Институт физики полупроводников НАН Украины

ПРЕПРИНТ

Фотоэлектрические свойства структур на основе нанокристаллического кремния

Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников



Киев 1999

© Институт физики полупроводников НАН Украины

Фотоэлектрические свойства структур на основе нанокристаллического кремния

Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников

Содержание

Часть 1. Фотоэлектрические свойства пористого кремния. Обзор	3
Часть 2. Оригинальные статьи	33
1. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии, полученном	
химическим травлением	33
2. Структуры на основе нанокомпозитных пленок кремния (Si HK),	
полученных лазерным испарением	44
2.1. Токопрохождение в структурах ITO/Si HK/Al	44
2.2. Фотодиодные свойства структур на основе	
гетеропереходов Si HK/c-Si	52

Часть 1. Фотоэлектрические свойства пористого кремния.

Обзор

Аннотация

В обзоре представлено состояние исследований фотопроводимости (ФП) пористого кремния (ПК), фотодиодных и фотовольтаических свойств структур металл/ПК/монокристаллический кремний (c-Si)/металл. Рассмотрены вопросы формирования фоточувствительных структур на основе слоев ПК. Проанализированы результаты исследований, способствующие выяснению процессов поглощения излучения, транспорта носителей заряда, их захвата на ловушки в ПК, установлению его энергетических схем. Показана возможность создания высокочувствительных быстродействующих фотодиодных структур на основе гетероперехода ПК/с-Si. Рассмотрены его свойства и зонные энергетические диаграммы. Обсуждены преимущества и недостатки ПК для применения в фотовольтаических структурах. Обсуждаются направления дальнейших разработок фоточувствительных структур на основе ПК и других Si нанокомпозитов, а также использование результатов рассмотреных исследований для понимания природы интересных люминесцентных свойств этих материалов.

1. Введение

Пористый кремний (ПК) продолжает привлекать внимание исследователей в связи с попытками создания светоизлучающих структур на кремнии, с целью интеграции элементов опто- и микроэлектроники на базе кремниевой технологии. Анализ фотоэлектрических (фэ) свойств ПК и структур на его основе предпринят, во-первых, в связи с тем, что фэ явления служат действенным средством изучения электронных процессов: поглощения, излучения, транспорта носителей заряда, их захвата на уровни прилипания и рекомбинации, а также установления энергетических схем многослойных структур. Во-вторых, наряду с применением ПК для электролюминесцентных (эл) излучателей представляет интерес и использование его для фотоприемников.

В обзорах по ПК фэ явлениям не уделено должного внимания, а вместе с тем за последние пять лет накоплен уже опыт по получению фоточувствительных (фч) структур на основе ПК, по изучению его

фотопроводимости (ФП), по разработкам фотодиодных (фд) структур, по исследованию их фотовольтаических свойств и др. (см. табл. 1, 2 и [1 – 28]).

Таблица 1.

Источник	Исходный с-Si		c-Si	Анодизация		
	Тип	Плоскость	ρ, Ом·см	Раствор	ј, мА/см ²	t, мин
[1-3]	р	(100)	10	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=1:1:2	10 - 20	20-60
[4, 5]	р	(111)	11	$HF:C_2H_5OH=1:1$	25	10
[6]	р		0.2	$HF:C_2H_5OH=1:1$	10	3и1
[7]	р	(100)	1.5 - 2.5	$HF:C_2H_5OH=1:3$	5	5
[8]	р	(100)	5-10	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=6:2:5	23	10–100
[9]	р	(100)	10	$HF:C_2H_5OH=1:1$	50	4
[10]	n	(100)	2	$HF:C_2H_5OH=1:1$	20	12
[11]	р		4.5	$HF:C_2H_5OH=1:1$	5-20	10 - 60
[12]	p, n		1, 10	20% HF	25	1 – 10
[13]	р	(100)	7-10	$HF:H_2O:C_2H_5OH=2:1:2$	40	30
	n ⁺ /p	(100)	0.01-0.02		50	10
[14]	р	(111)	10	$HF:C_2H_5OH=3:5$	13	1.5 – 15
[15, 16]	р	(100)	2			
[17, 18]	р		25	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=2:1:2	20	до 2час
[28]	р	(100)	10	50% HF		
[19]	р	(100)	15	20% HF	20	10
[20]	n		300	$HF:C_2H_5OH=1:1$	10	3
[23 – 25]	р	(100)	10	HF:H ₂ O:C ₂ H ₅ OH=1:1:1	30	5
[27]	p, n		0.002 - 10	15% HF	10	3

Формирование слоев ПК для фоточувствительных структур

Таблица 2

Источник	Te	естовая структура	Предмет
	$\mathbf{d}_{\Pi\mathrm{K}}$, мкм	Тип	исследования
[1-3]	17 - 20	ITO(Cr)/ПК/(Cr)ITO, C	ΦП, т
[4, 5]	3 - 50	Au/ПК/p-Si/Al, C	э, фэ
[6]	1.2 и 0.4	Au/ПК/p-Si/Al, C	фэ, т
[7]		Au/ПК/p-Si/Al, СиЩ	фэ
[8]		Al/ПК/Al, Щ	ЗФП
[9]	4 - 10	Al/ПК/p-Si/Al, C	фд
[10]		Al/ПК/n-Si/Al, C	эл, фд, Д
[11]	10 - 60	Au(Ni)/ПК/p-Si/Al, С и Щ	фд, ГП
[12]		Al/ПК/Al, Щ	фэ, ЛС
[13]	3	Al/ПК/p-Si/Al, C	фэ,фд, БТО
	0.75	Al/ПК/p-Si/n ⁺ -Si/Al, C	
[14]	1 - 10	Al/ПК/p-Si/Al, C	фд, Д
[15, 16]	1 - 10	M/ПК/p-Si/Al, C	ГП, П
[17, 18]	до 135	M/ПК/p-Si/Al, C	ГП, ФП, т, Д
[28]	1 – 5	Pd/ПК/p-Si/Al, C	ГП, фэ, э
[19]		Pt/ПК/p-Si/Al, C	фв
[20]	1.2		СБ
[23-25]	5	ПК/р-Si	пов, фв, ЛС, Д
[27]	1-2	Латеральная	фв

