

Оптоэлектронные свойства тонких пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$) для солнечных элементов

Б. А. Наджафов, Х. Ш. Абдуллаев

В работе проанализированы возможности применения технологии плазмохимического осаждения пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$), легированных и легированных PH_3 и B_2H_6 , для использования их в $p\text{-i-n}$ -структурах солнечных элементов. Рассмотрены оптические, электрические, фотоэлектрические свойства, а также определено количество водорода в данной пленке. Найдено, что свойства пленки сильно зависят от состава и уровня гидрирования. Количество атомов водорода в пленках варьировали путем изменения составов газовой смеси, и измеряли ИК-поглощение для пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Ge:H}$. На основе пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ изготовлены солнечные элементы и созданы однослойные, двухслойные и трехслойные структуры, при этом измерены их оптоэлектронные характеристики. Найдено, что при площади элемента $1,3 \text{ см}^2$ коэффициент полезного действия солнечного элемента (КПД СЭ) составляет соответственно 7; 8,9; 9,5 %.

Ключевые слова: гидрированный кремний, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, плазмохимическое осаждение, солнечные элементы, легирование.

Введение

Пленки кремния Si и его сплавов характеризуются различными структурными фазами. Наиболее интересными из них являются кристаллические зерна, находящиеся в аморфной матрице. Такие сплавы изготавливаются различными методами и при различных 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 Стаэблера-Вронского в наноструктурированных пленках $a\text{-Si:H}$.

Кристаллизация пленок гидрированного 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 аморфном

$a\text{-Si:H}$, а коэффициент оптического поглощения выше, чем в чистом кристаллическом кремнии.

Особый интерес представляют пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, которые являются эффективным и дешевым материалом для изготовления солнечных элементов и других электронных приборов [6, 7]. В связи с этим совершенствование методов получения таких пленок и исследование возможности изменения их типа проводимости являются актуальными задачами.

В работе [8] использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) высокого разрешения, спектроскопию комбинационного рассеяния, рентгеновскую дифракцию (РД), Оже электронную спектроскопию (ОЭС) и методы резонансных ядерных реакций использовали для изучения легированных бором и фосфором пленок нанокристаллического кремния (нк-Si), полученных из газовой смеси $\text{Si:H}_4 + \text{H}_2 + \text{PH}_3$ или B_2H_6 на кварцевой, стеклянной или Si-подложка. Обнаружено, что с увеличением концентрации PH_3 уменьшается средний размер зерен d и доля кристаллического частиц объема V_c . При легировании бором с увеличением концентрации B_2H_6 значение d не меняется, а V_c уменьшается.

Эффективность преобразования энергии на основе барьера Шоттки в пленках $a\text{-Si:H}$ составляла 5,5 %. Были сделаны попытки получить более высокий коэффициент полезного действия солнечного элемента (КПД СЭ) ($\sim 9,0 \%$) на основе $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ [9].

Наджафов Бахтияр Агагулу оглы¹, д.ф.-м.н.

Абдуллаев Ханвели Шахвели оглы², д.ф.-м.н.

¹ Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана.

Азербайджан, AZ1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, 9.

E-mail: bnajafov@inbox.ru

² Бакинский Государственный Университет.

Азербайджан, AZ1143, Баку, ул. З. Халилова, 23.

Статья поступила в редакцию 26 февраля 2018 г.

© Наджафов Б. А., Абдуллаев Х. Ш., 2018

Большинство литературных данных показывают, что при использовании аморфного кремния и сплавов кремний-германий в солнечных элементах с многослойной или каскадной структурой имеют наибольший КПД $\sim 8,5\%$ [10].

Известно, что атомы водорода играют огромную и важную роль в структуре пленки. В частности, атомы водорода уменьшают концентрацию дефектов в аморфном кремнии (пассивируют оборванные связи). 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 $a\text{-Si:H}$ [11, 12]. Однако возможность использования многокаскадных структур $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, как уже сказано [10], повышают перспективы применения подобных пленок, что, естественно, требует их дальнейшего изучения.

Целью данной работы является определение количества водорода и измерение оптоэлектронных свойств, а так же создание электронных приборов на основе многокаскадных пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$).

Экспериментальная часть

Используемые в работе пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$) получены методом плазмохимического осаждения с использованием газовых смесей $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$, $\text{He} + \text{GeH}_4$ в различных пропорциях. Более подробно о формировании подобных пленок изложено в работах [12, 13].

Плазму в разряде создавали ВЧ-полем в установке за счет преимущественно индуктивной связи. Толщина пленок составляло $0,1 \div 1,0$ мкм. В экспериментах измеряли коэффициенты поглощения α , преломления n , отражения R , пропускания T . Ширина запрещенной зоны E_0 для каждого образца определялась на основе соответствующей модели [14].

Оптическое поглощение исследовали при комнатной температуре по методике [15, 16] на спектрометре ИКС-21.

Измерения температурной зависимости удельной электропроводности σ в интервале $200 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ показывают, что для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ вид $\sigma(T)$ определяется зонной проводимостью и описывается известными соотношениями [17, 18].

При сравнительно низких температурах $T \approx 200 \text{ K}$ наблюдается переменное значение энергии активации, которая подчиняется известному закону Мота.

