

УДК 535.215

К. ф.-м. н. А. В. СЕМЕНОВ, к. ф.-м. н. А. А. КОЗЛОВСКИЙ,
д. ф.-м. н. В. М. ПУЗИКОВ

Украина, г. Харьков, НТК «Институт монокристаллов»,
Институт монокристаллов НАНУ

E-mail: semenov@isc.kharkov.ua

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$

Исследован фотовольтаический эффект в изотипной гетероструктуре, образованной пленками нанокристаллического карбида кремния, осажденными на монокристаллические подложки из $n\text{-Si}$ (гетеропереход $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$). Пленки получали методом прямого ионного осаждения. Для объяснения особенностей вольт-амперных и фотоэлектрических характеристик гетероструктуры $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$ предложена модель, учитывающая присутствие в контактной области квантовых ям и потенциальных барьеров, обусловленных разрывами зон.

Ключевые слова: карбид кремния, фотовольтаический эффект, гетеропереход.

Основными проблемами, имеющимися сегодня в солнечной энергетике, являются повышение конверсионной эффективности и снижение стоимости солнечных элементов, а для устройств, функционирующих в космосе, — еще и повышение радиационной стойкости. Одним из самых перспективных материалов для солнечной энергетики может оказаться карбид кремния. Наряду с высокой радиационной стойкостью, устойчивостью к иным неблагоприятным факторам окружающей среды (тепловым, химическим и т. п.), немаловажным преимуществом использования SiC в солнечной электроэнергетике является большая, чем у кремния, ширина запрещенной зоны E_g . При создании двухслойной гетероструктуры SiC/Si излучение с энергией фотона $E_{\text{ф}} > E_{g(\text{SiC})}$ поглощается в слое карбида кремния («верхней» части структуры), а излучение с $E_{g(\text{Si})} < E_{\text{ф}} < E_{g(\text{SiC})}$ — в слое кремния («нижней» части структуры). Это позволяет расширить поглощаемый спектр солнечной энергии и повысить интенсивность генерирования.

На сегодняшний день имеется ряд сообщений о создании фотоэлектропреобразователей на основе гетероструктуры $p\text{-SiC}/n\text{-Si}$ [1–3]. В зависимости от технологии получения гетероструктур и кристаллической структуры SiC эффективность фотоэлементов значительно варьируется: от 0,1% [1] для нанокристаллического SiC, полученного методом плазменного химического осаждения из пара, до 14% для нанокристаллического SiC, полученного химическим осаждением из пара с горячей нитью [2].

Следует отметить, что механизм возникновения фотовольтаического эффекта (ФВЭ) в гетеропереходе намного сложнее, чем в гомогенном $p\text{—}n$ -переходе. Кроме величины контактного поля E обедненного слоя, на параметры ФВЭ будут оказывать влияние и другие факторы, ха-

рактеризующие гетеропереход: разрывы в зоне проводимости ΔE_C и валентной зоне ΔE_V , возникновение заряженных состояний на границе раздела, туннелирование носителей и т. п. [4]. Исследованные в [1–3] анизотипные гетеропереходы характеризуются наибольшим значением контактной разности потенциалов V среди четырех возможных типов гетеропереходов: $p\text{-SiC}/n\text{-Si}$, $n\text{-SiC}/p\text{-Si}$, $p\text{-SiC}/p\text{-Si}$, $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$ (в предположении одинакового уровня легирования). Эта особенность будет приводить к максимально возможной высоте потенциальных барьеров, создаваемых изгибами зоны проводимости и валентной зоны. При изменении типа проводимости любого из слоев гетероструктуры величины ΔE_C и ΔE_V остаются неизменными, тогда как величина E , определяемая разностью работ выхода, может изменяться очень значительно. Изменение зонной энергетической картины гетероперехода повлечет за собой изменение его фотоэлектрических характеристик и параметров. Поэтому представляет интерес исследование ФВЭ в изотипном гетеропереходе SiC/Si. Целью настоящей работы было получение гетероструктуры SiC/Si с электронным типом проводимости и изучение ее фотоэлектрических свойств. До настоящего времени возможности применения гетероструктур $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$ в качестве фотоэлектропреобразователей не исследовались.

