

Формирование и исследование $p-i-n$ -структур на основе двухфазного гидрогенизированного кремния со слоем германия в i -области

© Г.К. Кривякин¹, В.А. Володин^{1,2}, А.А. Шкляев^{1,2}, V. Mortet³, J. More-Chevalier³, P. Ashcheulov³, Z. Remes³, T.H. Stuchliková³, J. Stuchlik³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия

² Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

³ Institute of Physics ASCR, v. v. i., Cukrovarnická 10/112, 16200 Praha 6, Czech Republic
E-mail: grisha992@gmail.com

(Получена 9 февраля 2017 г. Принята к печати 16 февраля 2017 г.)

Методом плазмохимического осаждения сформированы четыре пары $p-i-n$ -структур на основе pm -Si:H (полиморфного Si:H). Структуры в каждой паре выращивались на одной подложке так, что одна из них была без Ge в i -слое, а другая содержала Ge, который осаждался слоем толщиной 10 нм методом вакуумного напыления. Пары различались между собой температурой подложки при осаждении Ge, которая была 300, 350, 400 и 450 °С. Данные электронной микроскопии показали, что структуры, полученные при 300 °С, содержали нанокристаллы Ge (nc -Ge), центрами зарождения которых являлись нанокристаллические включения на поверхности pm -Si:H. Концентрация nc -Ge увеличивалась с возрастанием температуры. Исследование вольт-амперных характеристик показало, что наличие Ge в i -слое уменьшало плотность тока короткого замыкания в $p-i-n$ -структурах, когда они использовались как солнечные элементы, тогда как наблюдалось увеличение тока под действием освещения при обратном смещении. Полученные результаты согласуются с известными данными для структур с кластерами Ge в Si, согласно которым кластеры Ge увеличивают коэффициент поглощения света, но также увеличивают и скорость рекомбинации носителей.

DOI: 10.21883/FTP.2017.10.45024.8547

1. Введение

Проблема повышения эффективности и стабильности недорогих солнечных элементов (СЭ) на основе гидрогенизированного аморфного кремния (a -Si:H) остается актуальной на протяжении десятков лет [1]. Интерес к СЭ, получаемым по низкотемпературной технологии, обусловлен в первую очередь возможностью использования нетугоплавких, в том числе гибких подложек, а также их относительно небольшой стоимостью.

Наиболее эффективным способом реализации СЭ на базе a -Si:H, если не принимать в рассмотрение дорогие многокаскадные решения, являются $p-i-n$ - и $n-i-p$ -структуры. В последние годы усилия исследователей направлены на повышение эффективности и стабильности подобных структур путем встраивания в нелегированный i -слой нанокристаллических включений [2–4]. Известно, что присутствие в a -Si:H \sim (10–15)% по объему нанокристаллического кремния (nc -Si) подавляет эффект Стеблера–Вронского [5], повышая стабильность СЭ [6–8]. Подобные пленки a -Si:H с кристаллическими включениями являются двухфазными системами и в литературе обозначаются как pm -Si:H [1,9] (здесь pm означает polycrystalline — полиморфный). Помимо этого использование включений из более узкозонного материала в некоторых случаях может привести к повышению коэффициента поглощения света, что должно повысить эффективность СЭ

или дать возможность снизить их толщину без потери в эффективности. Подходящим материалом для таких включений является Ge.

Ранее проводились исследования по внедрению квантовых точек Ge в i -слой кремниевых $p-i-n$ -структур [10–12]; однако, как правило, в этих работах структуры были кристаллические, в то же время СЭ на базе a -Si:H с нанокристаллическими включениями Ge (nc -Ge) практически не исследованы. В качестве примера можно привести недавнюю работу [13], однако и в ней не все слои СЭ являлись аморфными, в частности в качестве нижнего n -слоя использовалась монокристаллическая подложка кремния.

В данной работе исследуется $p-i-n$ -структура на базе pm -Si:H, в нелегированную область которой был встроены слой Ge. Пленки аморфного кремния с нанокристаллическими включениями выращивались с применением метода плазменно-химического осаждения (ПХО), в то время как Ge осаждался с применением метода вакуумного напыления. Встраивание nc -Ge в i -слой ранее использовалось в кристаллических структурах, где на поверхности проходил процесс самоорганизации Ge в наноструктуры [10–12], однако его применимость для формирования nc -Ge на поверхности pm -Si:H ранее не исследовалась. Таким образом, данная работа является первой попыткой формирования $p-i-n$ -структур на базе pm -Si:H с включениями nc -Ge на нетугоплавких прозрачных подложках.