Фотопроводимость рассчитывалась по методу [19] и определялась из соотношения:

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

при $\gamma = 1$. Здесь F – плотность потока фотонов, падающих на единицу поверхности (см^2) в секунду. Поток фотонов в интервале всех длин волн равняется $5 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \text{ с}$. Отметим, что для данного интервала длин волн $F \approx N_0$, где N_0 – число падающих фотонов во всех длинах волн.

Ясно, что при определении коэффициента пропорциональности A используются области спектров слабого поглощения. Фототок $I_{\text{ф}}$ изменялся в интервале энергий фотонов $0,5 \div 3,0$ эВ.

В результате экспериментов найдено, что с изменением концентрации водорода H , составов (x), параметров η , μ , τ (здесь η – квантовый выход, μ – дрейфовая подвижность, τ – рекомбинационное время жизни электронов) фотопроводимость изменяется в диапазоне $10^{-8} \div 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1}$ для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$.

Расчеты и их сопоставление с экспериментальными данными

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

$$N_{\text{H}} = \frac{AN_{\text{A}}}{\left(\frac{Q_1}{\varepsilon}\right)} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (2)$$

где N_{A} – число Авогадро, а (Q_1/ε) интегральная сила гидрида с единицей измерений $\text{см}^2/\text{моль}$, численно $(Q_1/\varepsilon) = 3,5$. Если ширину поглощения обозначить через $\Delta\omega$, причём 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:

$$N_{\text{H}} = \frac{AN_{\text{A}}}{\left(\frac{Q_1}{\varepsilon}\right)_{\omega_0}} \int \alpha(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где $A(\text{см}^{-2}) = (c n m \omega_0)/(2\pi^2 e^{*2}) = 0,7 \omega_0 e^{*-2} \times 10^{16}$, здесь c – скорость света, n – показатель преломления, e^* – эффективный заряд.

Для Si имеем $\varepsilon = 12$; для Ge $\varepsilon = 16$.

Если в уравнении (3) выражение перед интегралом обозначим через A_S , а интегральную часть через $J_S = \int_{\omega_S} \alpha(\omega) d\omega$ – интегральное поглощение моды растяжения для каждой пленки, тогда при определении концентрации водорода N_{H} получаем общее выражение в сокращенной форме:

$$N_{\text{H}} = A_S J_S. \quad (4)$$

Коэффициент A_S для пленок a -Si:H составляет в области моды растяжения $1,4 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Коэффициент поглощения α для указанных волновых чисел (2100 см^{-1}) составляют $8 \times 10^{-1} \div 3 \times 10^2 \text{ см}^{-1}$, при этом получаем $N_H = 7 \times 10^{21} \div 2,1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Для пленок a -Ge:H $A_S = 1,7 \times 10^{20} \text{ см}^{-2}$. Ясно, что уравнение (4) также характеризует колебательную моду растяжения связи в пленках a -Si:H, a -Ge:H и a -Si_{1-x}Ge_x:H. Оценки относительного связывания водорода для гидрированного аморфного a -Si_{1-x}Ge_x:H дают величину:

$$P = \left\{ \frac{N_{\text{Si-H}}}{N_{\text{Ge-H}}} \right\} x / 1 - x, \quad (5)$$

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

$$N_H = A_w J_w, \quad (6)$$

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

$$N_H = N_{\text{Ge-H}}^{\text{wag}} \left\{ \frac{\int_{\text{street}} (a_1(w) / w) dw}{\int_{\text{street}} (a_2(w) / w) dw} \right\}, \quad (7)$$

где $N_{\text{Ge-H}}^{\text{wag}}$ – число связей Ge–H, определенное по модам качания в чистом a -Ge:H, т. е. значение, которое 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 -Ge:H. Для вычисления интегрального соотношения использовали максимум, отвечающей колебательной моде растяжения Ge–H (2000 см^{-1}) в пленке a -Si_{1-x}Ge_x:H.

Из приведенных данных можно оценить силу осциллятора в пленке a -Si_{1-x}Ge_x:H по соотношению:

$$Q = J_S / J_w,$$

где $J_S \approx J_S^{\text{Ge}} + J_S^{\text{Si}}$, $J_w \approx J_w^{\text{Ge}} + J_w^{\text{Si}}$. Величины J_S^{Ge} , J_S^{Si} , J_w^{Ge} , J_w^{Si} являются интегральными поглощениями моды растяжения и моды качания, соответственно.

Силы осциллятора $Q = 0,51$ (для $x = 0$) и $Q = 0,13$ (для $x = 1$). Максимальное значение $P = 4,16$ для $x = 0,40$.

Табл. 1 показывает характеристические параметры аморфных пленок a -Si_{0,60}Ge_{0,40}:H. На рис. 1 показано распределение водорода по толщине пленки d , полученных разными методами, а именно, 1 – методом протонов отдачи, 2 – методом исследования ИК-спектра поглощения. Видно, что распределение водорода достаточно равномерное.

