

Б.А. НАДЖАФОВ,¹ В.В. ДАДАШОВА²

¹ Институт Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана
(Ул. Б. Вахабзаде, 9, Баку AZ1143; e-mail: bnajafov@rambler.ru, bnajafov@physics.ab.az, rovshan63@rambler.ru)

² Бакинский Государственный Университет
(Ул. З. Халилова, 23, Баку, AZ1143)

ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА В ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$), ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

УДК 539

Проанализированы возможности применения технологии плазмохимического осаждения пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$), нелегированных и легированных PH_3 и B_2H_6 , для использования их в $p\text{-i-n}$ -структурах солнечных элементов. Рассмотрены оптические, электрические, фотоэлектрические свойства, также определено количество водорода, содержащегося в данной пленке. Найдено, что свойства пленки сильно зависят от состава и уровня гидрогенизации. Количество атомов водорода в пленках варьировали путем изменения составов газовой смеси, и измеряли ИК поглощение для пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Ge:H}$. Фотопроводимость рассчитывалась по соотношению: $J_f = AF^\gamma$ при $\gamma = 1$. Концентрация водорода в пленках определялась предпочтительным дополнительным параметром – P . В то же время N_H определялось с помощью колебательной моды растяжения и моды качения для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$). На основе пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ изготовлены трехслойные солнечные элементы с площадью элемента $1,3 \text{ см}^2$ и эффективностью (ξ) 9,5%.

Ключевые слова: гидрогенизированные тонкие пленки, плазмохимическое осаждение, фотопроводимость.

1. Введение

Пленки Si и их сплавы характеризуются различными структурными фазами. Наиболее интересными из них являются кристаллические зерна, находящиеся в аморфной матрице. Такие сплавы изготавливаются различными методами и при разных технологических режимах. Для пленок аморфного гидрированного кремния $a\text{-Si:H}$, сформированных методом циклического осаждения с отжигом в водородной плазме, эффект Стаэблера–Вронского выражен слабо [1]. Авторы [2] также отмечают фактическое отсутствие эффекта

Стаэблера–Вронского в наноструктурных пленках $a\text{-Si:H}$. Кристаллизация пленок кремния $a\text{-Si:H}$ осуществляется различными методами: длительным отжигом в вакууме при $600 \text{ }^\circ\text{C}$, быстрой термической обработкой [3], лазерным отжигом [4] и ионной имплантацией [5]. Подвижность носителей заряда и эффективность легирования в таких пленках выше, чем в $a\text{-Si:H}$, а коэффициент оптического поглощения выше, чем в кристаллическом кремнии. Пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ являются эффективным и дешевым материалом при изготовлении солнечных элементов и других электронных приборов [6, 7]. В связи с этим получение названных пленок и изменение их типа проводимости являются актуальными задачами. В ра-

© Б.А. НАДЖАФОВ, В.В. ДАДАШОВА, 2014

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2014. Т. 59, № 10

959

боте [8] показано, что с изменением температуры подложки рост нанокристаллов увеличивается. Обнаружено, что с увеличением концентрации PH_3 уменьшается средний размер зерен (d) и доля кристаллических частиц объема (V_c). При легировании бором, с увеличением концентрации B_2H_6 , значение (d) не изменяется, а V_c уменьшается. Пассивирующие свойства водорода в $a\text{-Ge:H}$ хуже, чем в $a\text{-Si:H}$, поэтому в целом фотоэффективность пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, несколько ниже, чем в $a\text{-Si:H}$ [10, 11].

Атомы водорода играют огромную и важную роль в структуре пленки. Цель данной работы – определение количества водорода в пленке и измерение ее электрофизических свойств, а также создание электронных приборов на основе пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$).

2. Экспериментальная часть

Тонкие пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$) получены методом плазмохимического осаждения с использованием газовых смесей $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$, $\text{He} + \text{GeH}_4$ в разных пропорциях. Подробно о получении пленок изложено в работах [12, 13]. Плазму создавали ВЧ полем преимущественно за счет индуктивной связи. Толщина пленок составляла 0,1–1,0 мкм. Изменялись коэффициент поглощения (α), преломление (n), отражения (R), пропускания (T), ширина запрещенной зоны (E) для каждого образца, с использованием модели Тауца [14]. Оптическое поглощение исследовали при комнатной температуре по методике [15, 16] на спектрометре ИКС-21.

Измерение температурной зависимости электропроводимости в интервале $500 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ показывает, что для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, $\sigma(T)$ определяется зонной проводимостью и описывается известным соотношением [17, 18]. При сравнительно низких температурах, $T \leq 200 \text{ K}$, наблюдается переменная энергия активации и подчиняется закону Мотта. Фотопроводимость рассчитывалась по методу [19] и подчиняется соотношению:

$$I_{\text{Ф}} = AF^\gamma, \quad (1)$$

при $\gamma = 1$, F – поток фотонов, падающих на единицу поверхности (см^2) в секунду. Поток фотонов в интервале всех длин волн равняется $5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}$. Отметим, что для данного интер-

вала длин волн $N_0 \approx F$, N_0 – число падающих фотонов во всех длинах волн.