Технология получения гетероструктуры и методики исследования ФВЭ

Формирование гетероструктуры $n\text{-SiC}/n\text{-Si}$ выполняли осаждением пленок нанокристаллического карбида кремния (nc-SiC) на n -легированную монокристаллическую кремниевую подложку типа КЭФ 4 на установке прямого ионного осаждения [5]. Для генерации потока ионов углерода и кремния использовали вакуумно-дуго-

вой источник плазмы с холодным катодом из реакционноспеченного карбида кремния. Соотношение Si:C в потоке ионов составляло 1,12. Средняя энергия ионов углерода и кремния $\varepsilon \approx 120$ эВ. Для получения пленок карбида кремния с электронной проводимостью использовали способность карбида кремния к самолегированию. Поскольку избыток ионов кремния приводит к электронной проводимости, а ионов углерода — к дырочной [6], после формирования пленки SiC тип ее проводимости уточняли путем измерения термо-ЭДС.

В соответствии с ранее определенными технологическими условиями [7] были выращены пленки нанокристаллического карбида кремния ромбоэдрического поли типа 21R. Выбор этого поли типа обусловлен большей шириной запрещенной зоны, чем у кубического, и меньшими, чем у гексагональных поли типов [7], температурами роста. Толщина пленок nc-21R-SiC варьировалась в диапазоне 200 — 1000 нм, средний размер нанокристаллитов, определенный ранее методами рентгеноструктурного и электронно-микроскопического анализов, составлял 10 — 15 нм [7].

На поверхности SiC формировали металлические контактные слои с последующим проведением процессов фотолитографии для создания рисунка необходимой конфигурации. В качестве металлического контакта использовали слой никеля толщиной $d_{Ni} = 0,1$ мкм, который создавался методом магнетронного напыления с последующим отжигом в вакууме. Затем методом термического напыления наносили слои титана ($d_{Ti} = 300$ Å) и золота ($d_{Au} = 1000$ Å) и гальванически осаждался слой золота ($d_{Au} = 1,5$ мкм). Перед процессом напыления проводилась химическая очистка пластин в органических растворителях. Для травли металлов использовались растворы специального состава. С целью улучшения качества контактного рисунка было проведено два процесса фотолитографии: по напыленному слою никеля до отжига контакта и по сформированным слоям титана и золота.

При исследовании ФВЭ в полученной гетероструктуре пленку освещали видимым полихроматическим излучением, источником которого являлась ксеноновая дуговая лампа. Фотовольтаические характеристики исследуемой гетероструктуры были измерены при освещенности 1800 лк. Величина нагрузочного сопротивления в измерительной цепи составляла 80 Ом. Для получения вольт-амперных характеристик исследованных гетероструктур на постоянном токе использовали обычный двухконтактный метод. При определении темновой ВАХ измерения проводили в условиях полного затемнения и при отсутствии источников тепла поблизости.

Диаграмма энергетических зон гетероперехода n-Si/n-21R-SiC

Для понимания физических процессов, приводящих к возникновению ФВЭ в исследуемой гетероструктуре, а также механизмов зарядового транспорта, обусловленного внешним электриче-