Таблица 1

Характеристические параметры аморфных пленок a -Si_{0,60}Ge_{0,40}:H

№ пленки	P_{H_2} , мТорр	E_0 , эВ	P	C_{H} , ат. %	$N_{\text{Si-H}}$, 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	$6,2 \times 10^{21}$	$2,2 \times 10^{21}$	$3,1 \times 10^{20}$	$7,2 \times 10^1$	$6,3 \times 10^1$	$6,0 \times 10^2$	0,13
2	1,2	1,36	2,29	5,1	$9,4 \times 10^{21}$	$2,7 \times 10^{21}$	$4,0 \times 10^{21}$	$8,6 \times 10^1$	$7,5 \times 10^1$	$5,2 \times 10^2$	0,18
3	1,8	1,41	2,59	8,7	$1,3 \times 10^{22}$	$3,3 \times 10^{21}$	$5,1 \times 10^{21}$	$9,4 \times 10^1$	$8,3 \times 10^1$	$4,0 \times 10^2$	0,26
4	2,4	1,44	3,38	14,7	$2,1 \times 10^{22}$	$4,1 \times 10^{21}$	$6,2 \times 10^{21}$	$1,0 \times 10^2$	$9,0 \times 10^1$	$3,0 \times 10^2$	0,38
5	3,0	1,52	4,16	23,7	$2,9 \times 10^{22}$	$4,6 \times 10^{21}$	$9,7 \times 10^{21}$	$1,1 \times 10^2$	$1,0 \times 10^2$	$2,7 \times 10^2$	0,51

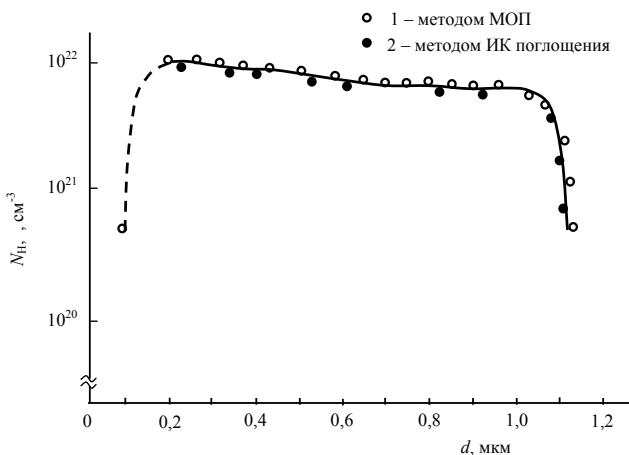


Рис. 1. Распределение концентрации водорода по толщине пленки d : 1 – методом протонов отдачи, 2 – методом ИК-спектра поглощения.

Отметим, что величины N_H , определенные методом МОП и ИК-спектроскопии совпадают с точностью до 2–3 ат. %.

На рис. 2 показано 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, коррелирует с концентрацией водорода, вычисленной с использованием интегрированной силы J_w при частоте моды качания 600 см^{-1} (рис. 2). Найдено, что после эффузии при термообработке ($350\div 700\text{ }^\circ\text{C}$) относительная концентрация водорода составляет $C_H = 1,3\div 23,7$ ат. %.

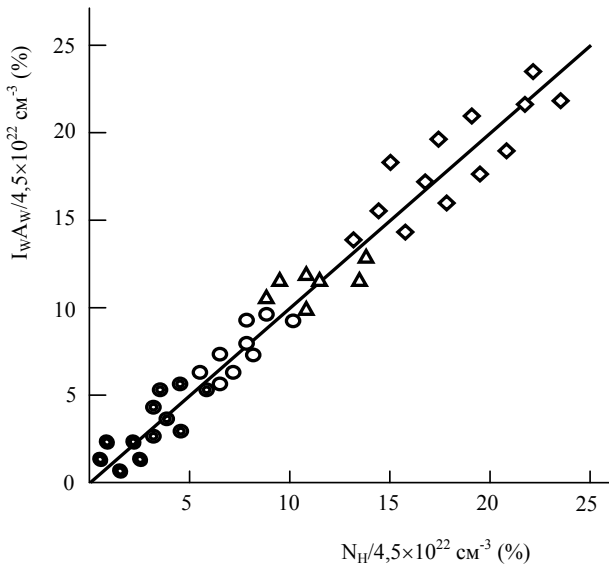


Рис. 2. Корреляционные зависимости концентраций водорода, определенные методом эффузии для пленок $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$.
 ● – пленки, полученные при давлении водорода $P_{H_2} = 0,6\text{ мТорр}$.
 ● – пленки, полученные при давлении водорода $P_{H_2} = 1,2\text{ мТорр}$.
 ○ – пленки, полученные при давлении водорода $P_{H_2} = 1,8\text{ мТорр}$.
 △ – пленки, полученные при давлении водорода $P_{H_2} = 2,4\text{ мТорр}$.
 ◇ – пленки, полученные при давлении водорода $P_{H_2} = 3,0\text{ мТорр}$.

При этом установлено, что силы осциллятора Γ зависят от концентрации водорода C_H , причём они уменьшаются при эффузии водорода; с увеличением содержанием 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 увеличиваются (см. 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 пленках $a\text{-Si:H}$ после термообработки при $350\text{ }^\circ\text{C}$ начинает уменьшаться и при $700\text{ }^\circ\text{C}$ приближается практически к нулю [20]. Сдвиг полосы поглощения в твердом теле относительно собственной частоты данной моды колебаний в газе определяется из выражения работы [21]:

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

где e^* – эффективный заряд, m – приведенная масса диполя, R – радиус сферы объема, в котором находится диполь; ϵ – диэлектрическая проницаемость матрицы. Величина e^* – определяется из соотношения [15]:

$$A = \frac{c\pi m}{2\pi^2} \times \frac{\omega_0}{e^{*2}}, \quad (9)$$

тогда $\Delta\omega = 20\text{ см}^{-1}$, причем ω и ω_0 – частоты колебаний атомов водорода в пленках соответственно. Полученное теоретическое значение совпадают с экспериментальными данными.