Ясно, что для определения коэффициента пропорциональности A используются области спектров слабого поглощения. Фототок измерялся в интервале 0,5–3,0 эВ. Найдено, что с изменением концентрации водорода (H), составов (x), параметров η , μ , τ (η – квантовый выход, μ – дрейфовая подвижность, τ – рекомбинационное время жизни электронов) фототок для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ изменяется в диапазоне 10^{-8} – $10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$.

3. Результаты и их обсуждение

Концентрация водорода в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, ($x = 0-1$) определяется с помощью метода Бродского и др. [15, 16]:

$$N = \frac{AN_A}{(\Gamma/\xi)} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (2)$$

где N_A – число Авогадро и (Γ/ξ) – интегральная сила гидрида с единицей измерения $\text{см}^2/\text{моль}$, $(\Gamma/\xi) = 3,5$. Если ширину поглощения обозначить через $\Delta\omega$ и центр частоты ω_0 , то при $\Delta\omega/\omega_0 \leq 0,1$, после аппроксимации с погрешностью $\pm 2\%$, уравнение (2) можно записать в следующем виде:

$$N = \frac{AN_A}{(\Gamma/\xi)\omega_0} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (3)$$

где $A = \frac{(1+2\varepsilon)^2 \varepsilon^{1/2}}{9\varepsilon^2}$; ε – диэлектрическая постоянная. Для Si $\varepsilon = 1$; Ge $\varepsilon = 16$.

Если в уравнении (3) прединтегральное выражение обозначим через A_S и $J_S = \int_{\omega_S} \alpha(\omega) d\omega$ – интегральное поглощение моды растяжения для каждой пленки, тогда при определении концентрации водорода (N_H) получаем общее выражение в сокращенном виде:

$$N_H = A_S J_S. \quad (4)$$

Коэффициент A_S – для пленок $a\text{-Si:H}$, составляет в области моды растяжения $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Коэффициент поглощения (α) для указанных частот (2100 см^{-1}) составляет $8 \cdot 10^{-1} - 3 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$ при этом $N_H = 7 \cdot 10^{21} - 2,1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Для пленок $a\text{-Ge:H}$ $A_S = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Ясно, что уравнение (4), также характеризует колебательную моду растяжения связи в пленках $a\text{-Si:H}$, $a\text{-Ge:H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$.

Характеристические параметры аморфных пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$

№ пленки	P_{H_2} , мТорр	E_0 , эВ	P , ат%	N_{H} , см^{-3}	$N_{\text{Si-H}}$, см^{-3}	$N_{\text{Ge-H}}$, см^{-3}	N_{H} , см^{-3}	$I_S^{(\text{Si})}$	$I_S^{(\text{Ge})}$	$I_W^{(\text{Ge})}, I_W^{(\text{Si})}$	I_S/I_W
1	0,6	1,32	1,85	1,3	$6,2 \cdot 10^{21}$	$2,2 \cdot 10^{21}$	$3,1 \cdot 10^{20}$	$7,2 \cdot 10^1$	$6,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^2$	0,13
2	1,2	1,36	2,29	5,1	$9,4 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^{21}$	$4,0 \cdot 10^{21}$	$8,6 \cdot 10^1$	$7,5 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^2$	0,18
3	1,8	1,41	2,59	8,7	$1,3 \cdot 10^{22}$	$3,3 \cdot 10^{21}$	$5,1 \cdot 10^{21}$	$9,4 \cdot 10^1$	$8,3 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^2$	0,26
4	2,4	1,44	3,38	14,7	$2,1 \cdot 10^{22}$	$4,1 \cdot 10^{21}$	$6,2 \cdot 10^{21}$	$1,0 \cdot 10^2$	$9,0 \cdot 10^1$	$3,0 \cdot 10^2$	0,38
5	3,0	1,52	4,16	23,7	$2,9 \cdot 10^{22}$	$4,6 \cdot 10^{21}$	$9,7 \cdot 10^{21}$	$1,1 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^2$	$2,7 \cdot 10^2$	0,51

Оценки относительного связывания водорода для гидрированного аморфного $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$:

$$P = \left\{ \frac{N_{\text{Si-H}}}{N_{\text{Ge-H}}} \right\} \frac{x}{1-x}, \tag{5}$$

где $N_{\text{Si-H}}$ и $N_{\text{Ge-H}}$ – концентрация водорода в $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Ge:H}$ (в см^3). Уравнение (4) можно переписать для моды качания пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Ge:H}$. Таким образом, значение $N_{\text{Si-H}}$ и $N_{\text{Ge-H}}$ определяются из уравнения (4) для моды качания в следующем виде:

$$N_{\text{H}} = A_W J_W, \tag{6}$$

где $J_W = \int_{\omega_w} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega$ – интегральное поглощение моды качания для пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Ge:H}$. Для указанных пленок $A_w = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $A_w = 1,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответственно. Зная $N_{\text{Ge-H}}$ (где для пленок $a\text{-Ge:H}$, $A_w = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-2}$ и $\alpha = 5 \cdot 10^1 \text{ см}^{-1}$), рассчитаем концентрацию водорода N_{H} в пленке $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ по выражению:

$$N_{\text{H}} = N_{\text{Ge-H}}^{\text{wag}} \left\{ \frac{\int_{\text{streets}} \left(\frac{\alpha_1(\omega)}{\omega} \right) d\omega}{\int_{\text{streets}} \left(\frac{\alpha_2(\omega)}{\omega} \right) d\omega} \right\}, \tag{7}$$

