

07.1;07.2;07.3

## Свойства гетероструктур AlP/Si, сформированных методом комбинированного плазмохимического и атомно-слоевого осаждения

© А.С. Гудовских<sup>1,2</sup>, А.И. Баранов<sup>1</sup>, А.В. Уваров<sup>1</sup>, Е.А. Вячеславова<sup>1</sup>, А.А. Максимова<sup>1,2</sup>,  
Е.В. Никитина<sup>1</sup>, И.П. Сошников<sup>1,3,4</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

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gudovskikh@spbau.ru

Поступило в Редакцию 28 марта 2024 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2024 г.

Принято к публикации 22 апреля 2024 г.

Впервые сформированы AlP/Si-гетероструктуры с помощью метода комбинированного плазмохимического и атомно-слоевого осаждения и проведены исследования их электронных свойств. Экспериментальная оценка разрыва зон проводимости  $\Delta E_C$  на границе AlP/Si дает значение  $0.35 \pm 0.10$  eV, которое существенно меньше разрыва валентных зон, что открывает возможность использования AlP в качестве электронного селективного контакта к Si для солнечных элементов.

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

DOI: 10.61011/PJTF.2024.16.58528.19935

Кремний является основным материалом для создания широкого класса полупроводниковых приборов, в том числе высокоэффективных солнечных элементов. Гетероструктуры на основе комбинации широкозонных материалов и кремния позволяют существенно повысить эффективность фотоэлектрического преобразования. Солнечные элементы на основе гетероструктур *a*-Si:H/*c*-Si достигли рекордных значений КПД (26.7%) за счет удачного сочетания зонной структуры и низкой плотности состояний на гетерогранице [1]. Одним из дальнейших путей повышения КПД является снижение потерь коротковолновой части спектра на поглощение в слоях в *a*-Si:H за счет их замены на более широкозонные слои. Этот подход был успешно продемонстрирован на примере использования структур с оксидными (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) и фторидными (LiF, MgF<sub>2</sub>) слоями [2]. Однако больший интерес представляет возможность роста на поверхности Si материалов, согласованных по параметру кристаллической решетки, что потенциально позволяет достичь снижения плотности поверхностных дефектов, являющихся центрами рекомбинации. В связи с этим необходимо рассмотреть рост бинарных соединений GaP и AlP, имеющих рассогласование 0.4 и 0.5% соответственно. Свойства гетероперехода между GaP (2.26 eV) и Si (1.12 eV) исследованы хорошо. Известно, что разрыв валентных зон  $\Delta E_V$  находится в диапазоне 0.75–1 eV, а зон проводимости  $\Delta E_C$  — в диапазоне 0.2–0.4 eV [3–5]. Данные значения оптимально подходят для гетероперехода *n*-GaP/*p*-Si типа полярности. Большое значение  $\Delta E_V$  формирует высокий потенциальный

барьер, препятствующий транспорту неосновных носителей заряда (дырок) из *p*-Si в *n*-GaP и их последующей рекомбинации на поверхностных состояниях. С другой стороны, малое значение  $\Delta E_C$  способствует формированию низкого потенциального барьера, обеспечивающего беспрепятственный транспорт основных носителей (электронов). Созданные солнечные элементы на основе анизотипных *n*-GaP/*p*-Si-гетеропереходов продемонстрировали возможность расширения спектра fotocувствительности в коротковолновой области [6]. Следует отметить, что среди различных методов формирования GaP/Si-гетероструктур тонкопленочная технология с использованием плазменного осаждения представляет особый интерес для создания солнечных элементов, так как обладает наибольшим потенциалом для широкомасштабного производства [7,8]. Однако для гетероперехода между более широкозонным AlP (2.5 eV) и Si достоверные экспериментальные сведения об электронных свойствах практически отсутствуют. Анализ литературных данных дает теоретическую оценку значений  $\Delta E_V = 0.88–1$  eV [9,10]. Экспериментальные исследования проводились только для гетеропереходов GaP/AlP ( $\Delta E_V = 0.62$  eV) [11], на их основе можно провести оценку значения электронного сродства AlP для грубой оценки  $\Delta E_V$  на границе AlP/Si, также дающей значение около 1 eV. Анизотипный гетеропереход *n*-AlP/*p*-Si с  $\Delta E_V = 1$  eV (рис. 1, *a*) может быть эффективным селективным контактом для электронов, что представляет потенциальный интерес для создания солнечных элементов. Для подтверждения этого предположения

необходимо провести экспериментальные исследования электронных свойств гетероперехода AlP/Si.