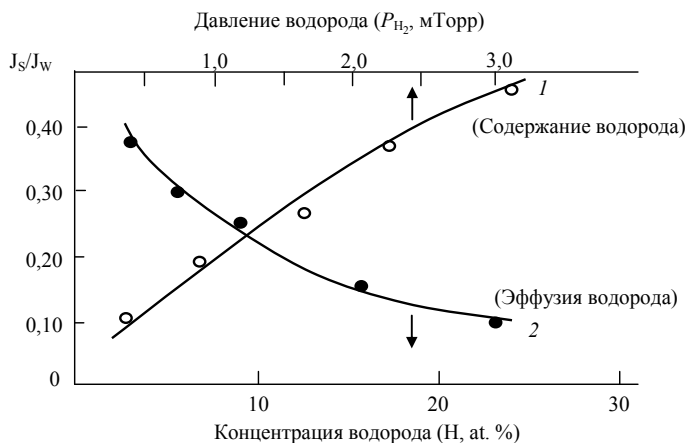


Рис. 3. Зависимость парциального давления водорода P_{H_2} (кривая 1) и концентрации водорода C_H (кривая 2) от силы осциллятора Γ в аморфных пленках твердого раствора $a\text{-Si}_{0,60}\text{Ge}_{0,40}\text{:H}$.

Оптические свойства пленок

Зависимость $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ 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 $\alpha = 5 \times 10^4 \div 10^5 \text{ см}^{-1}$. E_0 – оптическая ширина запрещенной зоны для каждой пленки. B – коэффициент пропорциональности. Значение B определяется экстраполяцией зависимости $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}}$ от $h\nu$ для каждого образца. Квадратичная зависимость (10) получены теоретически для соответствующей модели [14], описывающей плотности состояний щели подвижности.

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

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

Спектры электронного парамагнитного резонанса (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 ($\lambda = 3,2 \text{ см}$). 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 результат в промежуточном интервале стремится принять вид единственной линии. Поэтому наблюдаемые спектры слева и справа можно описать суперпозицией этих двух сигналов: с фактором $g = 2,018\text{--}2,022$ и шириной линии 73–86 Гс и с $g = 2,004\text{--}2,006$ 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 в зависимости от x снижается соответственно от 2,005 и 2,018 до 2,003, т. е. от значения для свободных связей кремния и германия до соответствующего значения для углерода. Другими словами, в системах Si-Ge значения g для свободных связей кремния или германия уменьшаются [10, 21].

На рис. 4 показано характерные формы линии ЭПР в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0,20$). Здесь g -фактор определялся путем двойного интегрирования дифференциальных кривых. Приведение к общей шкале проводили с использованием эталона MgO:Mn^{2+} .

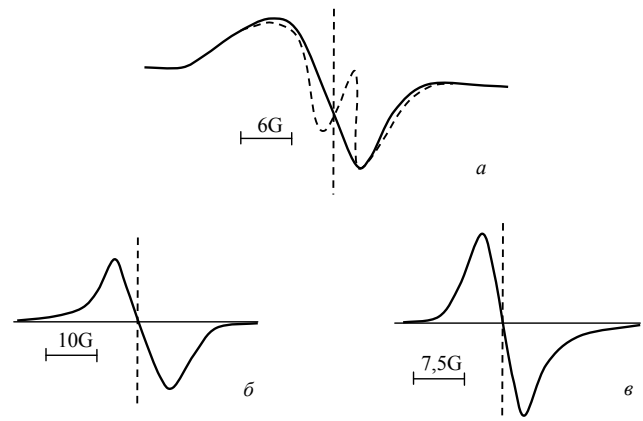


Рис. 4. Характерные формы линий ЭПР, снятых при температуре 80 К: а) – $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, где $x = 0,4$ и $\text{H} = 21 \text{ ат. \%}$, $g = 2,006$; б) – $a\text{-Si:H}$ до отжига $g = 2,005$, после отжига при 550 °С $g = 2,003$; в) – $a\text{-Ge:H}$ до отжига $g = 2,018$, после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

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, а именно, высокотемпературной (выше $T \geq 200 \text{ К}$) и низкотемпературной (ниже $T \leq 200 \text{ К}$):

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_1 + \sigma_2 = \\ &= \sigma_{01} \exp(-\Delta E / kT) + \sigma_{02} \exp(-\Delta E / kT), \end{aligned} \quad (11)$$

для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, ΔE – (при $x = 0 \div 1$) 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 $500 \text{ К} \geq T \geq 200 \text{ К}$) радиус локализации составляет $\alpha^{-1} = 7 \div 10 \text{ \AA}$, плотность состояний $N(E_F) = 10^{16} \div 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{эВ}^{-1}$. Энергия прыжка $E = 0,012 \div 0,091 \text{ эВ}$, длина прыжка $R = 70 \div 110 \text{ \AA}$.

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 $\sigma_{01} = 10^{-3} \div 5 \times 10^1 \text{ Ом/см}$ и $\sigma_{02} = 10^{-7} \div 10^{-4} \text{ Ом/см}$. При добавлении в пленки $a\text{-Si:H}$ 40 ат. % Ge подвижность электронов и дырок, ширина запрещенной зоны, фотопроводимость, рекомбинационное время жизни и энергии активации электропроводности сильно уменьшаются (см. рис. 6).