где $N_{\text{Ge-H}}^{\text{wag}}$ – число связей Ge – H, определенное по модам качания в чистом $a\text{-Ge:H}$, значение которого рассчитано по уравнению (6). Второй множитель в выражении для N_{H} (интегральное соотношение максимумов ИК поглощения) является колебательной модой растяжения в образце и в чистом $a\text{-Ge:H}$. Для вычисления интегрального соотношения использовали максимум, отвечающий колебательной моде растяжения Ge–H (2000 см^{-1}) в пленке $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$.

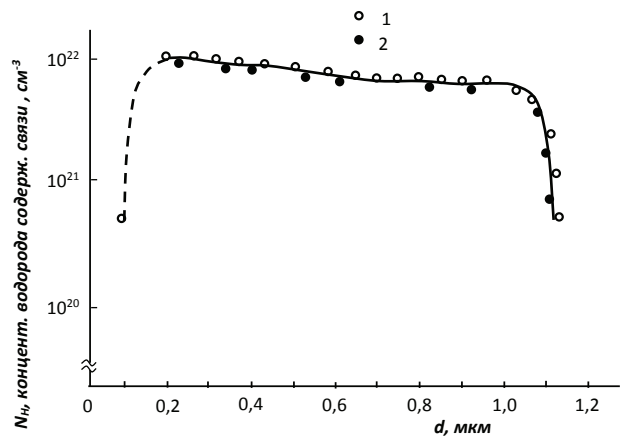


Рис. 1. Распределение водорода по толщине пленки d , определенное: 1 – методом протонов отдачи, 2 – методом ИК-спектра поглощения

Из приведенных выше данных можно оценить силу осциллятора в пленке $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ по соотношению:

$$\Gamma = J_S / J_W,$$

где $J_S \approx J_S^{\text{Ge}} + J_S^{\text{Si}}$ и $J_W \approx J_W^{\text{Ge}} + J_W^{\text{Si}}$. Величины $J_S^{\text{Ge}}, J_S^{\text{Si}}, J_W^{\text{Ge}}, J_W^{\text{Si}}$ – являются интегральными поглощениями моды растяжения и моды качания, соответственно. Силы осциллятора $\Gamma = 0,51$ (для $x = 0$) и $\Gamma = 0,13$ (для $x = 1$). Максимальное значение $P = 4,16$ для $x = 0,40$. В таблице показаны характеристические параметры аморфных пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$. На рис. 1 показано распределение водорода по толщине пленки d , определенное: 1 – методом протонов отдачи, 2 – методом ИК спектра поглощения. Видно, что распределение водорода достаточно равномерное.

Отметим, что величины N_{H} , определенные методом отдачи протонов (МОП) и ИК спектроскопии, совпадают с точностью 2–3 ат.%. На рис. 2 по

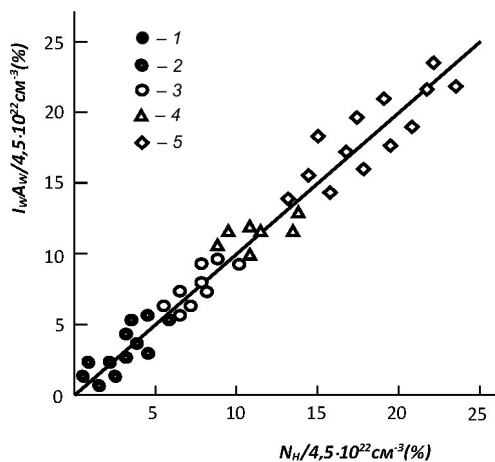


Рис. 2. Корреляционные зависимости концентраций водорода, определенные методом эффузии для пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$: 1 – пленки, полученные при давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 0,6$ мТорр, 2 – пленки, полученные при давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 1,2$ мТорр, 3 – пленки, полученные при давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 1,8$ мТорр, 4 – пленки, полученные при давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 2,4$ мТорр, 5 – пленки, полученные при давлении водорода $P_{\text{H}_2} = 3,0$ мТорр