Фоточувствительные структуры на основе слоев ПК

Примечание. d_{ПК} – толщина слоя ПК; структуры: С – сэндвич, Щ – щелевая, ФП – фотопроводимость, ЗФП – замороженная ФП, П – поляризационная фоточувствительность; свойства: т – транспортные, э – электрические, фэ – фотоэлектрические, фд – фотодиодные, фв – фотовольтаические, эл – электролюминесцентные, пов – поверхностные; Д – зонная энергетическая диаграмма, ГП – гетеропереход ПК/с-Si, ЛС – локальные состояния, БТО – быстрый термический отжиг ПК, СБ – применение ПК в солнечных батареях. Анализ и систематизация отдельных работ позволит обосновать выбор направлений дальнейших разработок фэ структур, оценить реальные их перспективы, а основные результаты исследований фэ свойств использовать и для разработок эл структур на основе ПК, и для выяснения природы интересных свойств ПК.

2. Формирование фоточувствительных (фч) структур на основе слоев ПК

Слои ПК получали электрохимическим травлением, обычно, (100) р-типа монокристаллического кремния (c-Si) с удельным сопротивлением $1 - 75 \, \text{Om} \cdot \text{cm}$ в растворах электролита на основе фтористоводородной кислоты и этанола (воды) ([1 – 28] и табл. 1). Основными варьируемыми параметрами травления были состав электролита, плотность тока ј и время анодизации t. Толщины полученных слоев ПК лежали в диапазоне величин от десятых долей до нескольких десятков микрометров (табл. 2). В некоторых случаях слои подвергали дополнительной обработке для пассивации поверхности, удаления аморфных и окисных слоев на внешней поверхности, сушке и др. Как правило, полученные слои обладали эффективной фотолюминесценцией (ФЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре. В большинстве работ образцы имели сэндвич конфигурацию (табл. 2). Фронтальный (лицевой) контакт формировали нанесением металлического, обычно алюминиевого слоя на поверхность ПК под острым углом для исключения электрических закороток из-за проникновения металла в поры. Площади контактов лежали в диапазоне величин от сотых долей до нескольких квадратных сантиметров. Тыловой омический контакт к с-Si подложке создавали часто до анодизации испарением слоя Al с последующим отжигом при температуре 500 - 700°C в течение нескольких десятков минут. В некоторых структурах оба контакта формировали на стороне ПК. Такая конфигурация традиционна и для позиционночувствительных фд структур, принцип действия которых основан на эффекте продольного (латерального), а не поперечного фототока (фотонапряжения) (табл. 2).

Слои ПК, полученные анодизацией, как правило, толстые, неоднородные по толщине. Насколько можно судить по литературным данным, в фч структурах не использовали слои ПК, полученные химическим травлением без приложения электрического поля. А между тем химическое травление более простой и менее

грубый процесс. Он позволяет получать слои ПК с видимой ФЛ, но более тонкие (менее 1 мкм толщиной) [29, 30].

Нет данных и об исследовании фэ свойств структур на основе Si нанокомпозитных пленок, представляющих собой Si нанокристаллы, Si кластеры, частицы аморфного кремния (a-Si) с размерами в несколько нанометров (Si наноструктуры) в SiO_x, SiN_x, SiC, a-Si и др. матрицах. А между тем в этих пленках, как и в ПК, обнаружена ФЛ, электролюминесценция (ЭЛ) в видимой области спектра при комнатной температуре. Более того, ПК представляет собой не что иное как Si нанокристаллы в SiO_xH_y пористой матрице. В этой связи представляет интерес исследование возможностей использования более широкого круга Si наноструктур и технологий формирования ПК для создания фэ структур на основе широкозонного модифицированного кремния.

В структурах сэндвич типа металл (М)/ПК/с-Si/М проявляются, вообще говоря, и свойства Шоттки барьера М/ПК, и собственно ПК слоя, и гетероперехода (ГП) ПК/с-Si. Поэтому, анализируя свойства структуры, следует технологически, в первую очередь, реализовать ситуации, когда преобладают свойства тех или иных ее элементов. Это касается и случая структуры с компланарными контактами на стороне слоя ПК или с-Si, когда ошибки интерпретации результатов измерений могут быть связаны с неучитываемым проявлением свойств ГП ПК/с-Si.

3.Фотопроводимость (ФП) слоев ПК

3.1. ФП свободных слоев ПК

Исследования фэ свойств слоев ПК на с-Si подложке усложняются тем, что даже поглощаемое в ПК излучение через тонкие его слои проникает в с-Si подложку. Для исключения влияния с-Si в [1 - 3] при изучении переходных и стационарных процессов ФП использовали "свободные" слои ПК. Вольтамперные характеристики (ВАХ) (рис. 1) были нелинейными, симметричными при обеих полярностях приложенного напряжения за исключением очень малых смещений. В диапазоне температур 298 – 480 °C электропроводность возростала с увеличением температуры с энергиями активации E_a , увеличивающимися от 0.48 эВ до 0.67 эВ с увеличением напряжения (см. вставку рис.1). При высоких температурах наблюдали и небольшие участки уменьшения E_a .



Рис. 1. ВАХ свободного слоя ПК в темноте при температурах Т, К: 1 – 436, 2 – 407, 3 – 378, 4 – 347, 5 – 323, 6 – 296. На вставке – температурная зависимость электропроводности в темноте при напряжениях V, В: 1 – 39, 2 – 5,6 [2].

При изучении переходных процессов ФП использовали метод измерения времен пролета. Инжекция неравновесных носителей заряда в образец производилась импульсом излучения лазера с длиной волны 480 нм и длительностью 3 нс. На освещенную поверхность слоя оксидов индия, олова (ITO) подавали положительное смещение, так что исследовали транспорт дырок. Сопоставление инжектированного светом заряда, оцененного по переходной кривой, с зарядом на электродах позволило определить, что транспорт контролируется током, ограниченным пространственным зарядом (ТОПЗ). Был установлен сильный захват носителей на ловушки и слабое внешнее собирание фотоносителей. Оценки показали, что произведение величин дрейфовых подвижности μ_D и времени жизни τ_D ($\mu_D \cdot \tau_D$) ~ 10⁻⁹ см²/В. По величине стационарного фототока было оценено произведение ($\mu \tau$)_{SS} ~ 10⁻¹¹ см²/B. Таким образом, произведение (µт)_{SS}, контролируемое рекомбинацией, значительно меньше произведения (µ_Dτ_D), контролируемого захватом носителей заряда на ловушки, в то время как обычно соотношение обратное. Объяснение связывается с гетерогенностью ПК. При измерении переходных характеристик импульсные поля остаются однородными. В измерениях стационарных токов часть напряжения падает на барьерах, и реальные поля меньше, поэтому и величина $(\mu\tau)_{SS}$ занижена.