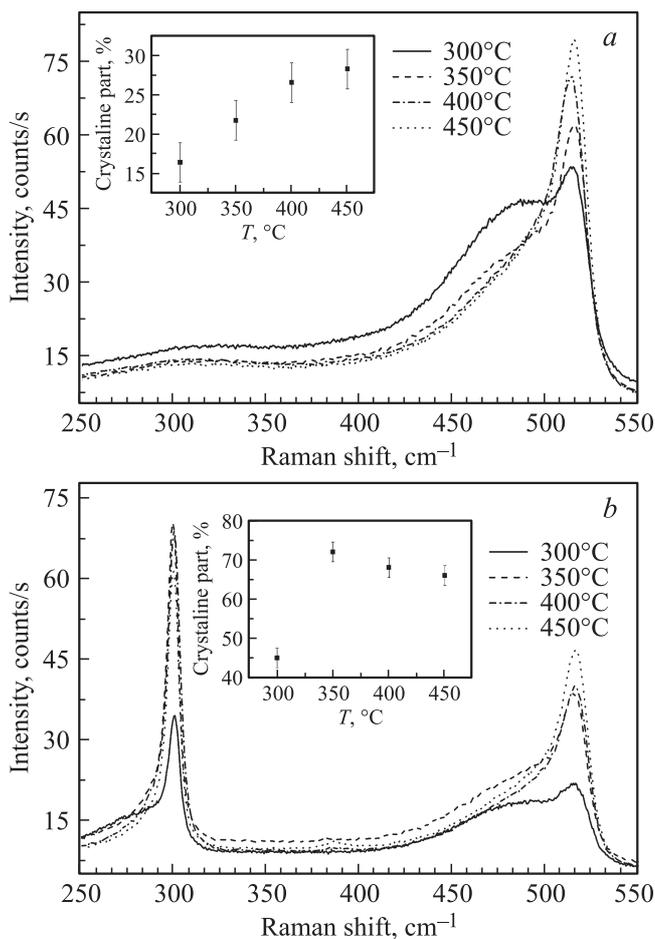


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света образцов: *a* — область, не покрытая Ge; *b* — область с осажденным Ge. На вставках — доля кристаллической фазы в зависимости от температуры.

нонов [15–17], можно заключить, что средний размер нанокристаллов *nc*-Si составляет ~ 3 нм и заметно не меняется при увеличении температуры с 300 до 450°C. В то же время при сравнении интенсивностей „аморфного“ и „кристаллического“ пиков видно, что с повышением температуры объемная доля нанокристаллической фазы увеличивается с 16 до 28%. Доля нанокристаллической фазы определялась из соотношения интегральной интенсивности „нанокристаллического“ пика к сумме интегральных интенсивностей „аморфного“ и „нанокристаллического“ пика, как было предложено в работе [18]. Очевидно, что температуры, при которых происходил процесс осаждения Ge, малы для появления кристаллических зародышей в аморфной фазе кремния, и естественно предположить, что увеличение объемной доли *nc*-Si обусловлено увеличением размеров уже введенных на стадии ПХО нанокристаллических зародышей, однако анализ КРС показывает, что размер *nc*-Si практически не меняется. Поэтому единственным объяснением роста нанокристаллической фазы может быть разрастание мелких *nc*-Si до размеров ~ 3 нм. Как известно из работ [15–17], пик *nc*-Si не является симмет-

ричным, он имеет плечо со стороны меньших волновых чисел, однако его асимметричность может быть связана и с дисперсией *nc*-Si по размеру. При анализе спектров вклад от *nc*-Si аппроксимировался двумя пиками Гаусса (для удобства восприятия, чтобы не загромождать рисунок, результаты аппроксимации не приведены в данной работе), и было видно, что при переходе от 300 до 350°C низкочастотное плечо пика уменьшается, что с большой вероятностью является следствием разрастания мелких *nc*-Si. Тем не менее существенного уменьшения низкочастотного плеча при переходе к более высоким температурам не наблюдалось. Вопрос, почему рост происходит только до значений ~ 3 нм, пока остается открытым. Возможно, так проявляется влияние механических напряжений, возникающих вследствие того, что плотность кристаллического кремния на $\sim 3\%$ больше плотности аморфного кремния [19].