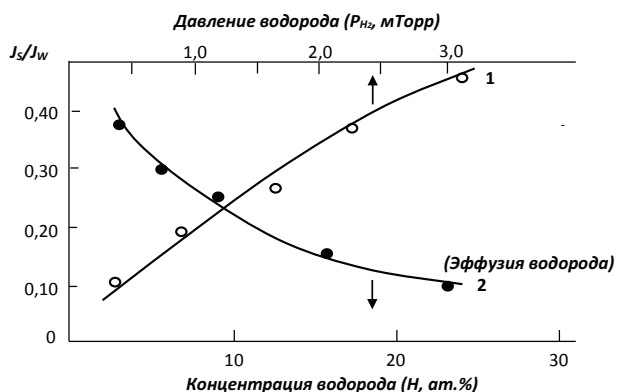


Рис. 3. Зависимость парциального давления водорода (P_{H_2}) (кривая 1) и концентрации водорода (C_{H}) (кривая 2) от силы осциллятора (Γ) в аморфных пленках твердого раствора $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$

казаны корреляционные зависимости концентраций водорода, определенные методом эффузии для пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$. Концентрация водорода (N_{H}), определенная методом эффузии, коррелируется с концентрацией водорода, вычисленной с использованием интегрированной силы J_w , при частоте моды качания 600 см^{-1} (рис. 2). Найде-но, что после эффузии при термообработке (350–

700 °С) концентрация водорода составляет $C_{\text{H}} = 1,3\text{--}23,7$ ат. %.

При этом установлено, что силы осциллятора Γ зависят от концентрации водорода (C_{H}), они уменьшаются при эффузии водорода; с увеличением содержания водорода (P_{H_2}) в атмосфере полученных пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$ при парциальных давлениях от 0,6 до 3,0 мТорр, сила осциллятора увеличивается (рис. 3). Это связано с увеличением водородосодержащих связей GeH и SiH при указанной частоте. С повышением температуры отжига, связи Ge-H и Si-H разрываются. Концентрация водорода в пленках $a\text{-Si:H}$ после термообработки при 350 °С, начинает уменьшаться и при 700 °С приближается практически к нулю [20]. Сдвиг полосы поглощения в твердом теле относительно собственной частоты данной моды колебаний в газе определяется из выражения [21]:

$$\Delta\omega = - \left[\frac{e^{*2}}{2mR^3\omega_0} \right] \left[\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \right], \quad (8)$$

где e^* – эффективный заряд, m – приведенная масса диполя, R – радиус сферы объема, в котором находится диполь; ε – диэлектрическая проницаемость матрицы. Величина e^* – определяется из соотношений K, H, F :

$$Z = \frac{cn\omega}{2\pi^2} \frac{m}{e^{*2}}, \quad (9)$$

где c – скорость света, n – показатель преломления, ω – частота колебаний. Полученные теоретические значения совпадают с экспериментальными данными.

3.1. Оптические свойства пленок

Зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ дает возможность определить ширину запрещенной зоны [14, 16] для каждой пленки.

Во всех исследуемых пленках коэффициент края оптического поглощения описывается соотношением:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_0)^2, \quad (10)$$

где $\alpha = 5 \cdot 10^4\text{--}10^5\text{ см}^{-1}$, E_0 – оптическая ширина запрещенной зоны для каждой пленки, B – коэффициент пропорциональности. Значение B определяется экстраполяцией зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от $h\nu$ для каждого образца. Квадратичная зависимость (10) получена теоретически для модели Тауца [14],

описывающей плотности состояний щели подвижности.

Значение V при $x = 0-1$ составляет от 527 до $343 \text{ эВ}^{-1} \text{ см}^{1/2}$, соответственно, для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$) $E_0 = 1,14-1,86 \text{ эВ}$.

3.2. ЭПР – спектры аморфных пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

Спектры ЭПР пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ снимали при 80 К на спектрометре РЭ-1316 с рабочей частотой 9,4 ГГц ($B = 3,2 \text{ см}$). Спектры имели асимметричную форму, поскольку состояли из двух видов, относящихся к свободным связям Si и Ge соответственно. Однако, наблюдаемый сигнал не является простой суперпозицией сигналов для Si и Ge, так как они сильно взаимодействуют между собой и получающийся в результате в промежуточном интервале сигнал, стремится принять вид единственной линии. Поэтому наблюдаемые спектры слева и справа можно описать суперпозицией этих двух сигналов: с фактором $g = 2,018-2,022$ и шириной линии 73–86 Гс, а также с $g = 2,004-2,006$ и шириной линий 51–65 Гс, относящихся соответственно к кремниевым и германиевым свободным связям [10, 21].

Для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ значение g зависит от x снижается соответственно от 2,005 и 2,018, т. е. от значения для свободных связей кремния и германия. Иными словами, в системах Si–Ge, значение g – для свободных связей кремния или германия уменьшается [10, 21]. На рис. 4 показаны характерные формы линии ЭПР в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0,20$), g -фактор определялся путем двойного интегрирования дифференциальных кривых. Приведение к общей шкале проводили с использованием эталона MgO:Mn^{2+} .