Люкс-амперная характеристика (ЛАХ) была линейной. Интенсивность пика спектральной зависимости фототока при 450 нм при низких напряжениях уменьшалась с увеличением напряжения (рис. 2). Это указывает на проявление встроенного поля, противоположного по знаку приложенному. Эти поля могут быть как приконтактными, так и обусловленными неоднородностями самого ПК. Длинноволновый пик смещался с увеличением напряжения в коротковолновую область спектра, и при высоких смещениях наблюдали два пика ФП при 430 и 500 нм и широкое длинноволновое плечо (рис. 2).



Рис. 2. Спектральные зависимости фототока свободного слоя ПК при различных смещениях V, B: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50, 5 – 100. f = 10Гц [3].

Следует обратить внимание на то, что даже при 300 В (напряженность поля $F = 1.5 \cdot 10^5$ B/cм) собранный заряд фотоносителей составлял ~ 1%. Такой же сильный захват носителей на ловушки надо ожидать и при инжекции заряда в эл структуры, поэтому для эффективного собирания носителей нужны поля $F \sim 10^6$ B/cм.

Фотоносители, которые избежали близнецовой рекомбинации, рекомбинации на поверхности нанокристаллитов и не приняли участия в создании экситонов, движутся на значительные расстояния по сравнению с размерами частиц Si остова. При полях $F = 10^4$ В/см расстояние, на которое фотоносители дрейфуют до захвата на глубокие ловушки, составляет 0.1 мкм, а при полях $F = 10^5$ В/см – 1 мкм. Т.к. размеры Si кристаллитов в ПК, обладающем видимой ФЛ, составляют 2 – 5 нм, то возможно, считают авторы,

что носители движутся либо по поверхности этих кристаллитов, либо по слою матрицы ПК. В пользу такого механизма переноса носителей склоняют авторов и результаты измерений температурной зависимости электропроводности при разных напряжениях (рис. 1), когда с увеличением напряжения энергия активации E_a увеличивалась. При переносе носителей по механизму Френкеля-Пула, когда электрическое поле увеличивает эмиссию носителей через барьер или из ловушки, энергия активации уменьшается с увеличением напряжения. Но именно механизм Френкеля – Пула имел место в слоях ПК, исследованных в [31]. Ключевые вопросы ФП – что есть среда протекания и каковы механизмы транспорта – еще находятся на начальной стадии изучения. Но очевидно, что не только в зависимости от условий получения ПК, т.е. его микроструктуры, но и от условий измерений (температурного, полевого режима и др.) возможно как туннелирование носителей заряда между Si нанокристаллитами через барьеры, так и протекание их по поверхности Si нанокристаллитов и барьерным слоям по различным механизмам транспорта.

Длины дрейфа (0.1 – 1 мкм) малы по сравнению с размерами фэ, эл структур, поэтому и эффективны только очень тонкие структуры. Требования по оптимизации фл свойств и фэ, эл противоположны. Для максимальной ФЛ, если принять, что она определяется близнецовой рекомбинацией или рекомбинацией на поверхности Si нанокристаллитов, необходимо ограничивать истекание носителей из Si нанокристаллитов, а для фотоэлектрических структур наоборот, надо уменьшать барьеры между ними для увеличения собирания носителей.

3.2. ФП слоев ПК в структурах М/ПК/p-Si/M

ФП собственно ПК изучали в [4, 5] на образцах Au/ПК/p-Si/Al сэндвич типа. Образцы были фоточувствительны независимо от полярности приложенного напряжения. При низких температурах (< 200 К) температурные зависимости электропроводности в темноте $\sigma_d(T)$ и фотопроводимости $\sigma_{ph}(T)$ были слабыми (рис. 3), механизм транспорта носителей туннельно–прыжковый, аналогичный тому, что присущ гидрированному a-Si. При комнатной температуре электропроводность носила термоактивированный характер, доминировала зонная проводимость в присутствии ловушек (рис. 3).



Рис. 3. Температурные зависимости тока в темноте (1 - 3) и фототока (4 - 6) слоя ПК при различных напряжениях V, В: 1,4 – 50, 2,5 – 100, 3,6 – 150. Интенсивность возбуждения 150 мВт/см². На вставке – структура [4, 5].

ВАХ были нелинейны (I ~ V^{1,4}). При положительном смещении на ПК по отношению к с-Si максимум спектральной зависимости ФП $\sigma_{ph}(l)$ смещался в сторону меньших энергий при увеличении напряжения смещения (рис. 4,а).



Рис. 4. Спектры ФП ПК при положительном (а) и отрицательном (б) смещениях на ПК V, B: 1 – 50, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 200. На вставках – энергетические диаграммы структур. T = 300 K [4, 5].

При T < 200 К вид спектральной чувствительности не зависел от напряжения. При отрицательном смещении наблюдалась независимость $\sigma_{Ph}(\lambda)$ от напряжения и при комнатной температуре (рис. 4,б). Результаты объяснены зонными диаграммами структур. Из-за высокоомности слоя ПК большая часть напряжения падает на нем. При положительном смещении (рис.4,а) фотовозбужденные в с-Si электроны участвуют в ФП. С увеличением напряжения эта компонента ФП превышает компоненту ФП, обусловленную фоточувствительностью самого ПК, поэтому спектр ФП смещается в красную область спектра. При низких температурах, т. к. электропроводность контролируется туннелированием и имеет место захват носителей, фотовозбужденных в с-Si, ловушками на границе раздела ПК/с-Si, то компонента ФП, связанная с этими носителями, подавляется. При низких температурах спектральная зависимость фототока определяется только ФП самого ПК. При отрицательных смещениях (рис. 4,б) спектральная зависимость фототока определяется только ФП самого ПК. Слабый сдвиг длинноволнового спектра связан с тем, что с увеличением напряжения увеличивается вклад фотоносителей из более глубоких областей ПК, что отражает неоднородность распределения электрического поля.

