

07.1;07.2;07.3

## Формирование селективного контакта BP/Si с помощью низкотемпературного плазмохимического осаждения

© А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>, Д.А. Кудряшов<sup>1</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, И.А. Морозов<sup>1</sup><sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: gudovskikh@spbau.ru

Поступило в Редакцию 23 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 13 октября 2020 г.

Принято к публикации 13 октября 2020 г.

Впервые показана возможность формирования слоев фосфида бора методом плазмохимического атомно-слоевого осаждения при температуре 250°C, а также экспериментально продемонстрирована возможность их использования в качестве дырочного селективного контакта к кремнию для создания солнечных элементов.

**Ключевые слова:** фосфид бора, кремний, селективный контакт, солнечный элемент.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.02.50547.18556

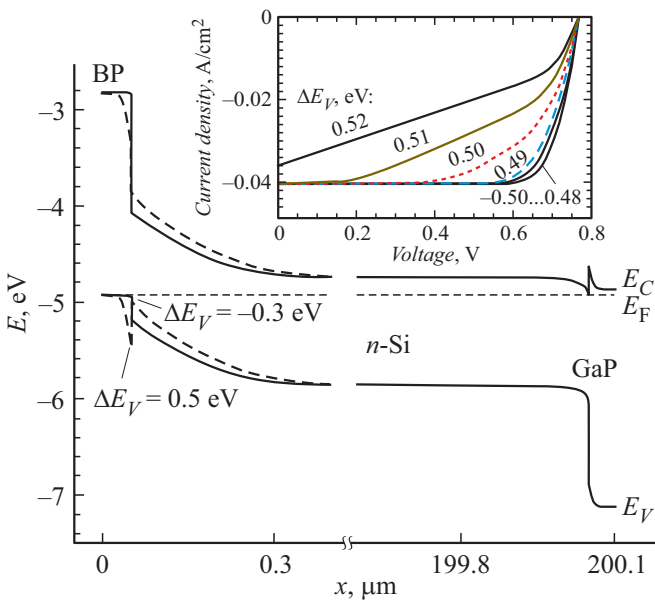
В настоящее время кремний является основным материалом, используемым в производстве солнечных элементов (СЭ), за счет развитой технологии синтеза, колоссальных запасов, а также высокой эффективности СЭ на его основе. Использование низкотемпературной технологии формирования селективных контактов к Si на основе тонких легированных слоев *a*-Si:H позволило достичь КПД 26.7% [1]. При создании такого рода СЭ не требуется применение высокотемпературных шагов формирования диффузионного *p*–*n*-перехода. На Si-подложку наносится тонкий слой, который осуществляет селекцию носителей заряда: свободно происходит транспорт носителей заряда только одного знака (либо дырок, либо электронов) через гетерограницу, чтобы исключить поверхностную рекомбинацию на границе материала и металлического электрода. В последнее время ведется интенсивный поиск новых материалов, лишенных недостатков *a*-Si:H: недостаточной температурной стабильности и паразитного поглощения в коротковолновой области. Были достигнуты обнадеживающие результаты при использовании оксидов переходных металлов и фторидов для создания дырочного и электронного контактов соответственно [2]. Однако для структур на основе этих материалов до сих пор не решена проблема температурной стабильности.

В настоящей работе рассматривается идея создания селективных контактов на основе фосфидов, а именно фосфида бора (BP) и фосфида галлия (GaP), формируемых при низкой температуре. Слои BP и GaP потенциально представляют собой идеальную комбинацию для использования в качестве селективных контактов к Si. С одной стороны, это непрямозонные широкозонные материалы ( $E_g > 2$  eV) [3], что позволяет минимизировать поглощение в этих слоях. С другой стороны, отрицательный ( $-0.3 \pm 0.1$  eV) разрыв валентных зон ( $\Delta E_V$ ) для границы раздела BP/Si [4] и неболь-