3.3. Электрические и фотоэлектрические свойства пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$

Измерение темновой проводимости пленки показывает, что её можно представить в виде суммы двух компонент; высокотемпературной (выше $T \geq 200 \text{ К}$) и низкотемпературной (ниже $T \leq 200 \text{ К}$):

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (11)$$

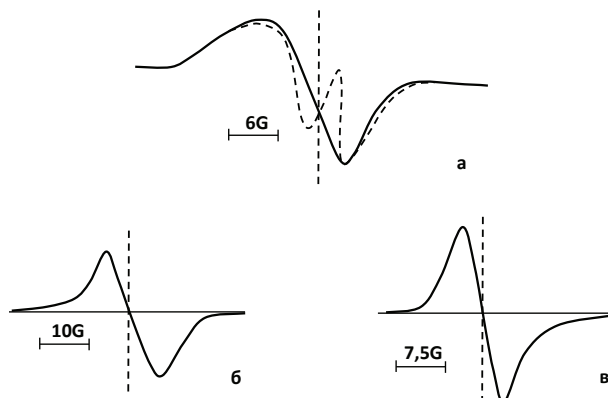


Рис. 4. Характерные формы линий ЭПР, снятых при температуре 80 К: а – $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, где $x = 0,4$ и $H = 21 \text{ ат.}\%$, $g = 2,006$, б – $a\text{-Si:H}$: до отжига $g = 2,005$, после отжига при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ $g = 2,003$; в – $a\text{-Ge:H}$ до отжига $g = 2,018$, после отжига при $550 \text{ }^\circ\text{C}$ $g = 2,003$

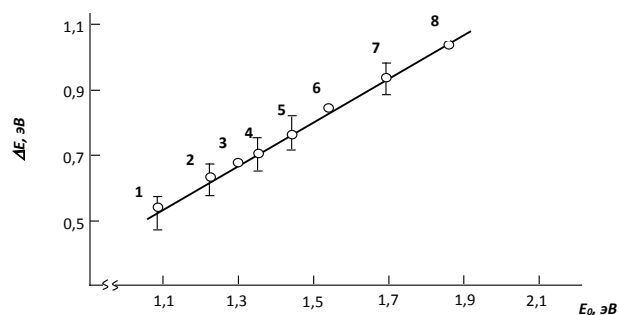


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны от энергии активации фотопроводимости для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$: 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,75$; 3 – $x = 0,60$; 4 – $x = 0,50$; 5 – $x = 0,40$; 6 – $x = 0,30$; 7 – $x = 0,2$; 8 – $x = 0$

для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, ΔE – (при $x = 0-1$) изменяется в пределах 0,5–1,0 эВ. В зависимости от x , для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, (при температуре $500 \geq T \geq 200 \text{ К}$) радиус локализации составляет $\alpha^{-1} = 7-10 \text{ \AA}$, плотность состояний $N(E_F) = 10^{16}-10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$. Энергия прыжка $E = 0,012-0,091 \text{ эВ}$, длина прыжка $R = 70-150 \text{ \AA}$.

На рис. 5 показана зависимость ширины запрещенной зоны от энергии активации электропроводности для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, где $x = 1$ (1); 0,75 (2); 0,6 (3); 0,5 (4); 0,4 (5); 0,3 (6); 0,1 (7); 0 (8). Предэкспоненциальные коэффициенты изменяются в пределах $\sigma_{01} = 10^{-3}-5 \cdot 10^1 \text{ Ом/см}$ и $\sigma_{02} = 10^{-7}-10^{-4} \text{ Ом/см}$. При добавлении в пленки $a\text{-Si:H}$ 40 ат.% Ge, подвижность электронов и

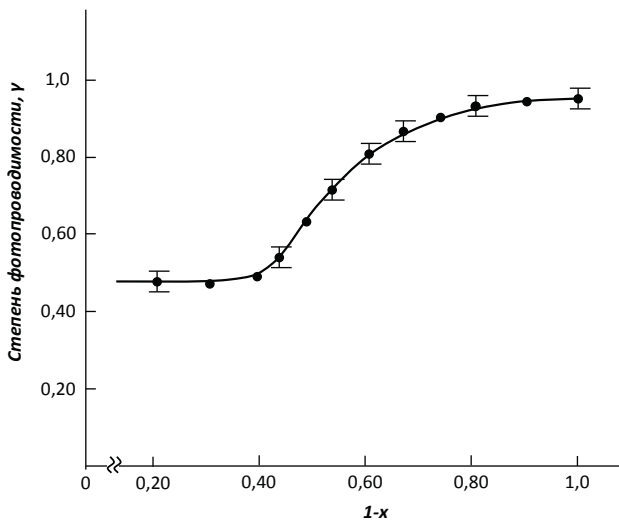


Рис. 6. Зависимость параметра фотопроводимости γ от концентрации кремния для $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0-1$): 1 - $x = 1$; 2 - $x = 0,75$; 3 - $x = 0,60$; 4 - $x = 0,50$; 5 - $x = 0,40$; 6 - $x = 0,30$; 7 - $x = 0,2$; 8 - $x = 0$