Таким образом, уже в этих ранних работах [4, 5] было показано, что ПК обладает фоточувствительностью в видимой области спектра и его фэ свойства были интерпретированы как результат уширения запрещенной зоны ПК. фч свойства структур М/ПК/с-Si/М с высокоомным толстым слоем ПК были объяснены ФП самого ПК с проявлением при положительном смещении ГП ПК/с-Si.

К ранним работам по ФП ПК относится и [6]. В ней также исследовали структуру Au/ПК/p-Si/Al, отличительной особенностью явилась малая толщина слоев ПК, для двух образцов она составляла 1.2 и 0.4 мкм, соответственно. ВАХ этих структур в темноте имела резко выраженный выпрямляющий характер. Стандартный диодный анализ показал, что фактор неидеальности п ВАХ при прямом смещении большой, с уменьшением температуры от 293 К до 23 К он возрастал от 14.7 до 192.5, но произведение nkT оставалось постоянным ~ 0.375 – 0.382. Авторы считают, что большие величины п связаны с тем, что малая доля напряжения падает на ГП ПК/с-Si, большая часть – приложена к ПК. В пропускном направлении (положительное смещение на p-Si) большие

напряжения должны были быть приложены к структуре с более толстым слоем ПК для достижения тех же плотностей тока. Инвариантность nkT по отношению к температуре, независимость при низких температурах и очень слабая при температурах около 296 К зависимость от температуры ВАХ в темноте указывают на туннельный механизм транспорта носителей в структуре.

На рис. 5 даны спектральные зависимости квантового выхода фототока кремниевого фотодиода Au/p-Si и исследуемой структуры при температурах 30 – 75 К и обратных смещениях. Видно, что они близки и что отсутствует температурная зависимость спектральной чувствительности структуры Au/ПК/ p-Si/Al. Если пик при 1.7 эВ связывается с поглощением излучения в p-Si, то пик при 2.5 эВ (500 нм) с поглощением в ПК. С увеличением толщины ПК интенсивность пика при 2.5 эВ увеличивалась.



Рис. 5. Спектральные зависимости квантового выхода фототока p-Si/Au диода (1), структуры Au/ПК/p-Si/Al при температурах T, K: 2 – 30, 3 – 43, 4 – 75 [6].

Представляет интерес замечание авторов о том, что плазменные обработки ПК приводили к увеличению интенсивности ФЛ, но к уменьшению ФП. Увеличение межкристаллических барьеров ПК благодаря таким обработкам способствует ФЛ, но увеличивает при этом сопротивление переносу носителей и препятствует их собиранию.

В более поздних работах (см., например [7]) преимущественное проявление ФП собственно ПК в структурах М/ПК/с-Si/Al при большем падении напряжения на ПК было подтверждено. В [7] приведены так же данные по

измерению ФП между двумя контактами, оба нанесенными на поверхность ПК. ПК вел себя как широкозонный фотопроводник, спектральная зависимость фототока была аналогичной той, что наблюдается при отрицательном смещении на ПК сэндвич структуры, т.е. когда нет вклада в ФП фототока ГП ПК/p-Si. Не наблюдалась и зависимость величины фототока от полярности приложенного напряжения.

3.3. Замороженная (остаточная) ФП слоев ПК

Замороженную (остаточную) ФП обнаружили в ПК при температурах < 300 К в [8]. После выключения возбуждающего света наблюдали медленные процессы релаксации фототока и после 2500 сек. регистрировали остаточный, замороженный фототок. Отношение этого тока к току в темноте уменьшалось с увеличением температуры и увеличивалось с увеличением времени экспозиции на свету. Ток в темноте при температурах выше 200 К носил термоактивационный характер с энергией активации 0.37 эВ. Авторы связывают природу остаточного фототока с захватом фотогенерированных электронов на дефекты, которые могут быть в аморфной фазе кремния и на границе Si нанокристаллитов и SiO_x фазы.

4. Фотодиодные свойства структур М/ПК/с-Si/М

В 1992 г. появилось сообщение о создании высокочувствительного и быстродействующего фотодиода (ФД) на основе слоя ПК [9]. Он имел толщину 4 – 10 мкм и обладал яркой оранжевой ФЛ. Формировали структуру Al/ПК/p-Si/Al, в которой Al контакт на поверхности ПК был выполнен в виде рамки шириной в 200 мкм (вставка рис. 6,а).

ВАХ структуры носили выпрямляющий характер, ток при обратном смещении зависел от интенсивности света. Фототок увеличивался с увеличением напряжения обратного смещения и стремился к насыщению при V > 3 В (рис. 6,а). Спектральная зависимость чувствительности была подобна таковой промышленных Si ФД (рис. 6,б). В диапазоне длин волн 600 – 900 нм квантовая эффективность составляла 0.97. Очевидно, что поверхность ПК обладала очень малой скоростью поверхностной рекомбинации из-за ее пассивации и эффективно захватывала фотоны. Т. к. в ПК даже свет с длиной волны 500 нм проникал на глубину 10 мкм (слабо поглощается), то фотоны с λ

> 500 нм в основном поглощаются в p-Si. Отсюда идентичность спектральной кривой фоточувствительности исследуемой структуры и Si ФД.



Рис. 6. ВАХ фотодиодной структуры Al/ПК/p-Si/Al в темноте (1) и на свету (2), на вставке – структура (а); спектральная зависимость ее чувствительности при 9 В обратного смещения, пунктирная линия соответствует чувствительности при квантовой эффективности равной единице (б) [9].