В области слабого поглощения $A = 1$ и $\gamma = 0,4 \div 0,9$. Полученные результаты доказывают, что параметр γ зависит от концентрации атомов Ge, а не от других параметров в пленках $a\text{-Si:H}$ (см. рис. 6), например, от температуры подложки и толщины пленок.

На рис. 7 представлены данные о зависимости от x обобщенного параметра фотопроводимости $\nu\mu_D\tau$, фотопроводимости σ_{ph} , дрейфовой подвиж-

ности дырок и электронов для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0 \div 1$).

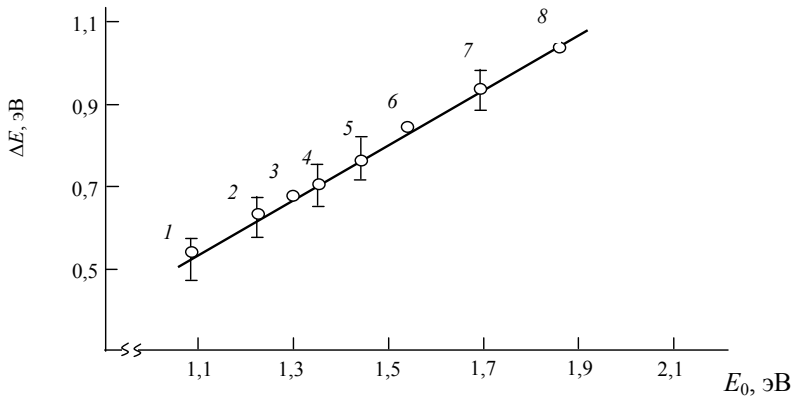


Рис. 5. Зависимость ширины запрещенной зоны от энергии активации фотопроводимости для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$. Кривые: 1 - $x = 1$; 2 - $x = 0,75$; 3 - $x = 0,60$; 4 - $x = 0,50$; 5 - $x = 0,40$; 6 - $x = 0,30$; 7 - $x = 0,2$; 8 - $x = 0$.

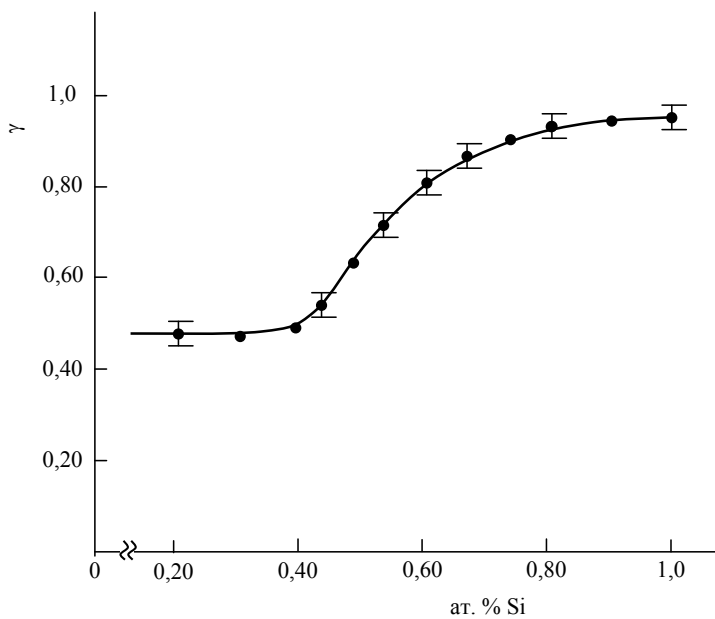


Рис. 6. Зависимость параметра фотопроводимости γ от концентрации кремния для $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0 \div 1$). Обозначения такие же, как и на рис. 5.

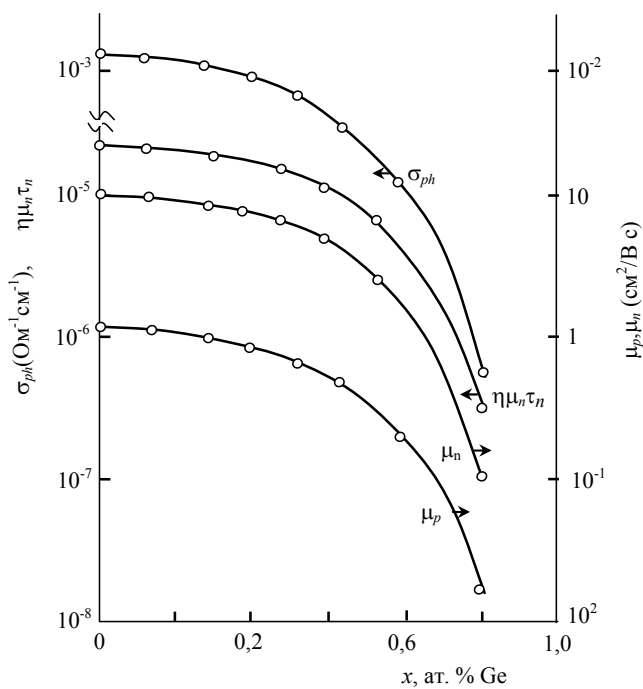


Рис. 7. Зависимость параметра фотопроводимости $\nu\mu_D\tau$, σ_{ph} , дрейфовой подвижности для дырок (μ_p) и электронов (μ_n) от ат. % Ge для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ (где $x = 0 \div 1$). Условия осаждения указаны на рис. 5.