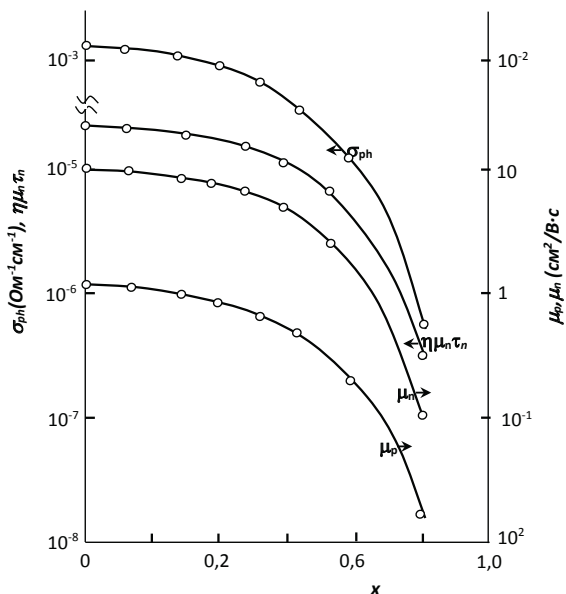


Рис. 7. Зависимость параметра фотопроводимости ν , $\mu_D\tau$, σ_{ph} , дрейфовой подвижности для дырок (μ_p) и электронов (μ_n) от ат.% Ge для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0-1$). Условия осаждения указаны на рис. 5

дырок, ширина запрещенной зоны, фотопроводимость, рекомбинационное время жизни и энергия активации электропроводности сильно уменьшаются (рис. 7).

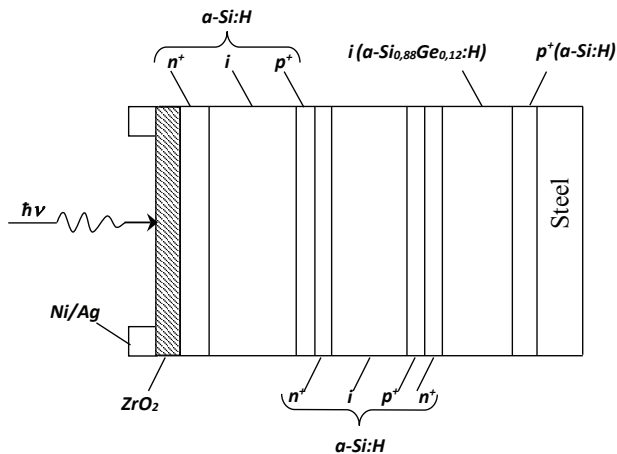


Рис. 8. Схема структуры трехслойного элемента, в котором i -слой изготовлен на основе $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$

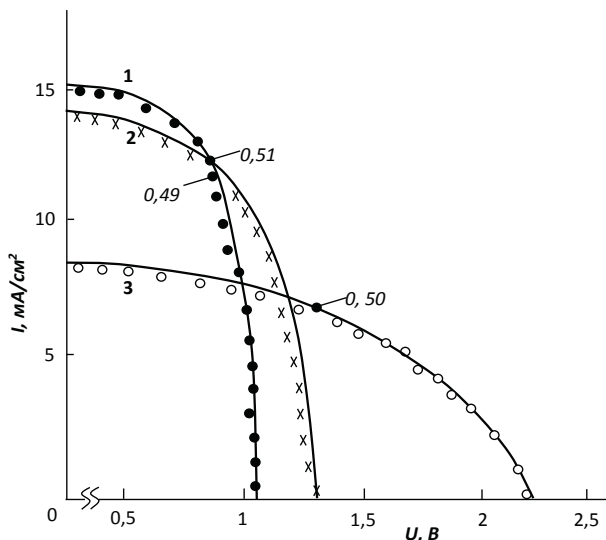


Рис. 9. Характеристика солнечного элемента при освещении 100 мВт/см^2 для однослойной, двухслойной и трехслойной $p\text{-i-n}$ -структуры

В области слабого поглощения $A = 1$ и $\gamma = 0,4-0,9$. Полученные результаты доказывают, что параметр γ зависит только от концентрации атомов Ge в пленках $a\text{-Si:H}$ (рис. 6).

3.4. Создание солнечных элементов

Результаты исследований показывают, что пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x \geq 0,20$) можно использовать как качественный материал в полупроводниковой электронике. Для этих целей нами разрабо-

тан трехслойный элемент на основе двухслойных элементов каскадного типа. Трехслойный элемент изготовлен из двухслойного элемента, состоящего из двух элементов на основе $a\text{-Si:H}$ с $p\text{-}i\text{-}n$ -переходом и $p\text{-}i\text{-}n$ -элемента с i -слоем из пленки $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ (рис. 8). Толщины i -слоев для верхних двух переходов подбирали таким образом, чтобы соблюдалось условие равенства тока короткого замыкания нижнего элемента. Ток короткого замыкания составлял около половины значения для элемента с одним $p\text{-}i\text{-}n$ -переходом. Напряжение холостого хода повышается, а ток короткого замыкания снижается с увеличением числа наложенных слоев. Таким методом можно нарастить несколько слоев (создать n -слойный элемент). Отметим, что для каждого элемента изготавливали i -слой толщиной 0,5 мкм. Площадь каждого элемента составляла 1,3 см². При получении трехслойных солнечных элементов должны соблюдаться единые толщины и площади для каждого элемента. Материалом подложки была выбрана сталь, а в качестве покрытия использовали ZrO_2 с пропусканием света 80%. Покрытие ZrO_2 одновременно играет роль верхнего (переднего) контакта (рис. 8). Толщина слоев $a\text{-Si:H}$ p - и n -типов составляла ~ 300 и 400 \AA , соответственно.