При возбуждении излучением лазера ($\lambda = 532$ нм, длительность импульса 60 пс) время нарастания фотоотклика составляло 2 нс, а на кривой спада обнаруживались две компоненты: быстрая (~2 нс) и медленная (35 нс). Быстрая компонента преобладала при больших обратных смещениях. Только медленную компоненту можно было наблюдать без приложения напряжения. Таким образом, быстродействие этих структур лучше, чем у p-n переходов и даже несколько выше, чем у pin ФД той же площади. Предполагается, что структура ведет себя как обратно- смещенный pin диод, в котором n область заменена металлом, i область – слоем ПК, носители генерируются в обедненной области p-Si. Медленную компоненту фотоотклика связывают с носителями, созданными вне обедненной области и диффундирующими к ней.

Спектральная зависимость шумов мощности в диапазоне частот 1 Гц – 100 кГц при 9 В обратного смещения имела 1/f – характер. Мощность эквивалентного шума оставляла $3.5 \cdot 10^{-11}$ Вт/Гц^{1/2} на частоте 1 кГц. Это превышает соответствующее значение для промышленных Si ФД и обусловлено большими темновыми токами исследуемой структуры, в 10^3 раза превышающими темновой ток Si pin ФД.

В [10] исследовали эл сэндвич структуру Al/ПК/n-Si/Al, спектры ЭЛ и ФЛ

которой были подобны. ЭЛ возникала при прямом смещении (+ на Al фронтальном контакте), а интенсивность ЭЛ увеличивалась с увеличением тока. ВАХ носила выпрямляющий характер, коэффициент неидеальности n = 7. Ток утечки при обратном смещении – 10 В был менее 50 мА. Считается, что выпрямление связано с Al/ПК Шоттки переходом. Энергетическая зонная диаграмма структуры при прямом смещении представлена на рис. 7.



Рис. 7. Энергетическая зонная диаграмма структуры Al/ПК/n-Si/Al [10].

Предполагается, что при достаточно больших смещениях на ГП ПК/n-Si образуется область инверсионного заряда со стороны n-Si перехода. Электроны из Al/ПК перехода и дырки из ГП ПК/Si туннелируют в ПК и излучательно рекомбинируют в нем. На спектральной зависимости фототока при обратном смещении на структуре имеется 4 пика при 1.13, 1.29, 1.55, 1.75 эВ. Самый низкоэнергетический пик определяется поглощением света в n-Si и вкладом фототока ГП ПК/n-Si. Самый высокоэнергетический пик (1,75 эВ) совпадает с пиком спектральной зависимости ФЛ. Этот факт рассматривается как косвенное доказательство проявления квантоворазмерного (кр) эффекта в ПК. Предполагается в рамках кр модели, что доминируют в ПК размеры нанокристаллитов, соответствующие энергетическим зазорам около 1.55 и 1.75 эВ.

Фэ свойства структуры, содержащей пару компланарных фронтальных контактов (Au или Ni) (1 и 2) на поверхности ПК и In тыловой (3) контакт на поверхности p-Si исследовали в [11]. Сэндвич структуры М/ПК/p-Si/М (контакты 1 – 3 или 2 – 3) обладали выпрямляющими свойствами. ВАХ их были типичными для неидеальных диодов с большим последовательным сопротивлением (3 – 5 кОм), коэффициент неидеальности 3 – 4, высота барьера для Au равна 0.7 – 0.8 эВ, для Ni – 0.9 эВ. Эти параметры характерны для

нетермоэлектронного механизма протекания тока в структуре. ВАХ, измеренные между идентичными контактами 1 и 2, были типичны для двух встречно включенных диодов. Авторы предположили, что энергетический барьер в основном локализован на переходе М/ПК и полученные образцы – структуры Шоттки.

Спектральные характеристики сэндвич структур отличались от таковых для Si ФД наличием крыльев в коротковолновой части видимого спектра и вблизи края фундаментального поглощения Si. Для структур с ПК, обладающим эффективной ФЛ, величина фототока значительно превышала фототок Si ФД. При больших обратных смещения (минус на подложке) спектральная характеристика фототока была близка к таковой для Si ФД, и токовая их чувствительность была не хуже, чем у Si ФД.

Общее возрастание фотоответа качественно объяснено увеличением захвата света сильно развитой поверхностью ПК и уменьшением скорости поверхностной рекомбинации. Появление крыльев спектральной кривой фототока связано с новыми по сравнению с с-Si энергетическими состояниями ПК. Это подтверждено корреляцией спектров ФЛ и фототока. Предполагается, что уровни, ответственные за излучательные переходы, проявляются и в спектре фототока.

Исследование фэ свойств структуры с гребенчатыми контактами на поверхности ПК выполнено в [12]. Фотоносители генерируются в Si подложке и прежде чем попасть на контакты проходят через ГП барьер ПК/с-Si и Шоттки барьер Al/ПК. Чувствительность структур оказалась выше, чем 0.5 A/Bт. Токи утечки составляли ~ 1мкА. ВАХ симметричны и имеют три участка: Шоттки при V < 4 – 5 B, линейный (4 – 5 B < V < 6 – 8 B) и насыщения (V > 6 – 8 B). Измеренные токи – следствие различных конкурирующих процессов: диффузии носителей заряда, их дрейфа и рекомбинации. В Шоттки области BAX имеет место транспорт фотоносителей из с-Si через барьер ПК/с-Si к контактам, в линейной части – все три процесса существенны, в области насыщения – преобладает дрейф носителей. Фототок структуры с гребенчатой конфигурацией был больше вдвое, чем фототок сэндвич структур Al/ПК/p-Si/Al.

Спектральная чувствительность исследуемой структуры с гребенчатыми контактами была аналогична той, что присуща Si pin ФД. Обедненная область p-Si ГП ПК/p-Si ответственна за длинноволновую чувствительность при

~ 1.24 эВ. Обнаруживали два пика фотоответа: при 1.33 и 1.64 эВ, последний коррелирует с пиком ФЛ.

В [13] исследовали фч сэндвич структуры Al/ПК/p-Si/Al на основе ПК, подвергнутого процессам быстрого термического окисления (БТО). Максимум чувствительности (6.4 A/BT) лежал при 810 нм. В этих структурах чувствительность при 350, 490, 510 и 650 нм была соответственно в 2.8, 8, 10 и 16 раз больше чувствительности Si ФД с повышенной чувствительностью в УФ области. С увеличением напряжения обратного смещения чувствительность увеличивалась и была в 200 раз больше при 9 В, чем при нулевом смещении.