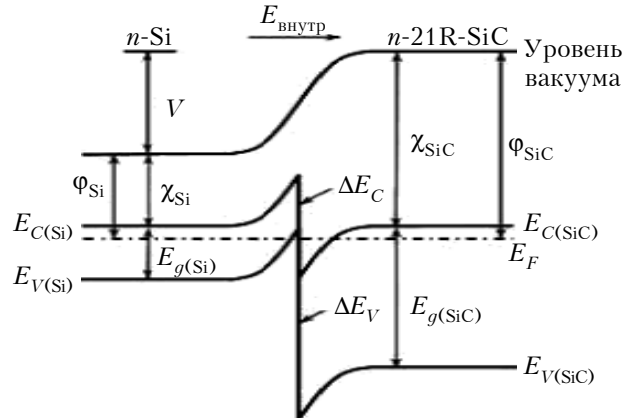


Рис. 1. Диаграмма энергетических зон гетероперехода n-Si/n-21R-SiC

ским полем, необходимо построить диаграммы энергетических зон гетероперехода n-Si/n-21R-SiC. Для построения такой диаграммы необходимы такие физические параметры, как ширина запрещенной зоны E_g и энергия электронного сродства χ материалов, формирующих гетеропереход. Для кремния $E_{g(Si)} = 1,1$ эВ, $\chi_{Si} = 1,4$ эВ [8], для карбида кремния $E_{g(SiC)} = 2,82$ эВ, $\chi_{SiC} = 3,5$ эВ [9].

Можно предложить следующую качественную энергетическую схему формирования гетероперехода n-Si/n-21R-SiC. Поскольку для материалов, образующих гетероструктуру, выполняется условие $\chi_{SiC} > \chi_{Si}$, то, учитывая, что при электронном легировании уровень Ферми E_F располагается вблизи дна зоны проводимости, можно сделать вывод, что работа выхода электронов ϕ в SiC будет больше, чем в Si, и поэтому электроны в контактном слое переходят из Si в SiC. Вследствие этого приконтактная область кремния заряжается положительно, а карбида кремния — отрицательно, и электрическое поле $E_{внутр}$ в контактном слое направлено от Si к SiC. Полярность внешнего электрического напряжения прямого смещения U , которое, по определению, должно уменьшать внутреннюю контактную разность потенциалов V и на ВАХ соответствует положительному значению U , будет положительной для SiC и отрицательной для Si.

Учитывая, что энергетические зазоры между уровнем Ферми и дном зоны проводимости в кремнии и карбиде кремния малы по сравнению с χ [8; 10, с. 416], можно оценить контактную разность потенциалов:

$$V = \phi_{SiC} - \phi_{Si} \approx \chi_{SiC} - \chi_{Si} = 2,1 \text{ эВ.}$$

Разрыв зоны проводимости составляет

$$\Delta E_C = \chi_{SiC} - \chi_{Si} = 2,1 \text{ эВ,}$$

а валентной зоны —

$$\Delta E_V = (E_{g(SiC)} - E_{g(Si)}) + (\chi_{SiC} - \chi_{Si}) = 3,8 \text{ эВ.}$$

С учетом этих расчетных параметров была построена диаграмма энергетических зон гетероперехода n-Si/n-21R-Si (рис. 1).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Вольт-амперные характеристики одной из полученных пленок приведены на рис. 2. Напряжение холостого хода U_{oc} положительно и

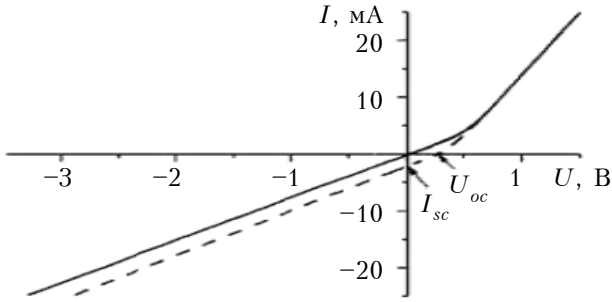


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики гетероструктуры $n\text{-Si}/n\text{-21R-SiC}$ в темноте (сплошная линия) и при освещении (пунктирная)

составляет 240 мВ, ток короткого замыкания I_{sc} равен 2 мА (при этом плотность тока короткого замыкания $j_{sc}=13 \text{ мА/см}^2$). Фактор заполнения вольт-амперной характеристики ff , определяемый как $\int_0^{U_{oc}} I(U) dU / (U_{oc} I_{sc})$, равен 52%.