Немного другое поведение характерно для спектров КРС *i*-слоя в областях, покрытых Ge, приведенных на рис. 2, *b*. Видно, что при напылении Ge часть его осаждается на поверхность в аморфной фазе (*a*-Ge), а часть — в кристаллической (*c*-Ge), причем при повышении температуры с 300 до 350°C доля *c*-Ge увеличивалась с 45 до $\sim 70\%$, а при более высоких температурах роста (в пределах ошибки) оставалась практически прежней, как показано на вставке к рис. 2, *b*.

Положение „кристаллического“ пика рассеяния на колебаниях Ge–Ge-связей во всех случаях находится в диапазоне 299–300 cm^{-1} , в то же время его положение для объемного *c*-Ge составляет 301.5 cm^{-1} . По смещению пика из модели локализации фононов можно заключить, что размер *nc*-Ge лежит в диапазоне 5–6 нм. Отметим, что Ge наносился на поверхность *pm*-Si:H методом вакуумного напыления и, хотя данная поверхность по большей части аморфная, в тонкой пленке Ge могут присутствовать механические напряжения сжатия, которые также вносят вклад в сдвиг положения кристаллического пика. Сжатие приводит к смещению частот фононов в область больших частот. Исходя из этого сложно найти точный размер *nc*-Ge, но можно заключить, что средний размер нанокристаллов не превышает 6 нм.

В работе [20] уже исследовался вопрос о напылении Ge на поверхность *a*-Si:H методом МЛЭ. Было показано, что при температуре 300°C осажденный Ge находится в аморфной фазе, а нанокристаллическая фаза появляется при температуре роста 350°C. Однако в нашем случае уже при 300°C наблюдается *nc*-Ge. Можно предположить, что нанокристаллы *nc*-Si на поверхности *pm*-Si выступают в роли зародышей для *nc*-Ge, т.е. можно сказать что имел место процесс „локальной эпитаксии“.

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения поверхности *i*-слоя каждой конфигурации *p-i-n*-структуры. Изображения областей, не покрытых Ge, показывают, что выращенные пленки *pm*-Si:H, по-видимому, имеют неоднородную столбчатую структуру, что характерно для двухфазных систем на основе кремния при их росте при низкой температуре.