Авторы [13] исследовали и другие сэндвич структуры Al/ПК/p-Si/n⁺-Si/Al структуры, которые отличались тем, что анодизации подвергали исходный образец, представляющий собой эпитаксиальный слой p-Si толщиной 4.5 мкм ($\rho = 10 - 15 \text{ Om} \cdot \text{cm}$), выращенный на (100) n⁺- Si подложке ($\rho = 10^{-2} \text{ Om} \cdot \text{cm}$). После отжига структуры при 490 °C в течение 2 с в форминг-газе BAX структуры была аналогична BAX p-n перехода. Ток в темноте меза структуры с площадью контакта 200 мкм был 3 мА при 5 В. Максимум квантовой эффективности достигал 75 % при 740 нм и нулевом смещении.

И хотя в некоторых из рассмотренных выше структур было указано на проявление свойств ГП ПК/с-Si, только в нижеуказанной серии [14 – 18, 28] были более подробно рассмотрены фэ свойства этой гетерограницы. Для этого прежде всего надо было убедиться, что свойства именно ГП, а не контакта М/ ПК определяют свойства структуры. Заметим, что исследования свойств контактов М/ПК далеки от завершения. В ранних работах этой серии [17, 18] изучали процессы инжекции носителей заряда в ПК из металлического контакта и из слоя p-Si. В сэндвич структурах с различными фронтальными контактами (Ca, Mg, Sb, Au, Ag) на ВАХ наблюдали выпрямление (100 при ~ 1В), прямое смещение соответствовало положительному потенциалу на p-Si подложке. За исключением Ag контакта все остальные контакты вели себя аналогично, что касается напряжения, при котором прямой ток возрастает; но влияли контакты по разному на величину последовательного сопротивления структуры R_S при больших прямых смещениях. Наблюдали независимость предэкспоненциального члена и фактора неидеальности ВАХ от работы выхода металла, от толщины ПК в диапазоне 1.5 – 135 мкм. Это и позволило авторам пренебречь выпрямлением контакта М/ПК.

На рис. 8,а представлено пространственное распределение интенсивности ФЛ и величины фототока на сколе структуры при нулевом смещении. Если ФЛ видна на всем слое ПК, то фототок проявляется только при сканировании скола светом лазера вблизи ГП ПК/p-Si. Полученные результаты свидетельствовали о том, что выпрямление обусловлено не Шоттки диодом Al/ПК перехода, а гетерограницей ПК/p-Si.



Рис. 8. Структура Mg/ПК/p-Si/Al: а – пространственное распределение интенсивности ФЛ (1) и величины фототока (2) скола при нулевом смещении. Т= 300 К; б – ВАХ при температурах Т, К: 1 – 293; 2 – 228; 3 – 187. На вставке – температурная зависимость предэкспоненциального члена уравнения Шоттки; в – зависимость напряжения холостого хода от уровня возбуждения светом при температурах Т, К: 1 – 290; 2 – 200; 3 – 100; г – энергетическая зонная диаграмма структуры. Схематически изображены положения доноров и акцепторов [17, 18].

ВАХ для одной из структур Mg/ПК/p-Si/Al со слоем ПК толщиной в 135 мкм приведена на рис. 8,6, она описывалась выражением $I = A \exp \left[e \left(V - IR_{S}\right) / 2kT\right]$,

при этом энергия активации зависимости ln A (1/kT) (см. вставку рис. 8,6) была равна 0.6 эВ, что составляет около 1/2 ширины запрещенной зоны с-Si. Заметим, что коэффициент неидеальности n = 2. Оба эти факта указывают на рекомбинационную природу тока в обедненной области ПК на границе с с-Si. Этот вывод был подтвержден данными по спектроскопии импеданса: зависимость $1/C^2$ (V), где C – емкость структуры, была нелинейной в широком диапазоне частот, а положение максимума мнимой части импеданса почти не зависело от обратного смещения.

На рис. 8,в представлены результаты измерения напряжения холостого хода V_{oc} в зависимости от интенсивности освещения $I_{excit.}$ при различных температурах. Из рис. 8,в видно, что V_{oc} зависит от $I_{excit.}$ по логарифмическому закону и функция V_{oc} ($I_{excit.}$) является температурнозависимой. По полученным данным было определено, что уровень Ферми E_F в ПК смещен по отношению к v-зоне c-Si на ≥ 0.7 эВ при T= 290 К и на ≥ 0.95 эВ при T= 100 К, т. е. ПК данной структуры представляет собой собственный или n⁻ – типа материал.

Ток диода был представлен в виде

$$I = AT^{2} e^{-Eg/kT} (e^{eV/kT} - 1) - BT^{1/2} e^{Eg/2kT} (e^{eV/2kT} - 1), \quad (1)$$

где первая часть – термоэмиссионная, вторая – генерационнорекомбинационная (г-р). В области малых уровней возбуждения (рис. 8,в) доминировал г-р ток (n = 2), он также проявлялся в ВАХ. При высоких уровнях возбуждения доминировал термоэмиссионный ток (n = 1). Все кривые рис. 8,в могли быть описаны выражением (1) с одинаковыми значениями A, B, причем с Eg, соответствующим значению запрещенной зоны с-Si. Последнее свидетельствует в пользу того, что интерфейс ПК/р-Si ведет себя как p-n переход (рис. 8,г). Дырки инжектируются в ПК слой из p-Si не на локальные высокоэнергетические состояния, а на делокализованные низкоэнергетические, обусловленные крупными кристаллитами, для которых отсутствует или мало квантовое ограничение носителей. При этом не имеет места инжекция носителей в локальные состояния, что и определяет неэффективность ЭЛ.

Итак, предложенная зонная диаграмма структуры включает Шоттки переход М/ПК, обратно-смещенный, и переход ПК/р-Si с ОПЗ. Наличие обратно-смещенного перехода М/ПК предполагает, что ПК – n-типа.