В настоящей работе впервые с помощью метода комбинированного плазмохимического и атомно-слоевого осаждения были сформированы AlP/Si-гетероструктуры и проведены исследования их электронных свойств. Слои AlP осаждались на подложки из плавленого кварца и монокристаллического Si с ориентацией (100) *n*- и *p*-типа проводимости с концентрацией фосфора и бора соответственно  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Непосредственно перед осаждением Si подложки обрабатывались в 10% растворе HF/H<sub>2</sub>O для снятия естественного окисла и обеспечения водородной пассивации. Процесс осаждения проводился на установке Oxford Plasmalab System 100 PECVD при температуре 380°C и давлении 350 mTorr. Послойный рост обеспечивался за счет последовательного проведения следующего цикла: разложение фосфина (PH<sub>3</sub>) в плазме высокочастотного (13.56 MHz) разряда с плотностью мощности 90 mW/cm<sup>2</sup>; продувка с использованием Ar; термоактивированная поверхностная реакция триметилалюминия; продувка с использованием Ar. Поджиг плазмы осуществлялся только на шаге осаждения фосфора. Толщина формируемого слоя AlP в процессе цикла составляет около 0.1 nm. Общая толщина слоя AlP равна 40 nm. Для обеспечения стабильности AlP на воздухе в этом же технологическом процессе поверх слоя AlP был осажден слой GaP толщиной 5 nm при использовании аналогичной методики и условий осаждения [8]. Единственным отличием при осаждении GaP было использование триметилгаллия в качестве источника элемента III группы.

Исследование структуры и морфологии поверхности слоев с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) SUPRA 25 („Carl Zeiss“) показало, что слои AlP/GaP на Si имеют гладкую поверхность и однородную структуру (вставка к рис. 1). Для слоев, нанесенных на кварцевую подложку, измерение спектров оптического пропускания и отражения демонстрирует их высокую оптическую прозрачность в диапазоне 0.4–1.1 μm, а также позволяет провести оценку ширины запрещенной зоны (~ 2.5 eV). С помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, проведенной с помощью приставки к электронному микроскопу Oxford Instruments Ultim, был подтвержден состав полученных слоев AlP. Спектр, представленный на рис. 1, b, содержит пики при 1.486 и 2.013 keV, отвечающие K<sub>α</sub>-линиям характеристического излучения Al и P соответственно, а также пик при 1.098 keV, соответствующий L<sub>α</sub>-линии Ga. Количественные оценки свидетельствуют о составе слоев AlP и GaP, близком к стехиометрическому в пределах погрешности, связанной с их малой толщиной.

К GaP/AlP-структурам на Si-подложках *n*- и *p*-типа проводимости были сформированы омические In-контакты. Вольт-амперные характеристики (ВАХ), измеренные в темноте при 300 K, демонстрируют омический характер (линейную зависимость) для структур, сформированных на *n*-Si, и выпрямляющий характер для струк-