Параметры U_{oc} , I_{sc} и ff характеризуют фотоэлектрическую эффективность полученного гетероперехода, и их значения сопоставимы со значениями соответствующих параметров современных фотоэлектрических материалов [11]. Характерными особенностями фотовольтаического эффекта во внешнем электрическом поле являются отсутствие влияния поля, соответствующего обратному смещению, на величину фото-ЭДС и исчезновение фото-ЭДС при прямом смещении. Зависимость $I(U < 0)$ линейна и для затемненной структуры, и при ее освещении.

Рассмотрим темновую ВАХ. Основными носителями заряда с обеих сторон рассматриваемого гетероперехода являются электроны. При прямом смещении гетероперехода барьером для электронов будет служить пик, образуемый изгибом зоны проводимости со стороны кремния (рис. 1). Внешнее электрическое поле прямого смещения понижает высоту этого пика. При обратном смещении барьером для электронов является разрыв зоны проводимости ΔE_C , который не зависит от величины приложенного поля. Различия в высоте этих барьеров приводят к асимметрии ВАХ. Независимость высоты барьера ΔE_C от внешнего поля является причиной линейности ВАХ при обратном смещении гетероперехода.

Фотоносители, возникающие при освещении гетероструктуры, в околосеконтактной области будут «скатываться» в потенциальные ямы: электроны — в квантовую яму в зоне проводимости со стороны SiC, дырки — в квантовую яму в валентной зоне со стороны Si. Дальнейшая их миграция путем туннелирования через потенциальный барьер невозможна из-за отсутствия разрешенных состояний для энергий, соответствующих дну потенциальных ям, по другую сторону барьера. Однако вследствие скопления дрейфующих фотоносителей противоположного знака в потенциальных ямах в приконтактной области в этой области будет возникать дополнительное электрическое поле. Причем направление этого

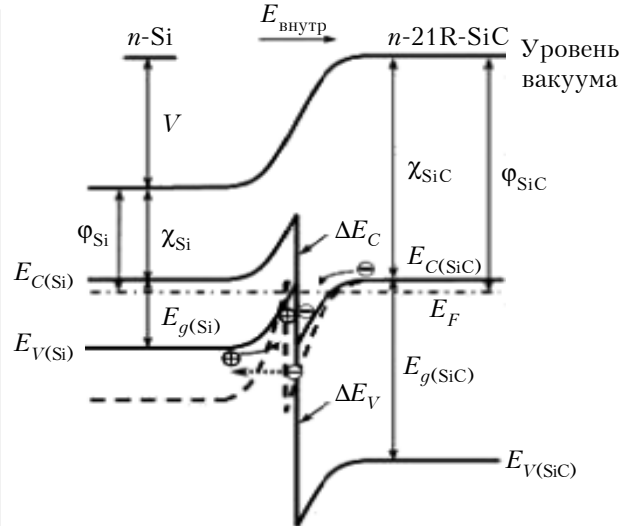


Рис. 3. Модель возникновения фото-ЭДС:

«— — —» — положение зоны проводимости под влиянием дополнительных электрических полей, создаваемых захваченными в квантовых ямах фотоносителями; «...» — туннелирование электронов из квантовой ямы; «- - -» — уровень Ферми

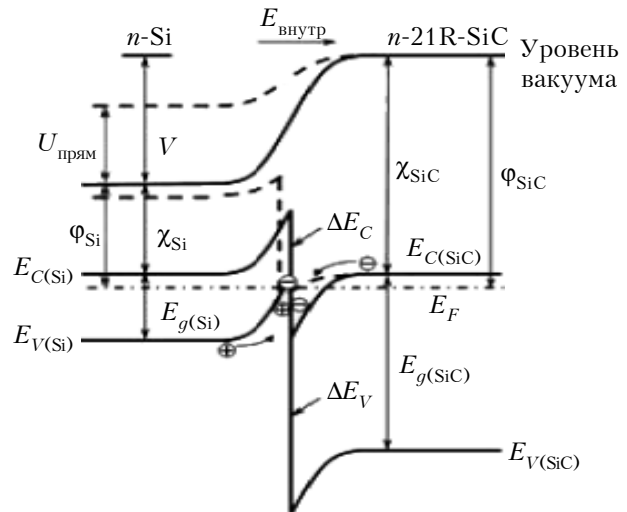


Рис. 4. Модель исчезновения фото-ЭДС:

