



УДК 538.975; 537.311.322; 681.382.473.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР p-Si/n-ZnO И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВОЛЬТАМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

А.Ю. Алексанян¹, В.А. Геворкян¹, М.А. Казарян²

¹Российско-Армянский (Славянский) государственный университет
Кафедра "Технологии материалов и структур электронной техники"
051, Ереван, Армения, ул. Овсеп Эмина 123,
Тел.: +374 77175737, e-mail: andojuve@mail.ru, vgev@rau.am

²Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Ленинский проспект, д. 53. E-mail: kazarmishik@yahoo.com

Заключение совета рецензентов 17.06.13 Заключение совета экспертов 19.06.13 Принято к публикации 24.06.13

Работа посвящена разработке методики формирования диодных гетероструктур p-Si/n-ZnO путем осаждения на монокристаллическую кремниевую подложку пленки ZnO, легированной алюминием. Для осаждения пленок ZnO применялись методы золь-геля и «спрей» пиролиза. Показано, что пленки ZnO, легированные алюминием, после термоотжига в вакууме приобретают металлическую проводимость с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{-3}$ Ом·см. Исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) гетероструктуры p-Si/n-ZnO для случая, когда слой ZnO (Al) формировался методом золь-геля, показали, что гетероструктура имеет диодную характеристику, а световая ВАХ характеризуется малыми значениями тока короткого замыкания ($I_{кз.}$) и напряжения холостого хода ($V_{х.х.}$). Световая ВАХ гетероструктуры p-Si/n-ZnO, полученная методом «спрей» пиролиза, в отличие от метода золь-геля, при естественном солнечном освещении характеризуется значительным увеличением фототока (до 20 мА/см² при AM 1,5) при увеличении обратного напряжения более 0,5 В.

Ключевые слова: гетеропереход Si/ZnO, «спрей» пиролиз, золь-гель, фотовольтаические солнечные элементы.

FABRICATION OF p-Si/n-ZnO DIODE HETEROSTRUCTURES AND INVESTIGATION OF THEIR CURRENT-VOLTAGE CHARACTERISTICS

A.Yu. Aleksanyan¹, V.A. Gevorkyan¹, M.A. Kazaryan²

¹Russian-Armenian (Slavonic) State University (RAU)
Department of Materials Technology and Structures of Electronic Technique
051, Yerevan, Hovsep Emin St. 123,
Tel.: (+374) 77 17 57 37, andojuve@mail.ru, vgev@rau.am

²P.N.Lebedev Physical Institute of Russian Academy of Sciences
53 Lenin Ave., Moscow, 119991, Russia. E-mail: kazarmishik@yahoo.com

Referred 17.06.13 Expertise 19.06.13 Accepted 24.06.13

This work is devoted to the development of sol-gel and spray pyrolysis processing for deposition of aluminum doped with ZnO film on crystalline silicon substrate and formation of p-Si/n-ZnO diode heterostructures, as well as to the investigation of their dark and light current-voltage (I-V) characteristics. It was shown that the resistivity of ZnO films after thermal annealing in vacuum decreases up to $\rho \sim 10^{-3}$ Ohm·cm close to metallic. The dark I-V measurements have shown that p-Si/n-ZnO heterostructure exhibits diode characteristic, when for deposition of ZnO film sol-gel technique was used. The light I-V curves demonstrated low values of short current and open circuit voltage. In opposite to sol-gel technique, the p-Si/n-ZnO diode heterostructures, prepared by spray pyrolysis technique, demonstrates a drastic increase of photocurrent (up to 20 mA/cm² at AM 1.5) with increase of reverse voltage more than 0,5 V.

Keywords: Si/ZnO heterojunction, spray pyrolysis, sol-gel, photovoltaic solar cells.



Владимир Арамович
Геворкян

Сведения об авторе: заведующий кафедрой «Технологии материалов и структур электронной техники» Института математики и высоких технологий РАН, научный руководитель совместной с институтом Радиофизики и электроники АН РА научно-учебной лаборатории «Полупроводниковая электроника», руководитель группы по технологии новых и возобновляемых источников энергии при созданном в РАН с 2010 г. Научно-исследовательском центре по критическим технологиям.

Область научных интересов: жидкостная и электро-жидкостная эпитаксия полупроводниковых соединений АЗВ5, термо-фотовольтаические преобразователи солнечной и тепловой энергии, фотоприемники среднего ИК диапазона на основе соединений АЗВ5, фотовольтаические солнечные элементы на основе полимерных и полупроводниковых гетероструктур.