Для легирования пленок количество V_2H_6 и PH_3 в газовых смесях изменялось в пределах 0,1 и 0,5%, соответственно. После осаждения аморфных полупроводниковых слоев, испарением наносили пленки ZrO_2 толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Для верхних контактов использовали Ni/Ag , для нижних – подложки из нержавеющей стали. Элементы освещали источником солнечного света при условии АМ-1 (100 мВт/см²). Ток короткого замыкания для трехслойных элементов был 8,5 мА/см², напряжения холостого хода $\sim 2,25 \text{ В}$, коэффициент заполнения $\sim 0,50$ и η (к.п.д.) $\sim 9,5\%$ (рис. 9). К.п.д. для однослойного элемента и двухслойного элемента составляет 7% и 8,9%, соответственно. На рис. 10 показана зависимость эффективности сбора для однослойного, двухслойного и трехслойного элементов от длины волны света при потоке фотонов $10^{16}\text{--}10^{18} \text{ фот./м}^2\cdot\text{с}$ в режиме короткого замыкания.

Эффективность сбора носителей при разных длинах волн определяется как:

$$Y(\lambda) = \frac{J_{\text{ф}}(\lambda)}{eN(\lambda)}, \quad (12)$$

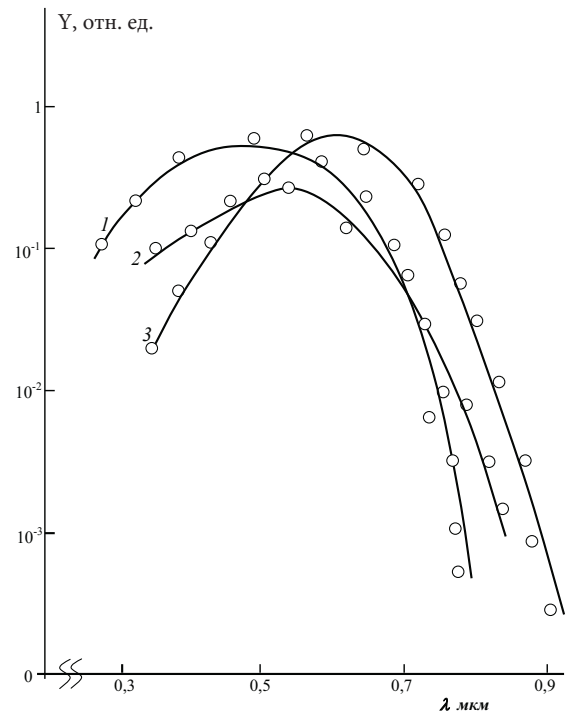


Рис. 10. Зависимость коэффициента эффективности сбора носителей заряда от длины волн света для солнечных элементов с $p\text{-}i\text{-}n$ -структурой: 1 – однослойный; 2 – двухслойный; 3 – трехслойный

где $J_{\text{ф}}(\lambda)$ – плотность фототока (10 мА/см^2), $N(\lambda)$ – число фотонов, падающих на единицу поверхности в секунду, e – заряд свободных носителей.

Чтобы повышать η для солнечного элемента, требуется нарастить число слоев, уменьшать площадь элементов, выбор металлических проводов, уменьшать сопротивление металлических контактов и др.

4. Заключение

Методом плазмохимического осаждения с использованием газовых смесей $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$; $\text{H}_2 + \text{GeH}_4$ в различных пропорциях получены тонкие пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0\text{--}1$). Показано, что коэффициент поглощения для видимого света и ширина запрещенной зоны увеличивается с увеличением содержания кремния. Подвижность носителей и фотопроводимость в пленке $a\text{-Si:H}$ сильно уменьшается при содержании германия более 40 ат.%. На основе пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ изготовле-

ны солнечные элементы и созданы однослойные, двухслойные и трехслойные структуры; измерены их характеристики. Найдено, что для однослойных, двухслойных и трехслойных структур, при площади элемента $1,3 \text{ см}^2$ η составляет 7; 8,9; 9,5%, соответственно. Для трехслойного элемента максимумы эффективности собирания смещаются в область более длинных волн. В полученных структурах при освещении их светом в интервале длин волн 0,3–1,1 мкм в течение 120 ч, деградации не наблюдалось.

Показано, что структуры солнечных элементов на основе $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ и $a\text{-Si:H}$ являются эффективными и дальнейшие работы по улучшению качества пленок и повышению их к.п.д. являются актуальными задачами.