Иной вид имеет зонная диаграмма, представленная для Al/ПК/ρ-Si/Al фд структуры, в [14] (рис. 9). ВАХ в темноте демонстрировали выпрямление с коэффициентом при 5 В больше, чем 10^5 . Коэффициент неидеальности ВАХ n ~ 3.5. При освещении флуоресцентной лампой (1 мВт/см²) ВАХ были типично фотодиодными. С увеличением обратного смещения фототок очень медленно увеличивался, напряжение холостого хода было 0.3 В. При большом прямом смещении наблюдали участок ВАХ I ~ V², была очень слабой температурная зависимость фототока, обнаруживалась и зависимость тока I от толщины ПК d – I~d⁻³. Эти результаты свидетельствовали о режиме ТОПЗ. Авторы предположили, что имеет место монополярная инжекция дырок из ГП ПК/р-Si в ПК, что инжекция электронов из перехода М/ПК в ПК неэффективна.



Рис. 9. а – ВАХ фд отожженной структуры Al/ПК/p-Si/Al в темноте (1, 2) и при комнатном освещении (3) при температурах измерения T,°C: 20 (1, 3) и 170 (2). Положительное (пропускное) смещение соответствует "+" на p-Si. Расчетные кривые модели даны пунктиром; б – EBIC профиль; в – зонная диаграмма, пунктирные кривые – ссылка [8] из [14]. [14].

Обратный ток ВАХ при высоких температурах измерения возрастал по экспоненциальной зависимости при малых смещениях и испытывал насыщение при больших. Энергия активации была ~ 0.65 эВ. Фототок даже при комнатной температуре увеличивался по экспоненциальной кривой с увеличением напряжения при малых обратных смещениях (рис. 9,а). При нагреве структур, когда имела место десорбция воды и увеличение сопротивления ПК, прямой ток уменьшался при больших смещениях. Но и при низких смещениях обратный ток бывал больше прямого (см. кр. 2 рис. 9,а), что свидетельствует о наличии потенциального барьера, который помимо ПК ограничивает прямой ток.

Кривая спектральной зависимости чувствительности структуры в диапазоне длин волн 0.5 – 1 мкм не отличалась от соответствующих кривых для Al/c-Si Шоттки диода и от идеальной кривой, квантовый выход которой ~ 1. Это указывает на то, что чувствительность структуры определяется ГП ПК/ p-Si. При этом чувствительность выше для исследуемой структуры, чем для Шоттки Si ФД, очевидно, из-за малого коэффициента отражения света ПК.

Доказательством доминирующей роли ГП служит и профиль EBICсигнала, тока, наведенного электронным пучком (рис. 9,б).

На рис. 9,в приведена зонная энергетическая диаграмма исследуемой структуры. Там же дана пунктиром диаграмма структуры Au/ПК/с-Si/Al из работы Пена с соавторами (ссылка [8] из [14]). Заметим, что в последней анализ ВАХ и С-V кривых позволил заключить, что изгибом зон на границе М/ПК можно пренебречь. Отличие этих двух диаграмм заключается в пртивоположном изгибе с-Si стороны ГП. В [14] в пользу приведенного изгиба зон свидетельствовал знак V_{oc} и измерения ЕВІС. Приведенная зонная диаграмма ГП [14] обусловлена высокой концентрацией дефектов на гетерогранице. ВАХ такого ГП была рассмотрена как ВАХ двух обратносмещенных Шоттки диодов, отображающих с-Si (первую) и ПК (вторую) стороны ГП. Соответствие экспериментальных данных рассчитанным кривым при коэффициенте неидеальности n = 3.5 даны на рис. 9,а.

Для структур с зонной энергетической диаграммой рис. 9, в характерны разнополярные фотоотклики в режиме холостого хода [32, 33]. Они наблюдались в [28] для структур Pd/ПК/p-Si/Al (см. рис. 10,а). Отрицательный фотоотклик был связан с фотовозбуждением в монокремнии, коротковолновой положительный – с суммарным фотоэффектом в ПК и p-Si, а длинноволновой положительный – с фотовозбуждением ловушек в ПК и на его поверхности.



Рис. 10. Структура Pd/ПК/p-Si/Al: а – спектральная зависимость фотоотклика; б – динамическая BAX; в – статическая BAX, на вставке – структура [28].

В [28] на динамических ВАХ, измеренных с частотой повторения 5·10⁻³ Гц, наблюдали петли гистерезиса, свидетельствующие о захвате дырок на ловушки (рис. 10,6). Характерные времена установления прямого и обратного тока при импульсном смещении были соответственно 40 и 13 с. Это указывает на проявление медленных ловушек.

На рис. 10,вы приведена типичная статическая ВАХ исследуемых структур Pd/ПК/p-Si/Al. Она имеет четко выраженный выпрямляющий характер, причем не наблюдается насыщение ни прямого, ни обратного тока. Обратный ток

линейно нарастает с увеличением смещения, а прямой – с учетом базового сопротивления слоя ПК (600 – 1000 Ом) экстраполируется экспоненциальной зависимостью. Следуя [34], авторы объясняют ВАХ в рамках модели изотипного ГП р-ПК/р-Si, энергетическая зонная диаграмма которого в отличии от [14] включает пичок и провал. При этом ток через ГП обусловлен термоэлектронной эмиссией в противоположных направлениях носителей заряда и дается выражением:

 $I = I_0 (1 - V_b) exp(qV/(kT)) - 1,$

где V_В – барьерный потенциал ГП, а

 $I_0 = qA^*TV_bexp[-qV_B/kT]/k.$

Анализ логарифмической зависимости прямого тока от смещения позволил определить, что значения $V_b \ 0.6 - 0.8$ В при коэффициенте неидеальности n = 8 – 14. Повышенный коэффициент неидеальности авторы связали с высокой концентрацией локализованных электронных состояний в ПК и с его неоднородностью.

Фоточувствительность ГП ПК/с-Si изучалась в [15,16] на структурах, ВАХ которых приведена на вставке рис. 11. При освещении структуры со стороны ПК наблюдали фотовольтаический эффект с отрицательным зарядом на слое ПК и чувствительностью по напряжению $S_V = 20 - 50$ В/Вт и по току $S_i = 0.5 - 1$ мА/Вт. Отличительной особенностью структур явилась их спектральная зависимость квантовой эффективности η , определяемой как отношение тока короткого замыкания I кз к числу падающих фотонов (рис. 11).

