

# Разработка технологии плазмохимического осаждения фосфида бора при низкой температуре

© А.А. Максимова<sup>1,2</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алферова РАН, Санкт-Петербург, Россия

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

E-mail: maksimova\_alina@spbau.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 17 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Впервые было проведено осаждение фосфида бора на кремниевые подложки методом плазмохимического осаждения при низкой температуре (350°C). В качестве прекурсоров были использованы: газовая смесь диборана ( $B_2H_6/H_2$ ) и чистый фосфин ( $PH_3$ ). Спектры комбинационного рассеяния исходных образцов показали уширенные пики при  $450\text{ cm}^{-1}$  и  $\approx 700\text{ cm}^{-1}$  соответствующие аморфному фосфиду бора. Быстрый термический отжиг образцов при температуре 700°C оказал влияние на структуру слоев и привел к частичной кристаллизации, был детектирован пик кристаллического фосфида бора при  $823\text{ cm}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** фосфид бора, плазмохимическое осаждение, растровая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56759.5207k

## 1. Введение

Фосфид бора (BP) является новым материалом для использования в фотовольтаике, который обладает рядом привлекательных характеристик. BP химически инертен, устойчив к окислению при больших температурах, обладает высокой теплопроводностью и механической стабильностью [1]. Также было теоретически показано, что BP один из самых перспективных материалов для создания прозрачных проводящих покрытий *p*-типа, так как является непрямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны 2.1 eV, при этом ширина зоны для прямого перехода составляет 4 eV, что предполагает низкие оптические потери [2]. Благодаря этому использование фосфида бора для создания гетероструктурных солнечных элементов (СЭ) может способствовать увеличению тока короткого замыкания по сравнению с использованием аморфного гидрогенизированного кремния (*a*-Si:H). С другой стороны, отрицательный ( $-0.3 \pm 0.1\text{ eV}$ ) разрыв валентной зоны ( $\Delta E_V$ ) для границы раздела BP/Si [3] обеспечивает необходимую селективность, что делает фосфид бора отличным кандидатом в качестве селективного контакта *p*-типа, не требуя дополнительного слоя оксида индия-олова (ITO). Эффективность структуры *p*-BP/*n*-Si/*n*-GaP, рассчитанная с использованием программы AFORS-HEТ может достигать значения до 28% [4].

Рост фосфида бора на подложке Si может осуществляться различными методами: газофазной эпитаксией с галогенидами (HVPE) при температуре 1030°C [5], химическим осаждением из газовой фазы (CVD) при 800–900°C [6], металлоорганическим химическим осаждением из газовой фазы (MOCVD) при 850°C [7]. Так-

же иногда используется метод высокочастотного (ВЧ) реактивного магнетронного распыления при 450°C [8].

Для большинства приборов в фотовольтаике, в том числе солнечных элементов, предпочтительна низкая температура осаждения слоев для снижения общей стоимости производства. В настоящей работе предлагается использовать метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Это надежный промышленный метод, который позволяет выращивать пленки электронного качества при низких температурах (250–400°C) на больших площадях.

В настоящей работе слои фосфида бора были выращены в установке Oxford PlasmaLab 100 PECVD (13.56 MHz) на подложках кристаллического кремния (100) при низкой температуре подложки (350°C). В качестве прекурсоров были использованы: газовая смесь диборана ( $B_2H_6/H_2$ -2%) и чистый фосфин ( $PH_3$ ), которые впоследствии были разбавлены водородом ( $H_2$ ) в соотношении 2/1/10. Осаждение производилось при разных мощностях плазмы (20, 100, 200 W) при постоянном давлении 1000 mTorr. Параметры процессов осаждения приведены в таблице. Толщина слоев была оценена при помощи лазерного эллипсометра Horiba PZ2000 с 632.8 nm He-Ne источником. С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) на установке Zeiss Supra 25 были изучены структурные свойства и морфология поверхности слоев фосфида бора, осажденных на кремниевой подложке. РЭМ-изображения образца при большой мощности 200 W (рис. 1) показали, что поверхность слоя имеет неравномерную структуру, что может быть связано с эффузией водорода, диффундировавшего в Si-подложку при высокой мощности осаждения, поэтому в последующих процессах мощность