«— — —» — энергетическая диаграмма гетероперехода $n\text{-Si}/n\text{-21R-SiC}$ в условиях прямого смещения

поля совпадает с направлением основного контактного поля гетероперехода, связанного с различиями в работах выхода электронов в полупроводниках. Возникновение дополнительного электрического поля будет приводить к результатам, аналогичным обратному смещению гетероперехода, т. е. к увеличению изгибов зон и опусканию краев зоны проводимости E_C и валентной зоны E_V кремния. В результате дно зоны проводимости кремния может оказаться ниже дна потенциальной ямы в зоне проводимости SiC (рис. 3). Такой процесс намного более вероятен для зоны проводимости и электронов, чем для валентной зоны и дырок. Это обусловлено тем, что в равновесных условиях энергетическое различие между энергией $E_{C(Si)}$ и дном потенциальной ямы для электронов в зоне проводимости SiC значительно меньше разности $E_{V(SiC)}$ и

энергии, соответствующей дну потенциальной ямы для дырок в валентной зоне кремния. Таким образом создаются условия для туннелирования фотоэлектронов из потенциальной ямы в SiC через барьер и дальнейшей их миграции вглубь кремниевого слоя. Это приводит к скоплению избыточного положительного заряда в слое SiC и отрицательного заряда в Si-слое, что соответствует положительному знаку фото-ЭДС.

При прямом смещении гетероперехода освещаемого образца изгибы зон уменьшаются, энергия края зоны проводимости в кремнии повышается, т. е. зонная картина становится подобна равновесной (рис. 4). А при таких условиях, когда уровень $E_{C(Si)}$ выше дна потенциальной ямы в зоне проводимости SiC, туннелирование электронов из квантовой ямы в область запрещенных энергий невозможно. Поэтому при прямом смещении гетероперехода фото-ЭДС исчезает, о чем свидетельствует отсутствие различий между ВАХ затемненной и освещенной пленки при $U > 0$ (рис. 2).

Обратное смещение гетероперехода за счет увеличения изгибов зон приводит к дополнительному понижению уровня $E_{C(Si)}$ и повышению $E_{C(SiC)}$, т. е. повысится «барьерная стена» квантовой ямы в зоне проводимости SiC справа. Однако это никак не скажется на характере туннелирования фотоэлектронов из квантовой ямы в область Si, поскольку величина барьера ΔE_C остается неизменной. Поэтому внешнее электрическое поле обратного смещения не влияет на величину фото-ЭДС, что подтверждается параллельностью ВАХ затемненной и освещенной пленки при $U < 0$.

Таким образом, показано, что изотипный гетеропереход между нанокристаллическим карбидом кремния и кремнием с электронной проводимостью можно использовать в качестве фотоэлектрореобразователя. Все наблюдаемые в эксперименте особенности вольт-амперных и фотоэлектрических характеристик обусловлены наличием квантовых ям и потенциальных барьеров в контактной области, связанных с разрывами энергетических зон.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Holt D. B., Napchan E., Reehal H., Toal S. SEM EBIC characterization of SiC/Si solar cells // Institute of Physics Conference Series. — 1999. — N 164. — P. 703–706.
2. Hsin-Yuan Mao, Dong Sing Wu, Bing-Rui Wu et al. Hot-wire chemical vapor deposition and characterization of p-type nanocrystalline SiC films and their use in Si heterojunction solar cell // Thin Solid Films. — 2012. — Vol. 520, N 6. — P. 2110–2114.
3. Shui-Yang Lien, Ko-Wei Weng, Jung-Jie Huang et al. Influence of CH_4 flow rate on properties of HF-PECVD a-SiC films and solar cell applications // Current Applied Physics. — 2011. — Vol. 11, N 1. — P. S21–S24.
4. Фаренбрух А., Бьюб Р. Солнечные элементы: Теория и эксперимент. — Москва: Энергоатомиздат, 1987. [Farenbrukh A., B'yub R. Solnechnye elementy: Teoriya i eksperiment. Moscow: Energoatomizdat, 1987]
5. Semenov A. V., Puzikov V. M., Dobrotvorskaya M. V. et al. Nanocrystalline SiC films prepared by direct deposition of