шой (0.2–0.35 eV) разрыв зон проводимости ( $\Delta E_C$ ) для GaP/Si [5,6] обеспечивают необходимую селективность, как показано на зонной диаграмме, рассчитанной для структуры *p*-BP/*n*-Si/*n*-GaP (рис. 1). Расчет фотоэлектрических свойств, проведенный для данной структуры с помощью программы AFORS-HEТ [7], свидетельствует о возможности достижения предельных значений КПД (до 28%) фотоэлектрического преобразования солнечной энергии. С учетом разброса экспериментальных данных был проведен анализ влияния вариации разрывов зон на границах раздела GaP/Si и BP/Si на вольт-амперную характеристику (ВАХ) структуры. Для интерфейса GaP/Si, электронные свойства которого исследованы достаточно полно, вариация значений  $\Delta E_C$  в пределах всего достоверного экспериментального диапазона (0.2–0.35 eV) не приводит к изменению ВАХ. Для менее исследованного интерфейса BP/Si расчет ВАХ проводился в очень широком диапазоне значений  $\Delta E_V$ , результаты этого расчета представлены на вставке к рис. 1. Рост  $\Delta E_V$  от  $-0.5$  до  $0.48$  eV не сказывается на форме ВАХ. Ограничение потока дырок через интерфейс BP/Si, приводящее к снижению КПД СЭ, наблюдается только при  $\Delta E_V \geq 0.5$  eV (рис. 1), что на  $0.8$  eV больше экспериментально измеренного значения [4]. Таким образом, с точки зрения зонной структуры слои BP и GaP представляют большой потенциальный интерес для создания высокоэффективных СЭ.

Известно, что оба материала стабильны [3] и могут быть получены сильно легированные слои *n*-типа для GaP [8] и *p*-типа для BP [9,10]. Недавно была разработана низкотемпературная (250–380°C) плазмохимическая технология синтеза тонких слоев GaP на Si [11], а также продемонстрирована возможность их донорного легирования [12].

Однако для слоев BP, согласно [13], синтез затруднен из-за разницы в реакционной способности В и Р,



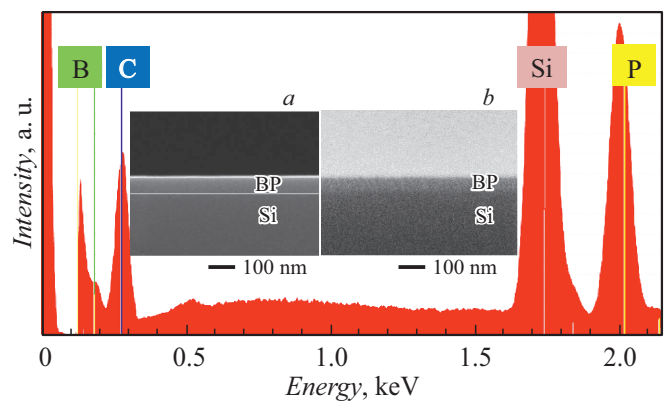
**Рис. 1.** Зонная диаграмма структуры  $p$ -BP/ $n$ -Si/ $n$ -GaP для двух значений  $\Delta E_V$ . На вставке представлены ВАХ при освещении спектром AM1.5G ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ), рассчитанные для различных значений  $\Delta E_V$ .

что, возможно, обуславливает отсутствие сообщений о разработке низкотемпературной технологии формирования BP. Для решения этой проблемы было предложено использовать подход атомно-слоевого плазмохимического осаждения (PE-ALD), в котором разложение прекурсоров атомов В и Р разнесено во времени. Рост пленок BP осуществлялся в стандартной установке плазмохимического осаждения Oxford PlasmaLab 100 PECVD (13.56 MHz). В качестве прекурсоров использовались газовые смеси 2% триметилбора (ТМВ)/ $\text{H}_2$  и 5%  $\text{PH}_3/\text{H}_2$ . Осаждение проводилось на кварцевые и Si-подложки при температуре  $250^\circ\text{C}$ . Непосредственно перед загрузкой в рабочую камеру Si-подложки обрабатывались в 10% растворе  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  для снятия естественного окисла. На первом шаге происходило разложение  $\text{PH}_3$  при мощности плазмы 200 W в течение 3 s. Далее после откачки и продувки в камеру напускалась смесь ТМВ/ $\text{H}_2$  с добавлением Ag, необходимым для гарантированного обеспечения поджига плазмы мощностью 100 W и длительностью 5 s. После этого камера снова откачивалась, продувалась и весь процесс повторялся заново. За время процесса, состоящего из 200 циклов, осаждались слои толщиной 60 nm, что соответствует скорости роста  $0.3 \text{ nm/cycle}$ .