Создание солнечных элементов

Результаты проведённых исследований показывают, что пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x \geq 0,20$) можно использовать как достаточно качественный материал в полупроводниковой электронике [12]. Для этих целей нами разработан 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 $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$.

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. Напряжения 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, конечно, 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. Толщина слоев $a\text{-Si:H}$ p - и n -типов составляла ~300 и 400 Å соответственно.

Для легирования пленок количество B_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 ~500 Å.

Для верхних контактов были использованы Ni/Ag , а для нижних – подложки из нержавеющей стали.

Элементы освещали источником солнечного света при выполнении условия АМ-1 (100 мВт/см²). Ток короткого замыкания для трехслойных элементов был 8,5 мА/см², напряжение холостого хода ~2,25 В, коэффициент заполнения ~0,50 и КПД ~9,5 %.

Характеристики солнечных элементов представлены на рис. 8. КПД для однослойного элемента и двухслойного элемента составляет 7 % и 8,9 % соответственно. Эффективность сбора носителей (см. рис. 9) при различных длинах волн определяется по формуле:

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

где $J_{\Phi}(\lambda)$ – плотность фототока (10 мА/см²), $N(\lambda)$ – число фотонов, падающих на единицу поверхности в секунду, e – заряд свободных носителей.

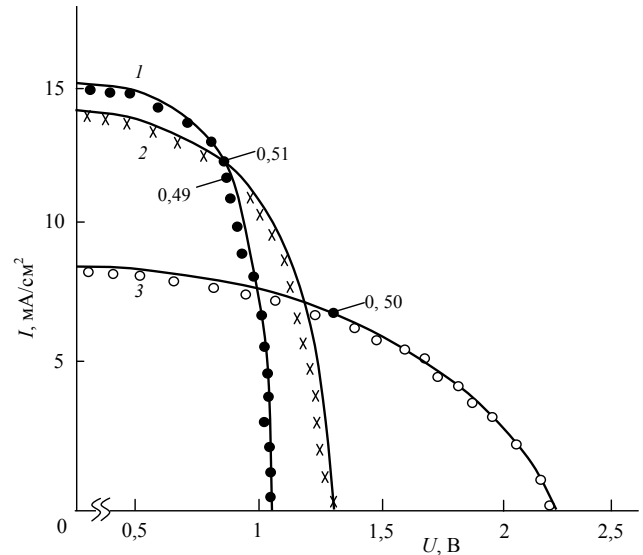


Рис. 8. Характеристики солнечного элемента при интенсивности освещения 100 мВт/см² для однослойной (кривая 1), двухслойной (кривая 2) и трехслойной $p\text{-}i\text{-}n$ -структуры (кривая 3).

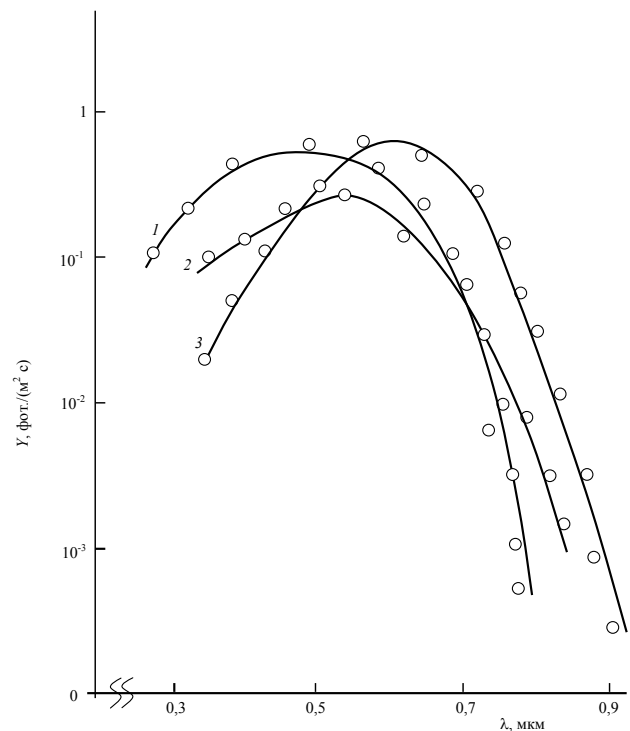


Рис. 9. Зависимость коэффициента эффективности сбора носителей заряда Y от длины волн света для солнечных элементов с $p\text{-}i\text{-}n$ -структурой: 1 – однослойный; 2 – двухслойный; 3 – трехслойный.

Обсуждение характеристик солнечных элементов

Для элементов с приведенными структурами рассчитывается ток короткого замыкания в пред-

$$I_{Sc3} = q \int_0^{1,24/E_{03}} (1-R) N_{ph} \exp(-3\alpha_n W_n - 2\alpha_n W_n - 2\alpha_p W_p - \alpha_1 W_1 - \alpha_2 W_2) [1 - \exp(-\alpha_3 W_3)] d\lambda. \quad (13)$$

Здесь W_i , W_n , W_p – распределение поля внутри i -, n -, p -слоя соответственно, N_{ph} – число фотонов, падающих на поверхность элементов, R – коэффициент отражения пленки, α – коэффициент поглощения для каждого слоя элементов.

