
- [16] A.S. Gudovskikh, K.S. Zelentsov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, E.V. Nikitina, J.-P. Kleider. *Energy Procedia*, **102**, 56 (2016).
- [17] R. Varache, M. Darnon, M. Descazeaux, M. Martin, T. Baron, D. Muñoz. *Energy Procedia*, **77**, 493 (2015).
- [18] L. Ding, C. Zhang, T.U. Nærland, N. Faleev, C. Honsberg, M.I. Bertoni. *Energy Procedia*, **92**, 617 (2016).
- [19] M. Leskelä, M. Ritala. *Thin Sol. Films*, **409**, 138 (2002).
- [20] A.S. Gudovskikh, I.A. Morozov, A.V. Uvarov, D.A. Kudryashov, E.V. Nikitina, A.S. Bukatin, V.N. Nevedomskiy, J.-P. Kleider, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **36**, 021302 (2018).
- [21] A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, K.S. Zelentsov, A. Jaffré, S. Le Gall, A. Darga, A. Brezard-Oudot, J.-P. Kleider. *Phys. Status Solidi A*, 1800617 (2018).
- [22] A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh, D.A. Kudryashov. *J. Phys. Conf. Ser.*, **917**, 052004 (2017).
- [23] A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, I.A. Morozov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, E.V. Nikitina, A.A. Bukatin, K.S. Zelentsov, I.S. Mukhin, A. Levchenko, S. Le Gall, J.-P. Kleider. *J. Renew. Sustain. Energy*, **10**, 021001 (2018).
- [24] Е.Г. Гук, А.В. Каманин, Е.М. Шмидт, В.Б. Шуман, Т.А. Юрпе. *ФТП*, **33**, 257 (1998).
- [25] F.A. Trumbore. *Bell Syst. Techn. J.*, **39**, 205 (1960).
- [26] K. Sato, A. Castaldini, N. Fukata, A. Cavallini. *Nano Lett.*, **12**, 3012 (2012).
- [27] D. Kudryashov, A. Gudovskikh, A. Uvarov, E. Nikitina. In: *AIP Conf. Proc.* (AIP Publishing LLC, 2018) p. 040005.

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of thermal annealing on photovoltaic properties of GaP/Si heterostructures fabricated by plasma-enhanced atomic layer deposition

A.V. Uvarov¹, K.S. Zelentsov¹, A.S. Gudovskikh^{1,2}

¹ St. Petersburg National Research Academic University,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“,
197376 St. Petersburg, Russia

Abstract The effect of thermal annealing on photoelectric properties of GaP/Si heterostructures obtained by atomic-layer plasma chemical deposition under various conditions has been studied. It was shown that annealing of structures with amorphous GaP at 550°C leads to a drastically decrease in both quantum efficiency and open circuit voltage whereas microcrystalline GaP structures with a thin epitaxial underlayer formed on the Si surface, on the contrary, demonstrate an improvement in the photovoltaic characteristics. Annealing at the temperature of 750°C leads to an improvement in the photoelectric characteristics for all structures due to diffusion of phosphorus from GaP to Si and the creation of an *n*-type conduction layer in the substrate. An increase in the annealing temperature to 900°C leads to degradation of the carrier lifetime in the silicon substrate. It is shown that the method of atomic layer deposition is promising for formation of a GaP nucleation layer on a Si surface for subsequent epitaxial growth.