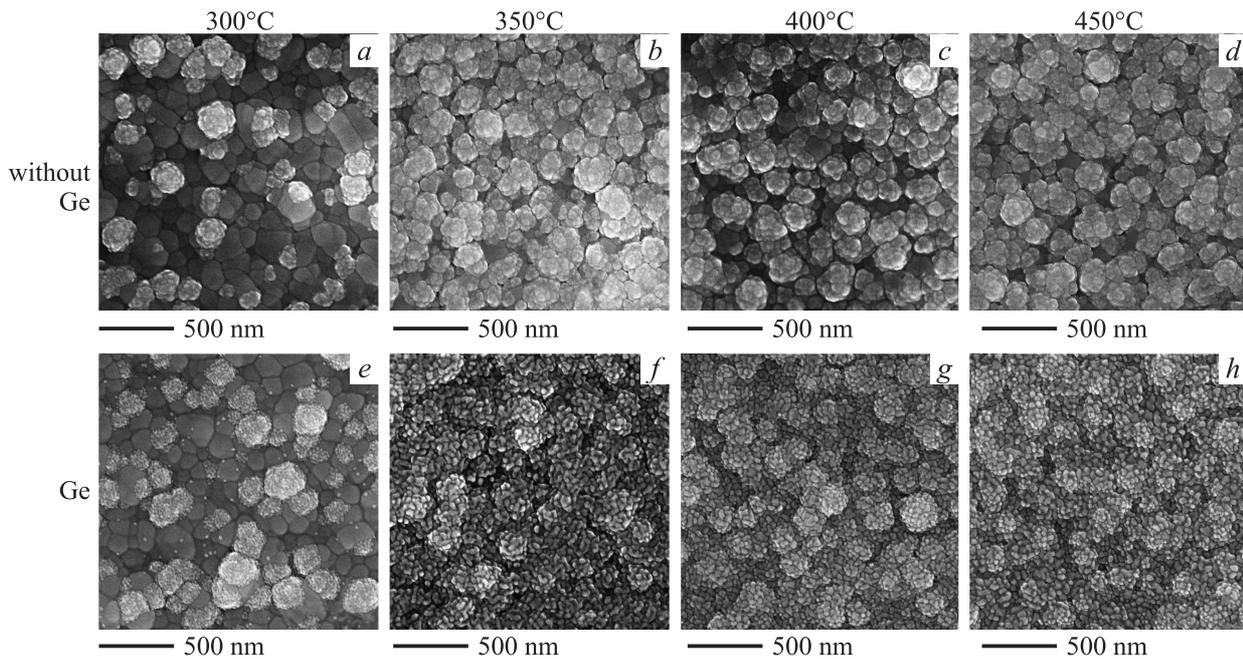


Рис. 3. СЭМ-изображения образцов: a, b, c, d — области, не покрытые Ge; e, f, g, h — области с осажденным Ge.

Рассмотрим изображения поверхности без Ge. В случае 300°C (рис. 3, a) в рельефе поверхности можно выделить участки двух видов: гладкий (темный на изображении), и гранулоподобный (более светлый), с размерами гранул в диапазоне $100\text{--}250\text{ нм}$. Вместе с тем в случае 350°C (рис. 3, b) видно, что почти вся поверхность обладает гранулоподобным рельефом и в дальнейшем при повышении температуры ее морфология не меняется (рис. 3, c и d).

Схожую морфологию показывают те же исходные поверхности, но уже покрытые Ge. В случае 300°C (рис. 3, e) поверхности с осажденным Ge также содержат участки двух видов: участки скопления мелких кластеров размером $\sim 25\text{ нм}$ и гладкие участки с крайне редким расположением мелких кластеров на них. При использовании $T = 350, 400$ и 450°C уже вся поверхность покрыта мелкими кластерами. Качественные изменения в рельефе для поверхностей, покрытых Ge, хорошо коррелируют с изменениями рельефа поверхностей без Ge, а также со спектрами КРС. Как уже отмечалось, при 300°C объемная доля кристаллического Ge составляет 45% , а при температурах 350°C и выше она практически не меняется, и имеет постоянное значение $\sim 70\%$.

Анализ СЭМ-изображений позволяет сделать вывод, что Ge эффективно собирается в кластеры там, где поверхность $pm\text{-Si:H}$ имеет гранулоподобный рельеф. Такой рельеф, как показано на рис. 4, a , образуется при использовании низких температур, включая 400°C . Можно предположить, что в результате кратковременной выдержки на воздухе перед загрузкой образца в камеру вакуумного напыления поверхность $pm\text{-Si:H}$ могла быть покрыта сверхтонким слоем оксида. Известно, что рост Ge на оксидированной поверхности происходит посредством образования плотного массива кластеров Ge,

которые при толщине слоя осажденного Ge 10 нм могут касаться друг друга (рис. 4, a) [21]. При температурах $> 400^\circ\text{C}$ осаждение Ge сопровождается испарением молекул SiO и GeO [22]. Это приводит к частичному удалению оксида с поверхности образца. В результате на поверхности образуются кластеры с большей концентрацией и меньшими размерами. В целом поверхность становится более плоской, как показано на рис. 4, b .

Основной целью работы было определение влияния встроенного i -слоя с $nc\text{-Ge}$ на эффективность фотоэлектрического преобразования СЭ, изготовленных на базе $pm\text{-Si:H}$. Для каждого образца были измерены как темновые, так и световые ВАХ, которые для структур, нагретых до 300°C во время напыления Ge, приведены на рис. 5. Световые ВАХ измерялись при освещении галогеновой лампой. В таблице приведена краткая сводка полученных результатов. Вопреки ожиданиям, наличие $nc\text{-Ge}$ в активном слое СЭ не привнесло положительного эффекта. Напряжение холостого хода (U_{oc}) во всех случаях было равно 0.2 В и лишь для образца, нагретого до 350°C , без $nc\text{-Ge}$ достигло 0.3 В . Если говорить о величине плотности тока короткого замыкания J_{sc} , то тут наблюдается даже отрицательная тенденция. Наличие $nc\text{-Ge}$ во всех случаях уменьшало значение J_{sc} . Это уменьшение было больше для структур, процесс МЛЭ которых проводился при более высоких температурах, и в случаях $300, 350, 400$ и 450°C оно составляло $25, 51, 20$ и 42% соответственно.