Публикации: около 100 научных публикаций, включая 11 авторских свидетельств, 6 из которых были внедрены в мелкосерийное производство в НИИ «Пульсар», Институт полупроводников АН Литовской ССР (Вильнюс) и ФТИ им. А.Ф. Иоффе (Санкт-Петербург).

Введение

Гетеропереходные солнечные элементы на основе монокристаллических кремниевых подложек и прозрачного токопроводящего оксидного (ПТО) слоя привлекают интерес многих исследователей, так как могут обеспечить широкую область спектральной чувствительности: от ультрафиолетового спектра до инфракрасного и, соответственно, обеспечить и большие значения КПД преобразования солнечной энергии. Не менее важным, с точки зрения себестоимости, является относительная простота и низкие температуры технологического процесса получения таких гетероструктур. Значительный интерес для создания солнечных элементов представляют ПТО пленки оксида цинка (ZnO).

ZnO является прямозонным полупроводником с широкой запрещенной зоной $E_g=3,3$ эВ и проявляет n-тип проводимости даже без легирования. Его проводимость может быть доведена до металлической путем легирования Al или Ga.

Для получения пленок оксида цинка используются различные физические и химические методы [1-8]: электронно-лучевая эпитаксия, термическое испарение, лазерное испарение, «спрей» пиролиз, электрохимическое осаждение и золь-гель метод.

Несмотря на большие теоретически ожидаемые значения КПД (до 30%), экспериментально полученные гетероструктуры Si/ZnO имеют низкую эффективность преобразования, что, отчасти, обусловлено недостаточной изученностью данной системы, в частности, характера и концентрации дефектов, возникающих на гетерогранице и ответственных за рекомбинационные потери фотогенерированных носителей заряда [9].

Целью данной работы являлась разработка методики формирования диодных гетероструктур p-Si/n-ZnO путем осаждения на монокристаллические кремниевые подложки пленок ZnO методом золь-геля и «спрей» пиролиза и исследование их темновых и световых вольтамперных характеристик.

Методика эксперимента

В данной работе для формирования гетероперехода p-Si/n-ZnO использовались два метода получения пленок ZnO: модифицированный метод золь-геля и метод «спрей» пиролиза.

Получение гетероструктур p-Si/n-ZnO методом золь-геля. Золь для получения пленок ZnO приготавливался по следующей методике. Дигидрат ацетата цинка $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$ при комнатной температуре растворялся в растворе 2-метоксиэтанола $CH_3OCH_2CH_2OH$, в который был добавлен комплекс-образующий химреактив моноэтаноламин $NH_2CH_2CH_2OH$. Молярное отношение моноэтаноламина к $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2HO$ равнялось единице, а концентрация $Zn(OOCCH_3)_2 \cdot 2HO$ составляла 0,5-1,0 моль/л. Приготовленный раствор перемешивался при температуре 40°C до формирования прозрачного гомогенного раствора. Для получения пленок ZnO n-типа проводимости в качестве легирующего реактива использовался хлорид алюминия $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,5 ат. Al). Полученный выше описанным методом золь выдерживался при комнатной температуре 60°C в течение 48 часов для формирования геля. Перед применением раствор золь-геля фильтровался с помощью «Schott» фильтра №16.

Диодная гетероструктура p-Si/n-ZnO формировалась путем нанесения золь-геля на кремниевую подложку методом центрифугирования. Скорость вращения центрифуги составляла 5000 об/мин. После нанесения каждого слоя золь-геля, образованная на подложке пленка сначала сушилась при температуре 60°C в течение 10 минут, а затем подвергалась термообработке на воздухе при температуре 300°C в течение 5 мин. Этот цикл повторялся несколько раз до получения пленки заданной толщины. Толщина пленки, получаемая за один цикл, измерялась с помощью профилометра и составляла около 30 нм. Далее на воздухе проводился отжиг пленки при температуре 500°C в течение 25 минут для полного удаления органических соединений и формирования кристаллической структуры пленки ZnO.

Получение гетероструктур p-Si/n-ZnO методом «спрей» пиролиза. Раствор для получения пленок ZnO методом «спрей» пиролиза приготавливался путем растворения 0,1М дигидрата ацетата цинка в смеси ацетона и деионизованной воды в объемном соотношении 1:9 мл. В качестве легатуры использовался прекурсор нитрата алюминия ($AlNO_3 \cdot 9H_2O$). Атомный процент легатуры в растворе составлял Al:Zn=0,15%. Данный раствор наносился на нагретую кремниевую подложку путем ультразвукового (УЗ) распыления.