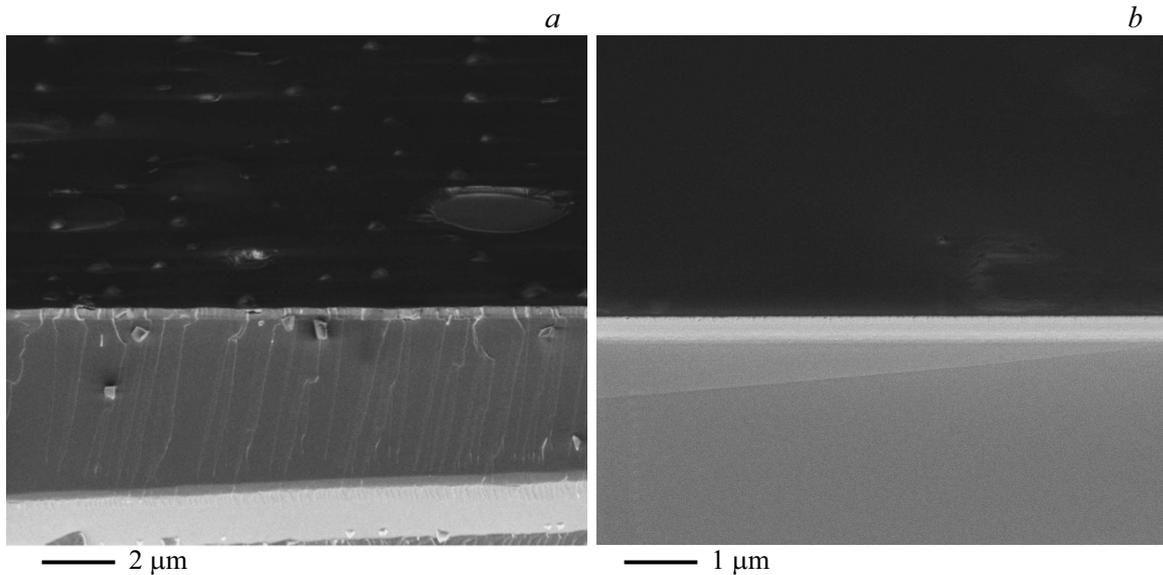


Рис. 1. Изображения растровой электронной микроскопии слоев фосфида бора на кремниевой подложке: *a* — 200, *b* — 20 W.

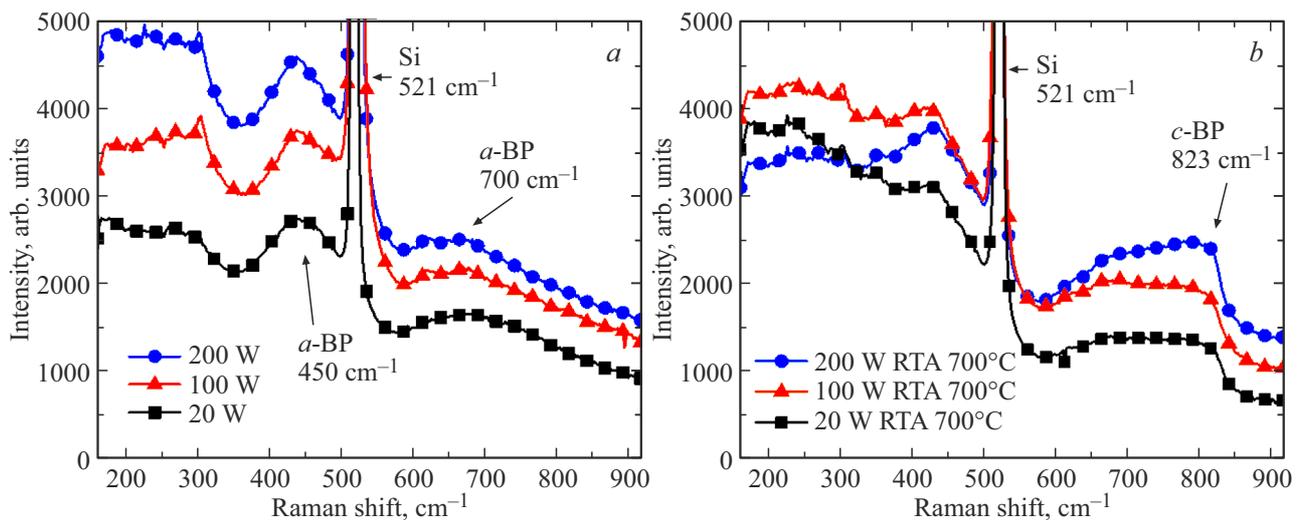


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния слоев фосфида бора на кремниевой подложке: *a* — исходный, *b* — после высокотемпературного отжига при 700°C.