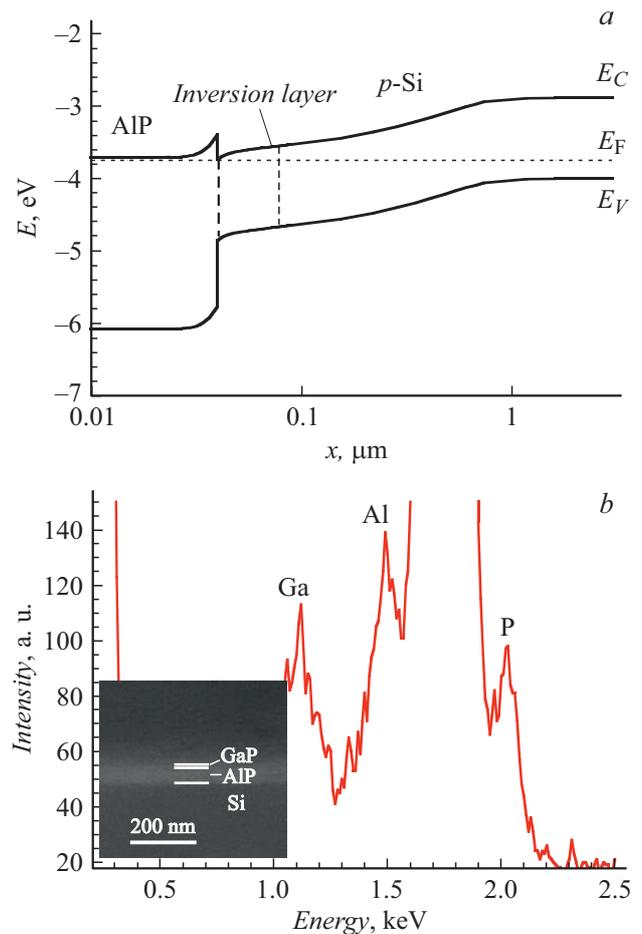
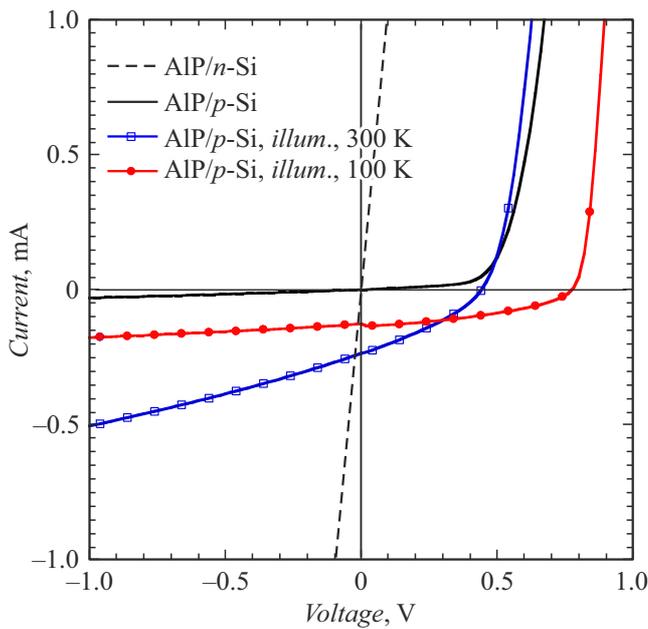
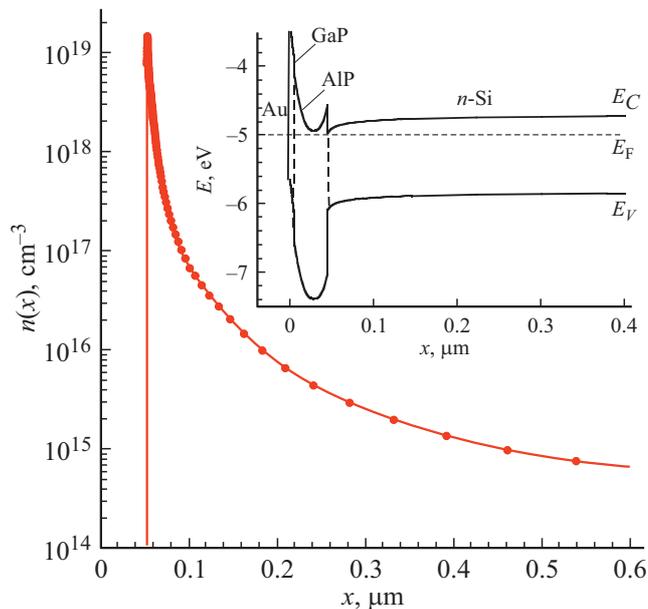


Рис. 1. *a* — зонная диаграмма гетероперехода *n*-AlP/*p*-Si для  $\Delta E_C = 0.35 \text{ eV}$ . *b* — энергодисперсионный спектр и РЭМ-изображение (изометрия под углом 20°) GaP/AlP-структуры на Si.