На рис. 1а и 1б схематически изображены установка и процесс формирования пленок ZnO методом УЗ «спрей» пиролиза. Сначала в УЗ ванну заливается раствор золь-гель. После нагрева подложки до заданной температуры с помощью УЗ, над поверхностью раствора формировалось облако из микрочастиц золь-геля, которое достигало поверхности подложки. В результате соприкосновения микрочастицы золь-геля с нагретой подложкой происходило формирование наноструктурированной пленки ZnO на кремниевой подложке. Частота УЗ колебаний составляла 40 кГц, что позволяло получать микрокапельки раствора размером от 1 до 10 мкм. Температура подложек варьировалась в диапазоне от 200°C до 400°C. Для обеспечения высокой проводимости после нанесения пленок ZnO методом «спрей» пиролиза наносились еще дополнительно три, легированных алюминием, слоя ZnO вышеописанным методом золь-геля.

В обоих методах получения гетероструктур p-Si/n-ZnO в качестве подложек использовался монокристаллический кремний p-типа с удельной проводимостью (3-10) Ом·см и ориентацией (100) фирмы «Si-Mat». Подложка кремния имела квадратную форму с площадью 1 см². Перед нанесением пленки ZnO, подложка кремния травилась в концентрированной HF в течение 1 минуты для удаления естественного оксидного слоя SiO₂, а затем тщательно промывалась дистиллированной водой.

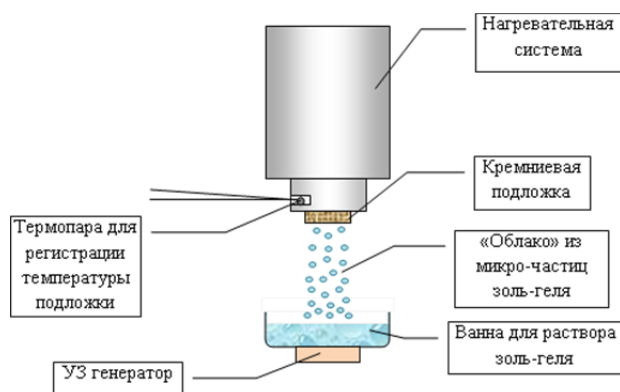


Рис. 1а. Схематический вид установки и процесса формирования пленок ZnO методом УЗ «спрей» пиролиза
Fig. 1a. Schematic view of facility and process of ZnO film formation by method of ultrasonic spray pyrolysis

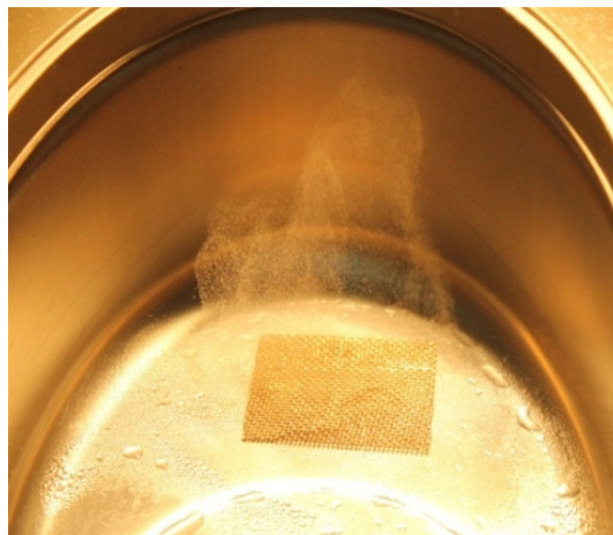


Рис 1б. Фотоизображение «облака» из микро-частиц раствора золь-геля в УЗ ванне
Fig. 1b. Photo of sol-gel micro-particles cloud in ultrasonic bath

После формирования гетероструктуры p-Si/n-ZnO, на обратной стороне кремниевой подложки создавался нижний контакт путем термического напыления Al на подложку, нагретую до температуры 200°C. Затем для получения p⁺ слоя и формирования омического контакта проводился процесс диффузии алюминия в кремниевую подложку при температуре 450°C в течение 30 минут. Одновременно с процессом диффузии происходил отжиг пленки ZnO в вакууме 1,5·10⁻⁵ мм. рт. ст. Нами было установлено, что отжиг в вакууме приводит к увеличению проводимости пленки ZnO, легированной алюминием, почти на один порядок. Наличие p⁺ слоя обеспечивало формирование омического контакта и одновременно возникновение барьера для генерированных светом неосновных носителей заряда (электронов).