Напряжение холостого хода для каскадных элементов с двумя и тремя переходами представляется в виде:

$$V_{oc}(II) = 0,5(E_{01} + E_{02}), \quad (14)$$

$$V_{oc}(III) = 0,5(E_{01} + E_{02} + E_{03}). \quad (15)$$

Коэффициент заполнения для всех элементов задается величиной 0,5. Ток короткого замыкания каскадного элемента с двумя переходами $I_{sc}(II)$ задается меньшей из величин I_{sc1} или I_{sc2} .

Ток короткого замыкания каскадного элемента с тремя переходами определяется наименьшей величиной из I_{sc1} , I_{sc2} или I_{sc3} .

КПД или квантовая эффективность η многопереходных каскадных элементов дается выражением:

$$\eta(i) = 0,5 \times 0,5 \left(\sum_i E_{0i} \right) \frac{I_{sc}(i)}{P_{in}}, \quad (16)$$

где $i = 2$ или 3 – показывает число слоев, P_{in} – интенсивность падающего света на поверхность элементов, её значение составляет 100 мВ/см^2 , E_{01} , E_{02} , E_{03} – соответственно ширина запрещенной зоны для каждого i -того слоя.

Чтобы повысить η для конкретного солнечного элемента, требуется нарастить число слоев, уменьшать площадь элементов, уменьшать сопротивление металлических контактов и др.

Измерения спектральной чувствительности обычно производятся при постоянной подсветке белым светом, интенсивность которого соответствует нормальным условиям работы АМ-1 ($\sim 100 \text{ МВт/см}^2$). На практике одновременно на элемент падают различные модулированные калибровочные монохроматические излучения. Фототок и его зависимость от длины волны конкретного монохромати-

положении полного истощения всех i -слоев, причём при условии отсутствия прямого смещения. Таким образом, ток короткого замыкания для первого, второго и третьего элементов дается следующими выражениями:

ческого излучения измеряются в закороченной цепи с помощью синхронизированного усилителя.

Для определения эффективности собирания важно знание электрического поля, которое передается в элементе. Было замечено, что в устройстве максимальная эффективность собирания смещается от красной области к синей области спектра.

Заключение

В работе получены тонкие пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$) методом плазмохимического осаждения (ПХО) с использованием газовых смесей $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$; $\text{H}_2 + \text{GeH}_4$ в различных пропорциях. Определено, что наиболее высокое значение коэффициента отражения R (до 0,8) наблюдается для пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных методом ПХО при температуре $T = 300^\circ\text{C}$ с мощностью разряда $W = 100 \text{ Вт}$.

Из приведенных данных по соотношению $Q = \frac{I_S}{I_W}$ была оценена сила осциллятора в пленке $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, где $I_S = I_S^{\text{Ge}} + I_S^{\text{Si}}$; $I_W = I_W^{\text{Ge}} + I_W^{\text{Si}}$. Силы осциллятора $Q = 0,51$ (для $x = 0$) и $Q = 0,13$ (для $x = 1$).

На основе пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ изготовлены солнечные элементы и созданы однослойные, двухслойные и трехслойные структуры, а также измерены их характеристики. Найдено, что для однослойных, двухслойных и трехслойных структур (при площади элемента $1,3 \text{ см}^2$) коэффициент полезного действия (КПД СЭ) 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 $0,3 \div 1,1 \text{ мкм}$ в течение 120 часов деградации структуры и характеристик не наблюдались.

Продемонстрировано, что структуры солнечных элементов на основе $a\text{-Si}_{0,88}\text{Ge}_{0,12}\text{:H}$ и $a\text{-Si:H}$ являются весьма эффективными, что стимулирует дальнейшие работы по улучшению качества этих пленок и повышению их КПД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В. П., Гудовских А. С., Неведомский В. Н. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 238.
2. Голикова О. А., Казанин М. М., Кудоярова В. Х. // ФТП. 1998. Т. 32. С. 484.
3. Мездрагина М. М., Абрамов А. В., Масина Г. М. и др. // ФТП. 1998. Т. 32. № 5. С. 620.
4. Голикова О. А., Бабаходжаев У. С. // ФТП. 2002. Т. 36. С. 1259.
5. Голикова О. А., Кузнецов А. Н., Кудоярова В. Х., Казанин М. М. // ФТП. 1997. Т. 31. С. 816.
6. Физика гидрогенизированного аморфного кремния / под ред. Джоуна Пулоса Дж, Люковеки Дж. – М.: Мир, 1988.
7. Наджафов Б. А. Сб. трудов. Международной конф. (СПБ: Изд-во Политехн. Ун-та, 2006).
8. Colder H., Rizk R., Morales M., Marik P., Vicens J., VicKridge J. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. No. 2. P. 44.
9. King R. R., Zaw D. C., Edmoutson K. M., Fetzer C. M., Kinzey G. S., Yoon H., Sherif R. A., Kazam N. H. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. No. 18. P. 231.
10. Аморфные полупроводники и приборы на их основе / под ред. Й. Хамакавы. – М.: Металлургия, 1986.
11. Наджафов Б. А., Исаков Г. И., Фигаров В. Р. // Прикладная физика. 2004. № 4. С. 107.
12. Наджафов Б. А. // JSJAE Solar Energy. 2007. No. 11. P. 177.
13. Наджафов Б. А., Исаков Г. И. // ISIAEE Solar Energy. 2005. No. 4 (24). P. 79.
14. Брус В. В., Солован М. Н., Майструк Э. В. и др. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. Вып. 10. С. 1886.
15. Brodsky M. N., Cardona M., Cuomo J. J. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. No. 8. P. 3556.
16. Наджафов Б. А., Исаков Г. И. // ЖПС. 2005. Т. 72. № 3. С. 371.
17. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах / под ред. Б. Т. Коломийца. – М.: Мир, 1982.
18. Наджафов Б. А. // ФТП. 2000. Т. 34. Вып. 11. С. 1383.
19. Rudder R. A., Cook J. W., Lucovsky G. // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. No. 8. P. 887.
20. Najafov B. A., Fiqarov V. R. // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. Vol. 35. P. 4361.
21. Наджафов Б. А., Исаков Г. И. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 4 (24). С. 74.