тур на *p*-Si (рис. 2). Подобное поведение ВАХ указывает на то, что слои AlP обладают проводимостью *n*-типа аналогично тому, как ранее наблюдалось у изготовленных таким же методом GaP/Si-гетероструктур, для которых происходит встраивание кремния из подложки в слои GaP в процессе осаждения [12]. Также линейный характер ВАХ свидетельствует о беспрепятственном транспорте носителей заряда через гетерограницу GaP/AlP. При освещении GaP/AlP-структуры на *p*-Si демонстрируют фотовольтаические свойства (рис. 2). С уменьшением температуры измерения наблюдается характерное для кремниевых фотоэлектрических преобразователей увеличение напряжения холостого хода и уменьшение тока короткого замыкания. Необходимо отметить, что вплоть до 100 K ВАХ имеет характерную для солнечных элементов форму, на ней отсутствуют особенности в виде перегибов. Отсутствие перегибов на ВАХ при низких температурах и освещении свидетельствует о беспрепятственном транспорте электронов через границу раздела AlP/Si из *p*-Si в AlP. Следовательно, потенциальный барьер на границе раздела AlP/Si, сформированный за



**Рис. 2.** ВАХ для GaP/AIP на *n*-Si и *p*-Si с In-контактами в темноте и для GaP/AIP на *p*-Si при освещении при температуре 300 и 100 К.



**Рис. 3.** Зонная диаграмма GaP/AIP на *n*-Si с верхним барьером Шоттки (на вставке) и полученный на основе измерения  $C-V$ -характеристик профиль распределения концентрации электронов  $n(x)$  для этой структуры.

счет  $\Delta E_C$ , либо имеет малую высоту ( $\Delta E_C \leq 0.4$  eV), либо туннельно прозрачен вследствие очень высокого уровня легирования AIP. Измерение уровня легирования слоев AIP, выращенных на кварцевой подложке, затруднительно из-за их низкой проводимости. Однако аналогично тому, как это ранее было показано для

*n*-GaP/*p*-Si [12], структуры, выращенные на *p*-Si, обладают достаточно высокой поверхностной проводимостью, которая обусловлена инверсионным слоем с поверхностной концентрацией электронов  $\sim 1.7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  и подвижностью  $\sim 180 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , определенными с помощью метода Холла. Инверсия типа проводимости происходит в приповерхностной области Si за счет сильного изгиба зон на границе раздела AIP/Si (рис. 1, а), который определяется уровнем легирования *n*-AIP и значением  $\Delta E_C$ . Зная уровни легирования *n*-AIP и *p*-Si, а также значение поверхностной концентрации электронов ( $n_s$ ), можно провести численные оценки для  $\Delta E_C$ . Так, если уровень легирования *n*-AIP составляет  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , измеренное значение  $n_s$  соответствует  $\Delta E_C \sim 0.35$  eV.

Дополнительно для оценки распределения концентрации носителей заряда на границе AIP/Si были проведены измерения с помощью метода  $C-V$ -профилирования [13]. Для этого на поверхности GaP/AIP-структур, выращенных на *n*-Si, был сформирован барьер Шоттки с помощью вакуумного напыления Au, а с тыльной стороны создан омический In-контакт. ВАХ изготовленных структур демонстрирует выпрямляющий характер, что подтверждает формирование барьера Шоттки, но при этом наблюдается рост токов утечки при обратном напряжении. Для уменьшения влияния обратных токов  $C-V$ -измерения проводились при температуре 180 К на частоте 1 МГц с использованием азотного криостата и  $LCR$ -измерителя E4980A-001 Keysight. По результатам  $C-V$ -измерений с помощью описанной в [13] процедуры был проведен расчет профиля распределения концентрации электронов  $n(x)$  для AIP/Si, представленный на рис. 3. На полученной зависимости  $n(x)$  наблюдается пик концентрации носителей заряда на глубине  $\sim 50$  nm, соответствующей гетерогранице AIP/*n*-Si, что свидетельствует об аккумуляции электронов в приповерхностной области *n*-Si за счет изгиба зон, образованного  $\Delta E_C$  (вставка на рис. 3). С ростом глубины профилирования концентрация электронов уменьшается и при  $x > 0.5 \mu\text{m}$  соответствует уровню легирования подложки *n*-Si ( $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ). Поскольку ширина области пространственного заряда, образованного барьером Шоттки, оказалась соизмерима с толщиной слоя AIP, измеренный профиль  $n(x)$  не дает информации об уровне легирования AIP. Однако проведенный численный расчет профилей  $n(x)$  для различных значений уровня легирования AIP ( $N_d^{\text{AIP}}$ ) и  $\Delta E_C$  позволяет провести их количественную оценку. При значениях  $N_d^{\text{AIP}} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  ширина области пространственного заряда (20 nm) становится ощутимо меньше толщины слоя AIP (40 nm). В этом случае значение  $N_d^{\text{AIP}}$  должно отразиться на полученном профиле  $n(x)$  при минимальных значениях приложенного напряжения. С другой стороны, при значениях  $N_d^{\text{AIP}} \leq 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  слой AIP становится полностью обедненным, и даже при очень больших значениях  $\Delta E_C$  (до 1 eV) изгиб зон в приповерхностной области *n*-Si приводит к аккумуляции электронов с концентрацией на порядок меньше измеренного значения. Таким обра-