Наличие слоя Ge толщиной 10 нм в i -слое должно приводить к увеличению поглощения света, особенно в спектральной области ближнего инфракрасного (ИК) диапазона, поэтому ухудшение СЭ по такому параметру, как J_{sc} , очевидно, связано с тем, что $nc\text{-Ge}$ являлись дополнительными центрами рекомбинации. Рекомбинация

Плотности токов при прямом и обратном смещении, плотность тока короткого замыкания (J_{sc}) и напряжение холостого хода (U_{oc}) для исследованных $p-i-n$ -структур

Образец		Темновой ток		Освещение			
		$J(U = 2.5 \text{ В}),$ А/см ²	$J(U = -2.5, \text{ В}),$ А/см ²	$J(U = 2.5 \text{ В}),$ А/см ²	$J(U = -2.5 \text{ В}),$ А/см ²	$J_{sc},$ мА/см ²	$U_{oc},$ В
300°C	без Ge	1.22	0.07	1.30	0.08	3.66	0.2
	с Ge	1.83	0.15	1.83	0.16	2.74	0.2
350°C	без Ge	0.46	0.02	0.55	0.03	4.36	0.3
	с Ge	0.86	0.10	0.93	0.12	2.13	0.2
400°C	без Ge	0.45	0.01	0.51	0.02	2.53	0.2
	с Ge	1.46	0.10	1.52	0.11	2.02	0.2
450°C	без Ge	0.80	0.03	0.89	0.04	3.76	0.2
	с Ge	0.44	0.02	0.54	0.03	2.32	0.2

могла происходить как через электронные состояния на границах nc -Ge/ a -Ge и nc -Ge/ a -Si:H, так и через уровни в nc -Ge. Недавно было показано, что существует и объективная причина для уменьшения U_{oc} , которая обусловлена меньшей шириной запрещенной зоны Ge по сравнению с Si [23]. При этом наличие кластеров Ge в Si увеличивает скорость рекомбинации носителей заряда [24].

Известно, что электронные переходы внутри nc -Ge могут быть прямыми, что представляет интерес для их

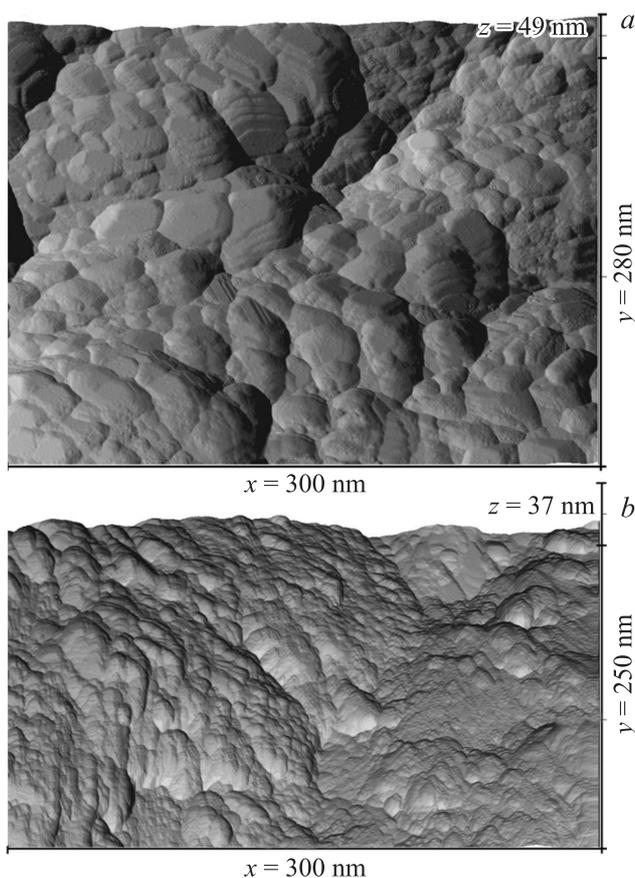


Рис. 4. СТМ-изображения образцов после осаждения 10 нм Ge при 400 (а) и 450°C (b).