Параметры процесса осаждения слоев фосфида бора

Мощность, W	20	100	200
Время осаждения, min	30	20	20
Скорость роста, nm/min	6.9	9.75	18.9
Толщина, nm	208	195	378

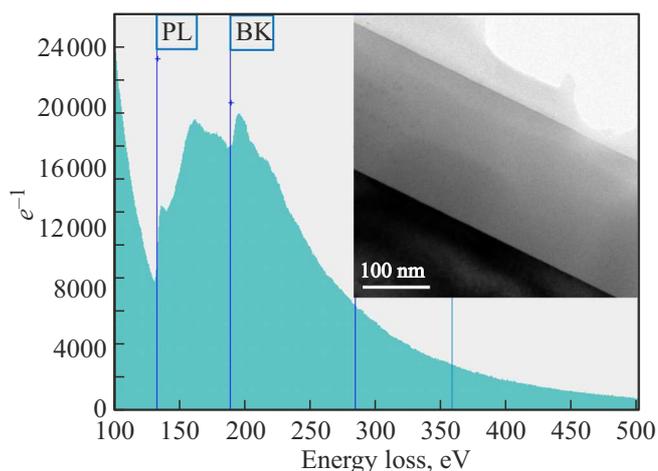
была снижена до 100 и 20 W. Снижение мощности привело к улучшению морфологических свойств пленок фосфида бора.

Были исследованы композиционные свойства слоев при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния. Измерения проводились с использованием рамановско-

го спектрометра ENSPECTR R532 с 532 nm лазерным источником, при оптимальном времени интеграции 3000 мс и с усреднением в 100 раз.

На рис. 2 изображены спектры комбинационного рассеяния исходных образцов и после проведения быстрого термического отжига структур в течение 1 min при высокой температуре 700°C в инертной азотной (N<sub>2</sub>) атмосфере в установке Jipelec JetFirst 100.

Спектры комбинационного рассеяния всех образцов показали уширенные пики при 450 cm<sup>-1</sup> и ≈ 700 cm<sup>-1</sup> (рис. 2, *a*), соответствующие аморфному фосфиду бора [9]. Также на всех спектрах присутствует высокоинтенсивный отклик от кремниевой подложки на 521 cm<sup>-1</sup>. Отжиг образцов оказал влияние на структуру слоев и



**Рис. 3.** Спектр характеристических потерь энергии электронами (EELS) слоя фосфида бора (20 W) и изображение слоя, полученное при помощи просвечивающей микроскопии.

привел к частичной кристаллизации, был детектирован уширенный пик кристаллического фосфида бора при  $823\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2, *b*) [10].

На рис. 3 изображен спектр характеристических потерь энергии электронами (EELS) слоя фосфида бора, осажденного при мощности 20 W на кремниевую подложку. С помощью данного метода было оценено стехиометрическое соотношение элементов — доля бора около 40% и фосфора около 60%. Изображение, полученное при помощи просвечивающего микроскопа Jeol JEM-2100F, демонстрирует гладкую и однородную структуру слоя фосфида бора.

Таким образом, в настоящей работе было проведено успешное осаждение фосфида бора на кремниевые подложки при низкой температуре с помощью метода плазмохимического осаждения. Растровая электронная микроскопия показала, что поверхность слоя, выращенного при высокой мощности плазмы, обладает неоднородной структурой, но снижение мощности приводит к улучшению однородности. Измерения спектров комбинационного рассеяния показали, что исходные слои — аморфны, однако быстрый высокотемпературный отжиг при температуре  $700^\circ\text{C}$  привел к частичной кристаллизации слоев.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 21-79-10413 <https://rscf.ru/>

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M. Neuberger. III–V Semiconducting Compounds. Springer, Boston (1971).
- [2] J.B. Varley, A. Miglio, V.-A. Ha, M.J. van Setten, G.-M. Rignanese, G. Hautier. *Chem. Mater.* **29**, 6, 2568 (2017).
- [3] S.W. King, M. French, M. Jaehrig, M. Kuhn, G. Xu. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **1**, 5, P250 (2012).
- [4] А.С. Гудовских, Д.А. Кудряшов, А.И. Баранов, А.В. Уваров, И.А. Морозов. *Письма в ЖТФ* **47**, 2, 49 (2021).
- [5] S. Nishimura, H. Hanamoto, K. Terashima, S. Matsumoto. *Mater. Sci. Eng. B* **93**, 1–3, 135 (2002).
- [6] J.K.C. Abbott, J.D. Brasfield, P.D. Rack, G.J. Duscher, C.S. Feigerle. *MRS Proceed.* **1432**, 65 (2012).
- [7] M. Odawara, T. Udagawa, G. Shimaoka. *Appl. Surf. Sci.* **244**, 1–4, 289 (2005).
- [8] Z.C. Jia, J.Q. Zhu, C.Z. Jiang, W.X. Shen, J.C. Han, R.R. Chen. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 356 (2011).
- [9] V.-A. Ha, B. Karasulu, R. Maezono, G. Brunin, J.B. Varley, G.-M. Rignanese, B. Monserrat, G. Hautier. *Phys. Rev. Mater.* **4**, 065401 (2020).
- [10] V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, Y. Le Godec, A.V. Kurnošov, A.R. Oganov, J. Appl. Phys. **116**, 3, 033501 (2014).

Редактор Ю.Э. Кутаев