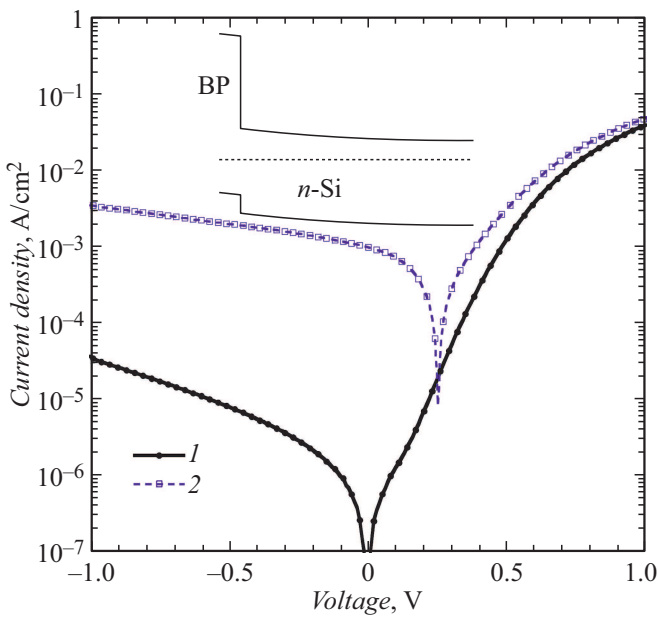
С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии был подтвержден состав полученных слоев BP. Спектр, представленный на рис. 2, содержит пики при 0.183 и 2.01 keV, соответствующие  $K_\alpha$ -линиям характеристического излучения для В и Р соответственно. Количественные оценки свидетельствуют о примерно равном содержании атомов В и Р в пределах погрешно-

сти, связанной со столь малой толщиной слоя, которая не позволяет проводить точную оценку отклонения от стехиометрии. Наличие в спектре углеродной линии связано с содержанием углерода в измерительной камере и не может дать представления о его реальном содержании в слое. Структура и морфология поверхности слоев BP исследовались с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения поперечного сечения слоя BP на Si-подложке представлены на вставке к рис. 2. Видно, что слои имеют однородную структуру и гладкую поверхность, среднеквадратичная шероховатость которой составляет 0.26 nm согласно данным атомно-силовой микроскопии. Исследования, проведенные с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния, свидетельствуют об аморфной структуре слоев. Для слоев BP, нанесенных на кварцевую подложку, измерение спектров оптического пропускания и отражения продемонстрировало их высокую прозрачность в диапазоне  $0.4\text{--}1.1 \mu\text{m}$ , а также позволило определить оптическую ширину запрещенной зоны, равную 2.1 eV.

Для оценки электрических свойств границы раздела BP/Si на основе нелегированных слоев BP, нанесенных на Si-подложку  $n$ -типа проводимости ( $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ), были созданы структуры ИТО/BP/ $n$ -Si с верхним контактом на основе ИТО и нижним омическим контактом к  $n$ -Si. ВАХ структуры ИТО/BP/ $n$ -Si в темноте и при освещении галогеновой лампой (рис. 3) демонстрируют выпрямляющие свойства и фотовольтаический эффект. Обнаруженное поведение ВАХ подтверждает представление о зонной структуре границы BP/Si. Рассчитанная зонная диаграмма представлена на вставке к рис. 3, где положение уровня Ферми для нелегированного слоя BP определяется работой выхода ИТО (4.5 eV) и разрывами зон. Как видно из зонной диаграммы, за счет разрывов зон на границе BP/Si формируется селективный контакт для дырок, представляющий собой аналог  $p$ - $n$ -перехода и обуславливающий выпрямляющие и фотовольтаические свойства структуры. Данная ситуация возможна только для отрицательных или очень малых ( $< 0.3 \text{ eV}$ ) значе-



**Рис. 2.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр слоя BP на Si-подложке. На вставках — РЭМ-изображения сечения BP/Si перпендикулярно сколу (a) и под углом  $20^\circ$  (b).