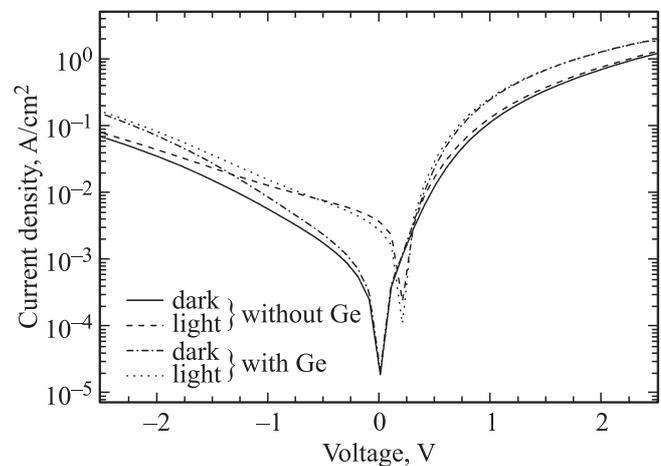


Рис. 5. Световые и темновые ВАХ обеих областей $p-i-n$ -диодной структуры (с Ge и без него), полученной при 300°C.

применения в светоизлучающих устройствах. Во всех структурах была исследована электролюминесценция при прямом смещении при комнатной температуре, однако сигнал был слабый, что говорит о низком квантовом выходе. Следует отметить, что негативный вклад в ВАХ наших образцов могли вносить остатки тонкого слоя (~ 0.5 нм) естественного окисла, который образовывался в структурах между стадиями их изготовления.

Положительным результатом является то, что в структурах с включением Ge наблюдались более сильные токи при обратном смещении при освещении солнечным эталоном. По всей видимости это является следствием повышения поглощения света видимого диапазона и увеличении генерации носителей заряда в nc -Ge с атомами кислорода на границах [25]. Возможно, при оптимизации слоев можно достичь хорошей фоточувствительности данных структур и в ближнем ИК-диапазоне. Это актуально для создания фотодетекторов, работающих без дополнительной подсветки при естественном фоне засветки ночного неба [26].

4. Заключение

Изготовлены и исследованы макеты СЭ, представляющие собой $p-i-n$ -структуры на базе pm -Si:H с включениями nc -Ge в i -слое. Произведено сравнение их характеристик с аналогичными структурами без nc -Ge. Результаты показали, что наличие Ge в активной области не улучшает качества СЭ, вероятно, по причине того, что nc -Ge вносят дополнительные центры рекомбинации. В то же время наличие центров рекомбинации может быть использовано в светоизлучающих диодах и фотодетекторах для видимого и ближнего ИК диапазонов, однако это требует отдельных исследований.

Работа поддержана программой KONNECT 007 of the ASCR, v.v.i., программой 13-31783S of Czech Science Foundation and the J.E. Purkyně e fellowship awarded to V. Mortet by the ASCR, v.v.i. В части исследования оптических свойств работа выполнена по государственному заданию — Программа фундаментальных исследований СО РАН № П.9.4.

Рост слоев Ge и исследование морфологии поверхности проводились при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-22-00143).