Верхний контакт к пленке ZnO создавался методом вакуумного термического напыления алюминия через маску. Напыление проводилось при температуре подложки 200°C. Схематический вид гетероструктуры с контактными площадками показан на рис. 2.

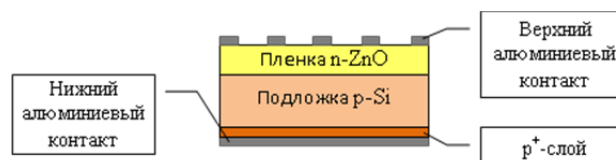


Рис. 2. Схематический вид гетероструктуры p-Si/n-ZnO
Fig. 2. Schematic view of p-Si/n-ZnO heterostructure

Измерение вольтамперных характеристик проводилось при комнатной температуре стандартным методом с использованием стабилизированного источника напряжения, цифрового миллиамперметра и вольтметра.

Исследование вольтамперных характеристик гетероструктур p-Si/n-ZnO

На рис. 3 приведена зонная диаграмма гетероперехода p-Si/n-ZnO для случая, когда слой ZnO характеризуется проводимостью, близкой к металлической. Как было отмечено выше, результаты измерений проводимости четырехзондовым методом показали, что пленки ZnO, легированные алюминием, после отжига в вакууме приобретают металлическую проводимость с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^{-3}$ Ом·см.

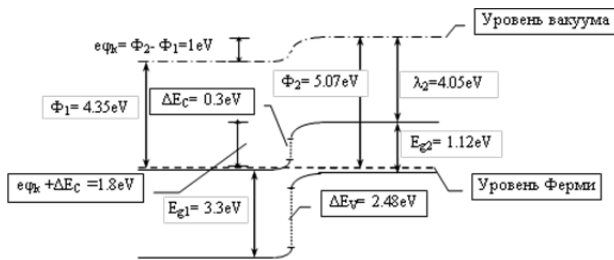


Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма гетероструктуры p-Si/n-ZnO

Fig. 3. Energy band diagram of p-Si/n-ZnO heterostructure

Отличительной особенностью данной гетероструктуры от кремниевых солнечных элементов является наличие широкозонной n-области, сформированной пленкой n⁺-ZnO. Как известно, солнечные элементы на основе гетеропереходов с широкозонным верхним слоем, по сравнению с обычными кремниевыми солнечными элементами, могут обеспечить более высокие значения эффективности за счет увеличения спектрального отклика в сторону коротковолновых фотонов. Теоретически предельное значение КПД таких солнечных элементов для «идеальных» гетеропереходов с широкозонной областью ~3 эВ в условиях AM 1,5 составляет более 30%.

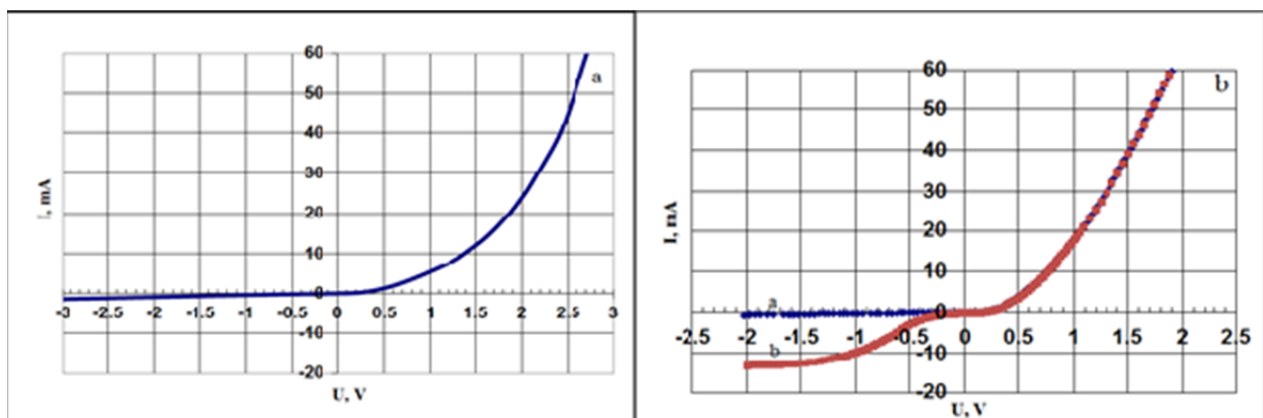


Рис. 4. Световая и темновая ВАХ. 4а – ВАХ гетероструктуры, полученной методом золь-геля, 4б – ВАХ гетероструктуры, полученной методом «спрей» пиролиза