зом, анализ экспериментального профиля  $n(x)$  позволяет оценить диапазон значений для  $N_d^{\text{AlP}}(1-5) \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , для которого оценочные значения  $\Delta E_C$  находятся в диапазоне  $0.35 \pm 0.10 \text{ eV}$ . Данные значения  $\Delta E_C$  хорошо согласуются с результатами измерений концентрации электронов в инверсионном слое для структур AlP/*p*-Si. Однако следует отметить, что в обоих случаях оценки проводились на основании расчета, который не учитывал потенциально возможный пиннинг уровня Ферми на границе AlP/Si. С другой стороны, полученные значения  $\Delta E_C$  находятся в хорошем согласии с теоретическими оценками разрывов зон для границы AlP/Si [9,10]. Также, что наиболее важно, полученный диапазон сравнительно небольших  $\Delta E_C$  находится в согласии с экспериментальными результатами измерений ВАХ AlP/*p*-Si при освещении и низкой температуре. Таким образом, экспериментально было показано, что на границе AlP/Si  $\Delta E_C$  значительно меньше  $\Delta E_V$ , и, следовательно, слои AlP могут использоваться как эффективный электронный селективный контакт к Si.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10413 (<https://rscf.ru/project/21-79-10413/>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.A. Green, E.D. Dunlop, G. Siefer, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, X. Hao, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, **31**, 3 (2023). DOI: 10.1002/pip.3646
- [2] J. Bullock, M. Hettick, J. Geissbühler, A.J. Ong, T. Allen, C.M. Sutter-Fella, T. Chen, H. Ota, E.W. Schaler, S. De Wolf, C. Ballif, A. Cuevas, A. Javey, *Nat. Energy*, **1**, 15031 (2016). DOI: 10.1038/nenergy.2015.31
- [3] I. Sakata, H. Kawanami, *Appl. Phys. Express*, **1**, 091201 (2008). DOI: 10.1143/APEX.1.091201
- [4] P. Perfetti, F. Patella, F. Sette, C. Quaresima, C. Capasso, A. Savoia, G. Margaritondo, *Phys. Rev. B*, **30**, 4533 (1984). DOI: 10.1103/PhysRevB.30.4533
- [5] A.D. Katnani, G. Margaritondo, *Phys. Rev. B*, **28**, 1944 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.28.1944
- [6] H. Wagner, T. Ohrdes, A. Dastgheib-Shirazi, B. Puthen-Veettill, D. König, P.P. Altermatt, *J. Appl. Phys.*, **115**, 044508 (2014). DOI: 10.1063/1.4863464
- [7] S. Yun, Ch.-H. Kuo, P.-Ch. Lee, S.T. Ueda, V. Wang, H. Kashyap, A.J. Mcleod, Z. Zhang, Ch.H. Winter, A.C. Kummel, *Appl. Surf. Sci.*, **619**, 156727 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156727
- [8] A.V. Uvarov, A.S. Gudovskikh, V.N. Nevedomskiy, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, J.-P. Kleider, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 345105 (2020). DOI: 10.1088/1361-6463/ab8bfd
- [9] N.E. Christensen, *Phys. Rev. B*, **37**, 4528 (1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.37.4528
- [10] Y. Hu, C. Qiu, T. Shen, K. Yang, H. Deng, *J. Semicond.*, **42**, 112102 (2021). DOI: 10.1088/1674-4926/42/11/112102
- [11] S. Nagao, T. Fujimori, H. Gotoh, H. Fukushima, T. Takano, H. Ito, S. Koshihara, F. Minami, *J. Appl. Phys.*, **81**, 1417 (1997). DOI: 10.1002/(SICI)1521-3951(199901)211:1<63::AID-PSSB63>3.0.CO;2-G
- [12] 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). DOI: 10.1063/1.5000256
- [13] S.R. Forrest, in: *Heterojunction band discontinuities: physics and device applications* (Elsevier, 1987), p. 311.