1. В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, В.Н. Неведомский и др. ФТП **36**, 238 (2002).
2. О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова, ФТП **32**, 484 (1998).
3. М.М. Мездрагина, А.В. Абрамов, Г.М. Масина и др. ФТП 1998. **32**, 620 (1998).
4. О.А. Голикова, У.С. Бабаходжаев, ФТП **36**, 1259 (2002).
5. О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин, ФТП **31**, 816 (1997).
6. *Физика гидрогенизированного аморфного кремния* Под редакцией Дж. Джоуннопулоса, Дж. Льюковски (Мир, Москва, 1988).
7. Б.А. Наджафов, *Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Сб. тр. Международной конф. СПб: (Изд-во Политехн. Ун-та, 2006).*
8. Н. Colder, R. Rizk, M. Morales, P. Marie, J. Vicens, and J. Vickridge, J. Appl. Phys. **98**, 024313 (2005).
9. R.R. King, D.C. Zaw, K.M. Edmoutson, C.M. Fetzer, G.S. Kinzey, H. Yoon, R.A. Sherif, and N.H. Kazam, Appl. Phys. Lett. **90**, 231 (2007).
10. *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*, под ред. Й. Хакамавы (Металлургия, Москва, 1986).
11. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, В.Р. Фигаров, Прикладная физика № 4, 107 (2004).
12. Б.А. Наджафов, Int. Sci. J. Altern. Ener. Ecol. Solar Energy No. 11, 177 (2007).
13. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, Int. Sci. J. Altern. Ener. Ecol. Solar Energy No. 4(24), 79 (2005).
14. J. Tayes, R. Grigorovici *et al.*, J. Non-Cryst. Solids **15**, 627 (1966).
15. M.N. Brodsky, M. Cardona, and J.J. Cuomo, Phys. Rev. B **16**, 3556 (1977).
16. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, ЖПС **72**, 371 (2005).
17. Н. Мотт, Э. Девис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, под ред. Б.Т. Коломийца. (Мир, Москва, 1982).
18. Б.А. Наджафов, ФТП **34**, 1383 (2000).
19. R.A. Rudder, J.W. Cook, and G. Fucovsky, Appl. Phys. Lett. **45**, 887 (1984).

20. B.A. Najafov and V.R. Figarov, Int. J. Hydrog. Energy **35**, 4361 (2010).
21. Б.А. Наджафов, Г.И. Исаков, Int. Sci. J. Altern. Ener. Ecol. Solar Energy No. 4(24), 74 (2005).

Получено 23.11.12

Б.А. Наджафов, В.В. Дадашова

ОПТОЭЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ
В ГІДРОГЕНІЗОВАНИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ
 $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$), ОТРИМАНИХ
ПЛАЗМОХІМІЧНИМ ОСАДЖЕННЯМ

Резюме

Проаналізовано можливості застосування технології плазмохімічного осадження плівок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$), легованих і легуваних PH_3 і B_2H_6 , для використання їх в $p-i-n$ -структурах сонячних елементів. Розглянуто оптичні, електричні, фотоелектричні властивості, також визначено кількість водню, що міститься в даній плівці. Знайдено, що властивості плівки сильно залежать від складу і рівня гідрогенізації. Кількість атомів водню в плівках варіювали шляхом зміни складів газової суміші, і вимірювали ІК поглинання для плівок $a\text{-Si:H}$ і $a\text{-Ge:H}$. Фотопровідність розраховано за співвідношенням: $J_{\text{ф}} = AF^{\gamma}$ при $\gamma = 1$. Концентрацію водню в плівках визначено переважним додатковим параметром – P . Водночас N_{H} визначено за допомогою коливальної моди розтягування і моди кочення для плівок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$). На основі плівок $a\text{-Si:H}$ і $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ виготовлено тришарові сонячні елементи з площею елемента $1,3 \text{ см}^2$ і ефективністю (ξ) 9,5%.

B.A. Najafov, V.V. Dadashova

OPTOELECTRONIC PROPERTIES
OF THIN HYDROGENATED $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0\div 1$)
FILMS PRODUCED BY PLASMA CHEMICAL
DEPOSITION TECHNIQUE

Summary

Possibilities of plasma chemical deposition of $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0\div 1$) films undoped and doped with PH_3 or B_2H_6 have been analyzed from the viewpoint of their application in $p-i-n$ structures of solar cells. The optical, electric, and photoelectric properties are considered, and the amount of hydrogen contained in those films is determined. The film properties are found to strongly depend on the film composition and the hydrogenation level. The number of hydrogen atoms in the films is varied by changing the gas mixture composition, and IR absorption in $a\text{-Si:H}$ and $a\text{-Ge:H}$ films is measured. The photoconductivity is calculated using the formula $J_{\text{ph}} = AF^{\gamma}$ with $\gamma = 1$. The hydrogen concentration N_{H} in the films is characterized by the preferable additional parameter P and was determined with the use of the vibrational stretching and wagging modes for the $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0\div 1$) films. The $a\text{-Si:H}$ and $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ films were used to fabricate three-layer solar cells with an element area of 1.3 cm^2 and an efficiency of 9.5%.