Список литературы

- [1] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния*, 2-е изд. (СПб., Изд-во СПбГЭТУ „ЛЭТИ“, 2011).
- [2] N.G. Galkin, K.N. Galkin, I.M. Chernev, R. Fajgar, T.H. Stuchlikova, Z. Remes, J. Stuchlik. *Phys. Status Solidi C*, **10**, 1712 (2013).
- [3] N.G. Galkin, K.N. Galkin, I.M. Chernev, R. Fajgar, T.H. Stuchlikova, J. Stuchlik, Z. Remes. *JJAP Conf. Proc.*, **3**, 011104 (2015).
- [4] Г.К. Кривякин, В.А. Володин, С.А. Кочубей, Г.Н. Камаев, А. Purkrt, Z. Remes, R. Fajgar, T.H. Stuchliková, J. Stuchlik. *ФТП*, **50**, 952 (2016).
- [5] D.L. Staebler, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 292 (1997).
- [6] A.V. Emelyanov, A.G. Kazanskii, P.A. Forsh, D.M. Zhigunov, M.V. Khenkin, N.N. Petrova, A.V. Kukin, E.I. Terukov, P.K. Kashkarov. *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **10**, 649 (2015).
- [7] C.R. Wronski, J.M. Pearce, J. Deng, V. Vlahos, R.W. Collins. *Thin Sol. Films*, **451-452**, 470 (2004).
- [8] А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, П.А. Форш, J.P. Kleider. *ФТП*, **44**, 513 (2010).
- [9] R. Butté, S. Vignoli, M. Meaudre, R. Meaudre, O. Marty, L. Saviot, P. Roca i Cabarrocas. *J. Non-Cryst. Solids*, **266**, 263 (2000).
- [10] A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, Yu.Yu. Proskuryakov, A.I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S.A. Teys, A.K. Gutakovskii. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1413 (1999).
- [11] A. Algono, N. Usami, T. Ujihara, K. Fujiwara, G. Sazaki, K. Nakajima. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 2802 (2004).
- [12] Z. Liu, T. Zhou, L. Li, Y. Zuo, C. He, C. Li, C. Xue, B. Cheng, Q. Wang. *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 082101 (2013).
- [13] C. Li, J. Ni, X. Sun, X. Wang, Z. Li, H. Cai, J. Li, J. Zhang. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 045108 (2017).
- [14] V.A. Volodin, D.I. Koshelev. *J. Raman Spectrosc.*, **44**, 1760 (2013).
- [15] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandes, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).
- [16] V. Pailard, P. Puech. *J. Appl. Phys.*, **86**, 1921 (1999).
- [17] В.А. Володин, В.А. Сачков. *ЖЭТФ*, **143**, 100 (2013).
- [18] E. Bustarret, M.A. Hachicha, M. Brunel. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1675 (1988).
- [19] M.D. Efremov, V.V. Bolotov, V.A. Volodin, L.I. Fedina, E.A. Lipatnikov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**, 273 (1996).
- [20] А.В. Двуреченский, В.А. Володин, Г.К. Кривякин, А.А. Шкляев, С.А. Кочубей, И.Г. Неизвестный, J. Stuchlik. *Автометрия*, **52**, 97 (2016).
- [21] А.А. Shklyayev, K.N. Romanyuk, S.S. Kosolobov. *Surf. Sci.*, **625**, 50 (2014).
- [22] А.А. Shklyayev, M. Shibata, M. Ichikawa. *Phys. Rev. B*, **62**, 1540 (2000).
- [23] T. Tayagaki, Y. Hoshi, N. Usami. *Sci. Rep.*, **3**, 2703 (2013).
- [24] А.Н. Яблонский, Н.А. Байдакова, А.В. Новиков, Д.Н. Лобанов, М.В. Шалеев. *ФТП*, **49**, 1458 (2015).
- [25] S. Cosentino, E.G. Barbaggio, I. Crupi, M. Miritello, G. Nicotra, C. Spinella, D. Pacifici, S. Mirabella, A. Terrasi. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **135**, 22 (2015).
- [26] М.С. Смагин. *Датчики и системы*, **5**, 43 (2016).

Редактор Л.В. Шаронова

Formation and study of $p-i-n$ -structures based on two-phase hydrogenated silicon with germanium inclusions in the i -layer

G.K. Krivyakin¹, V.A. Volodin^{1,2}, A.A. Shklyayev^{1,2}, V. Mortet³, J. More-Chevalier³, P. Ashcheulov³, Z. Remes³, T.H. Stuchliková³, J. Stuchlik³

¹ Institute of Semiconductor Physics, Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russia

² Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russia

³ Institute of Physics ASCR, v.v.i., Cukrovarnická 10/112, 16200 Praha 6, Czech Republic

Abstract Plasma enhanced chemical vapor deposition was used to fabricate four pairs of $p-i-n$ -structures based on pm -Si:H. The structures in each of the pairs were grown on the same substrate so that one of them did not contain Ge in the i -layer, whereas the other contained Ge, deposited as a layer of 10 nm thickness by molecular-beam epitaxy. The pairs differed from each other by the substrate temperature during the Ge deposition, which were 300, 350, 400 and 450°C. The electron microscopy data showed that the structures prepared at 300°C contained Ge nanocrystals (nc -Ge) nucleated due to nanocrystalline inclusions in pm -Si:H. The nc -Ge concentration increased with the temperature. The study of current-voltage characteristics revealed that the presence of Ge in i -layers decreased the short circuit current density of the $p-i-n$ -structures when they were used as solar cells, whereas they initiated a current increase at a reverse bias under irradiation. The obtained results agree to the known data for the structures with Ge clusters in Si, according to which the clusters increase the light absorption coefficient, but they also increase the carriers recombination rate.