PACS: 85.60.-q

Optoelectronic properties of thin films $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$) for solar cells

B. A. Najafov¹ and X. S. Abdullayev²

¹ Institute of Radiation Problems of ANAS
9 B. Vakhbazade str., Baku, AZ1143, Azerbaijan Republic
E-mail: bnajafov@inbox.ru

² Baku State University
23 Z. Khalilov str., Baku, AZ 1143, Azerbaijan Republic

Received February 26, 2018

Cosideration is given to the $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$) thin films which were obtained by the method $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ using gas mixtures $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$; $\text{H}_2 + \text{GeH}_4$ in various proportions. It is determined that the highest value of R (up to 0.8) is observed for $a\text{-Si:H}$ films deposited by the PCO method at a temperature of $T = 300^\circ\text{C}$ with a discharge power of $W = 100\text{ W}$. From the given data on the ratio, the oscillator strength in the $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ film was estimated, wher the oscillator strengths are $Q = 0.51$ (for $x = 0$) and $Q = 0.13$ (for $x = 1$). Using the $a\text{-Si:H}$ and $a\text{-Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}\text{:H}$ films, solar cells were fabricated which have single-layer, two-layer and three-layer structures. Their characteristics have been measured. It was found that for single-layer, two-layer and three-layer structures (with an area of an element of 1.3 cm^2), the efficiency is 7 %; 8.9 %; 9.5 % respectively. For a three-layer element, the collection efficiency maximum shifts to the region of longer waves. It was obtained that, at illumination with light in the wavelength range of $0.3\text{--}1.1\ \mu\text{m}$ for 120 hours, degradation wasn't observed. It was shown that the structures of solar cells based on $a\text{-Si}_{0.88}\text{Ge}_{0.12}\text{:H}$ and $a\text{-Si:H}$ are effective. The further works to improve the quality of films and increase their efficiency are topical problems.

Keywords: solar cells, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$, PCO method, quantum efficiency, optoelectronic characteristics.

REFERENCES

1. V. P. Afanasev, A. S. Gudovsky, V. N. Nevedomsky, et al., *Semiconductors* **36**, 238 (2002).
2. O. A. Golikova, M. M. Kazanin, and V. Kh. Kudoyarova, *Semiconductors* **32**, 484 (1998).
3. M. M. Mezdragina, A. V. Abramov, G. M. Masina, et al., *Semiconductors* **32** (5), 620 (1998).
4. O. A. Golikova and U. S. Babakhodzhaev, *Semiconductors* **36**, 1259 (2002).
5. O. A. Golikova, A. N. Kuznetsov, V. Kh. Kudoyarova, and M. M. Kazanin, *Semiconductors* **31**, 816 (1997).
6. *Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon* (Mir, Moscow, 1988) [in Russian].
7. B. A. Najafov, in *Proc. Intern. Conf.* (SPb, Politekh., Univer. 2006).
8. H. Colder, R. Rizk, M. Morales, P. Marik, J. Vicens, and J. VicKridge, *J. Appl. Phys.* **98** (2), 44 (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** (18), 231 (2007).
10. *Amorphous Semiconductors and Devices on Their Foundation* (Moscow, Metallurg., 1986) [in Russian].
11. B. A. Najafov, G. I. Isakov, and V. R. Figarov, *Prikl. Fiz. No. 4*, 107 (2004).
12. B. A. Najafov, *JSJAE Solar Energy*, No. 11, 177 (2007).
13. B. A. Najafov and G. I. Isakov, *ISIAEE Solar Energy*, No. 4 (24), 79 (2005).
14. V. V. Brus, M. N. Solovan, E. V. Maystrai et al., *Solid State Physica* **56** (10), 1886 (2014).
15. M. N. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, *Phys. Rev. B* **16** (8), 3556 (1977).
16. B. A. Nadzhafov and G. I. Isakov, *ZhPS* **72** (3), 371 (2005).
17. N Mott and E. Devis, *Electronic Processes in Noncrystal Structures* (Mir, Moscow, 1982) [in Russian].
18. B. A. Nadzhafov, *Semiconductors* **34** (11), 1383 (2000).
19. R. A. Rudder, J. W. Cook, and G. Lucovsky, *Appl. Phys. Lett.* **45** (8), 887 (1984).
20. B. A. Najafov and V. R. Figarov, *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 4361 (2010).
21. B. A. Najafov and G. I. Isakov, *Alternativnaya Energetika i Ekologiya*, No. 4 (24), 74 (2005).