carbon and silicon ions // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516, N 10. — P. 2899–2903.

6. Пасынков В. В., Сорокин В. С. Материалы электронной техники. — Москва: Высшая школа, 1999. [Pasyunkov V. V., Sorokin V. S. Materialy elektronnoi tekhniki. Moscow: Vysshaya shkola, 1999]

7. Семенов А. В., Пузиков В. М., Е. П. Голубова и др. Низкотемпературное получение пленок карбида кремния различных политипов // Физика и техника полупроводников. — 2009. — Т. 43, № 5. — С. 714–718. [Semenov A. V., Puzikov V. M., E. P. Golubova i dr. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2009. Vol. 43, N 5. P. 714]

8. Физические величины: Справочник / Под ред. И. С. Григорьевой, Е. З. Мейлихова. — Москва: Энергоатомиздат, 1991. [Fizicheskie velichiny: Spravochnik / Pod red. I. S. Grigor'eva, E. Z. Meilikhova. Moscow: Energoatomizdat, 1991]

9. Давыдов С. Ю. Об электронном средстве политипов карбида кремния // Физика и техника полупроводников. — 2007. — Т. 41, № 6. — С. 718–720. [Davydov S. Yu. // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2007. Vol. 41, N 6. P. 718]

10. Неорганическое материаловедение: Энциклопед. изд. Т. 2, кн. 1. — Киев: Наукова думка, 2008. [Neorganicheskoe materialovedenie: Entsikloped. izd. T. 2, kn. 1. Kiev: Naukova dumka, 2008]

11. Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta. Solar cell efficiency tables // Progress in Photovoltaics: Research and Applications. — 2011. — N 19. — P. 84–92.

Дата поступления рукописи
в редакцию 17.05 2012 г.

Semenov A. V., Kozlovskii A. A., Puzikov V. M. **Photoelectric properties of *n*-SiC/*n*-Si heterojunctions.**

Keywords: *silicon carbide, photovoltaic effect, heterojunction.*

Photovoltaic effect in isotype heterostructure formed by nanocrystalline silicon carbide films on single crystal *n*-Si substrates (*n*-SiC/*n*-Si heterojunction) was studied. The films were produced by direct ionic deposition method. The model that takes into account the quantum wells and potential barriers caused by band offsets was proposed to explain the current-voltage characteristics and photovoltaic properties of the heterostructure *n*-SiC/*n*-Si.

Ukraine, Kharkiv, STC "Institute for Single Crystals", Institute for Single Crystals NAS Ukraine

О. В. Семенов, А. А. Козловський, В. М. Пузіков. **Фотоелектричні властивості гетеропереходів *n*-SiC/*n*-Si.**

Ключові слова: карбід кремнію, фотовольтаїчний ефект, гетероперехід.

Досліджено фотовольтаїчний ефект в ізотипній гетероструктурі, утвореній плівками нанокристалічного карбиду кремнію, осадженими на монокристалічні підкладки з *n*-Si (гетероперехід *n*-SiC/*n*-Si). Плівки отримували методом прямого іонного осадження. Для пояснення особливостей вольт-амперних та фотоелектричних характеристик гетероструктури *n*-SiC/*n*-Si запропоновано модель, яка враховує присутність в контактній області квантових ям та потенційних бар'єрів, обумовлених розривами зон.

Україна, м. Харків, НТК «Інститут монокристалів», Інститут монокристалів НАНУ.