Fig. 4. Dark and light current-voltage characteristics. 4a – current-voltage characteristic of heterostructure fabricated using sol-gel technique, 4b – current-voltage characteristic of heterostructure fabricated using spray pyrolysis technique

На рис. 4а приведена ВАХ гетероструктуры p-Si/n-ZnO для случая, когда слой ZnO(Al) формировался методом золь-геля. Как видно из рисунка, данная гетероструктура имеет диодную характеристику, которая описывается формулой $I = I_S(\exp(eV/kT) - 1)$. Однако, как показали исследования световых ВАХ, данная структура характеризуется малыми значениями тока короткого замыкания ($I_{к.з.}$) и напряжения холостого хода ($V_{х.х.}$).

На рис. 4б приведена типичная темновая и световая ВАХ гетероструктуры p-Si/n-ZnO, полученная методом «спрей» пиролиза. Темновая ВАХ, как и в случае гетероструктуры p-Si/n-ZnO, полученной методом золь-геля, имеет вид диодной ВАХ. Световая ВАХ характеризуется существенным увеличением обратного фототока (до 20 мА/см² при AM 1,5) при увеличении обратного напряжения от 0,5 В до 1,5 В. Такое поведение обратной ветви ВАХ, по-видимому, обусловлено формированием в процессе осаждения и пиролиза раствора ZnO(Al) тонкого диэлектрического слоя SiO₂. При малых значениях обратного напряжения (до 0,5 В) этот слой, как барьер, препятствует разделению генерированных светом фотоносителей, которые рекомбинируют на границе гетероперехода через рекомбинационные уровни, обусловленные дислокациями несоответствия, и не дают вклад в фототок. Увеличение обратного напряжения, по-видимому, приводит к уменьшению высоты барьера и возникновению надбарьерного тока через диэлектрический слой SiO₂. В результате, фотоносители, прошедшие через барьерный слой SiO₂, оказываются удаленными от гетерограницы, что резко снижает их рекомбинацию через рекомбинационные центры гетерограницы. Полученные результаты показывают, что выбором толщины слоя SiO₂ можно оптимизировать фотовольтаические характеристики данной гетероструктуры.

Заключение

Разработан химический состав и соотношение химических реагентов для получения золь-гель методом пленок n-ZnO, легированных Al. Разработан химический состав раствора для получения легированных Al пленок ZnO методом «спрей» пиролиза. Показано, что гетероструктуры p-Si/n-ZnO, полученные с применением разработанных методик осаждения пленок ZnO, имеют диодную ВАХ. Световая ВАХ этих гетероструктур сильно зависит от технологии нанесения слоя ZnO.

Список литературы

1. Goyal D., Solanaki P., Marathe B., Takwale M., Bhide V. Deposition of Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films by Spray Pyrolysis // *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, 361 (1992).
2. Lee C.J., Lee T.J., Lyu S.C., Zhang Y., Ruh H., Lee H.J. Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices // *Appl. Phys. Lett.* 76(3), 259-261 (2000).
3. Hoffman R.L., Norris B.J., and Wager J.F. ZnO-based transparent thin-film transistors // *Appl. Phys. Lett.* 82, 733 (2003).

4. Valentini L., Losacco A. Preparation of transparent conducting zinc oxide films by reactive sputtering // *Solar Energy Mater.* 16, 91 (1987).

5. Kuroyanagi A. Properties of aluminum-doped ZnO thin films grown by electron beam evaporation // *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, 219 (1989).

6. Sankur H., Cheung J.T. Highly Oriented ZnO Films Grown by Laser Evaporation // *Vac. Sci. Technol. A1*, 1806 (1983).

7. Pradhan D., Su Z., Sindhwani S., Honek J.F., and Leung K.T. Electrochemical Growth of ZnO Nanobelt-Like Structures at 0°C: Synthesis, Characterization, and in-Situ Glucose Oxidase Embedment // *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 18149-18156.

8. Elias P. Ferreira-Neto, Flavio L. S. de Carvalho, Sajjad Ullah, Vinicius C. Zoldan, Andre' A. Pasa, Adriano Lopes de Souza, Liliane C. Battirolo, Petra Rudolf, Sara Aldabe Bilmes, Ubirajara P. Rodrigues-Filho Surface structure and reactivity study of phosphotungstic acidnitrogenated Ormosils // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* (2013) 66:363-371.

9. Baik D.G., Cho S.M. Application of sol-gel derived films for ZnO/n-Si junction solar cells // *Thin Solid Films* 354, 227 (1999).