**Рис. 3.** ВАХ структуры ИТО/BP/n-Si в темноте (1) и при освещении (2). На вставке представлена расчетная зонная диаграмма.

ний  $\Delta E_V$ . Таким образом, получено экспериментальное подтверждение перспективности использования интерфейса BP/Si в качестве селективного контакта для дырок.

Анализ прямой ветви темновой ВАХ показал, что в диапазоне  $< 0.5$  V коэффициент неидеальности очень близок к 2, что свидетельствует о существенной рекомбинации в области пространственного заряда, т.е. близи границы BP. В приповерхностной области кремния в процессе осаждения слоя BP могли образоваться радиационные дефекты за счет воздействия Ag-плазмы, используемой на шаге разложения TMB. Дальнейшие исследования будут направлены на совершенствование процесса осаждения, обеспечивающего минимальное повреждение приповерхностной области Si, в частности, за счет снижения мощности плазмы и отказа от использования Ag.

Таким образом, в работе впервые продемонстрирована возможность формирования тонких слоев BP при низких температурах, а также экспериментально подтверждена перспективность их применения для дырочных селективных контактов к Si.

### Финансирование работы

Представленные в работе исследования осуществлены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 0791-2020-0004.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] 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**, 17032 (2017). DOI: 10.1038/nenergy.2017.32
- [2] J. Bullock, M. Hettick, J. Geissbühler, J. Alison, T. Allen, C. Sutter-Fella, T. Chen, H. Ota, E. Schaler, S. Wolf, C. Ballif, C. Cuevas, A. Javey, *Nature Energy*, **1**, 15031 (2016). DOI: 10.1038/nenergy.2015.31
- [3] Y. Kumashiro, Y. Okada, S. Gonda, *J. Cryst. Growth*, **70**, 507 (1984). DOI: 10.1016/0022-0248(84)90309-9
- [4] S.W. King, M. French, M. Jaehnic, M. Kuhn, G. Xu, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1**, 250 (2012). DOI: 10.1149/2.007206jss
- [5] H. Wagner, T. Ohrdes, A. Dastgheib-Shirazi, B. Puthen-Veettil, D. König, P.P. Altermatt, *J. Appl. Phys.*, **115**, 044508 (2014). DOI: 10.1063/1.4863464
- [6] I. Sakata, H. Kawanami, *Appl. Phys. Express*, **1**, 091201 (2008). DOI: 10.1143/apex.1.091201
- [7] R. Varache, C. Leendertz, M.E. Gueunier-Farret, J. Haschke, D. Muñoz, L. Korte, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **141**, 14 (2015). DOI: 10.1016/j.solmat.2015.05.014
- [8] X.-L. Wang, A. Wakahara, A. Sasaki, *J. Cryst. Growth*, **158**, 49 (1996). DOI: 10.1016/0022-0248(95)00341-X
- [9] T.L. Chu, J.M. Jackson, A.E. Hyslop, S.C. Chu, *J. Appl. Phys.*, **42**, 420 (1971). DOI: 10.1063/1.1659614
- [10] B. Stone, D. Hill, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 282 (1960). DOI: 10.1103/PhysRevLett.4.282
- [11] A. Gudovskikh, I. Morozov, A. Uvarov, D. Kudryashov, E. Nikitina, A. Bukatin, V. Nevedomskiy, J.-P. Kleider, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **36**, 021302 (2018). DOI: 10.1116/1.4999409
- [12] 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. Brézard-Oudot, J.-P. Kleider, *Phys. Status Solidi A*, **216**, 1800617 (2019). DOI: 10.1002/pssa.201800617
- [13] K. Woo, K. Lee, K. Kovnir, *Mater. Res. Express*, **3**, 074003 (2016). DOI: 10.1088/2053-1591/3/7/074003