Из рис. 11 видно, что длинноволновая граница спектра совпадает с краем поглощения с-Si, зависимость η (hv) носит экспоненциальный характер, а коротковолновая граница спектра обусловлена собственным поглощением в ПК. В области высокого уровня фотоответа в спектре наблюдали около 20 максимумов и минимумов η , обусловленных интерференцией света в ПК. При толщине ПК d= 5 мкм расстояние между максимумами было 90 мэВ. Показатель преломления для разных образцов лежит в пределах 1.6 – 1.8. Наличие интерференционной картины – свидетельство высокой однородности слоев ПК данной структуры. Авторы отмечают, что хотя в спектре ФЛ наблюдались ступеньки, положение их не совпадало с экстремумами спектра фоточувствительности.



Рис. 11. Спектральная зависимость квантовой эффективности фотоответа ГП ПК/p-Si. На вставке – ВАХ структуры [15, 16].

В этих работах [15, 16] была исследована поляризационная фоточувствительность ГП ПК/с-Si. При освещении ГП линейно поляризованным излучением (ЛПИ) вдоль нормали к поверхности ПК квантовая эффективность была независимой от положения вектора световой волны, т. е. фотоактивное поглощение в обеих компонентах ГП было изотропно. Поляризационная чувствительность наблюдалась при наклонном падении ЛПИ. Коэффициент фотоплеохронизма контролировался углом падения излучения θ , увеличивался пропорционально $\sim \theta^2$ и его максимальное значение достигало $\sim 32 \%$ при $\theta \approx 80^\circ$. Как и в фототоке, в коэффициенте фотоплеохронизма наблюдались осцилляции, обусловленные интерференцией ЛПИ в ПК. Авторы обращают внимание на возможности использования поляризационной фотоэлектрической спектроскопии для экспрессной диагностики слоев ПК, с одной стороны, и на возможности применения ГП ПК/с-Si в качестве широкополосных фотовольтаических преобразователей естественно и линейно поляризованного излучения.

5. Фотовольтаические свойства структур ПК/с-Si

Основные трудности по использованию ПК для солнечных элементов связаны с их высокоомностью, проблематична пока реализация эффективного транспорта носителей. Кроме того, ПК хрупок и обладает плохой

теплопроводностью. Сложны процессы возбуждения носителей и их транспорта, незнание которых создает дополнительные сложности при выборе оптимальной конструкции. Однако, широко обсуждаются и достоинства ПК для применения в солнечных элементах [19–21].

Рельефная поверхность ПК эффективна при захвате фотонов, резко снижает потери на отражение света. Кроме антиотражающих, важны и пассивирующие свойства ПК. Скорость поверхностной рекомбинации ПК сильно зависит от условий получения и последующих специальных обработок, в частности процессов окисления.

Возможность варьирования ширины запрещенной зоны ПК позволяет оптимизировать поглощение солнечного излучения. Из-за широкой его запрещенной зоны ПК служит окном для солнечных элементов на основе ГП, выполняет другие функции в солнечных элементах разных типов, например, формирует встроенные поля на лицевых и тыловых поверхностях. фл свойства ПК могут быть использованы для преобразования УФ, голубого излучения в более длинноволновое, для которого эффективность преобразования фотон-электрон больше. Наконец, ПК – подложка для выращивания эпитаксиальных пленок GaAs высокого качества. Различие в постоянных решетки (5.65Å– 5.43Å) и коэффициентов термического расширения (6.86 – $2.59 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹) между GaAs и с-Si обусловливает образование дефектных слоев GaAs для солнечных батарей.

Отметим, что авторы обзора [21], посвященного применению ПК как антиотражающего слоя, в частности убедительно продемонстрировали, что слои ПК, полученные ими химическим травлением, – привлекательная альтернатива, что касается отношения стоимость / рабочие параметры солнечных элементов на поликремнии, по сравнению с другими подходами.

Фотовольтаический эффект наблюдали на структуре М/ПК/p-Si/M сэндвич типа, в которой контакт с ПК осуществлялся Pt игольчатым зондом, тыловой контакт получали распылением Au на p-Si [19]. При воздушной массе AM 1.5 V_{oc} составляло 0.3 – 0.4 В. I_{sc} – даже при большой площади контакта был $2 \cdot 10^{-6}$ A, т.е. эффективность преобразования структуры была низкой. ВАХ структуры в темноте и при освещении свидетельствуют о большом последовательном сопротивлении, расчет дает R_s ~ 1 МОм.

Использование для лицевого контакта тонких (5 нм) пленок Au, Al и Pt не привело к улучшению фотоответа. Спектральная характеристика квантовой эффективности указывала на то, что поглощение фотонов происходит в p-Si слое. Авторы предположили, что фотовольтаический эффект обусловлен ГП ПК/p-Si.

Исследованию фотоэдс и фотоиндуцированного захвата заряда в ПК посвящены [23–25]. В них методом контактной разности потенциалов (КРП) (Метод Кельвина) исследованы структуры ПК/p-Si в зависимости от условий хранения и термовакуумных обработок. Отличительной особенностью является отсутствие металлических контактов на поверхности ПК, которые могут исказить свойства ПК за счет проникновения атомов металла в поры. Были изучены спектральные и кинетические зависимости КРП, и на основе полученных данных были построены энергетические диаграммы, поясняющие возникновение фотовольтаических (фв) эффектов в нескольких типах образцов [23]. Помимо компоненты фотоэдс, связанной с областью обеднения в с-Si, обнаружена фотоэдс, формируемая в самом ПК. Установлено, что на поверхности пор присутствуют электронные состояния с временами перезарядки порядка нескольких минут. Свойства их меняются обработках. На термовакуумных состаренных образцах при зарегистрированы также "сверхмедленные" ловушки для дырок с временами релаксации несколько часов. Указанные ловушки локализованы в оксиде на поверхности кремниевого скелета ПК.

Обнаружен эффект появления ЭДС на контактах ПК, величина и знак которого изменяются не только при освещении, но и при адсорбции аммиака [22]. Предполагается, что уменьшение ЭДС при физической адсорбции полярных молекул аммиака обусловлено тем, что поле их диполей направлено против поля ПК.

На структурах ПК/с-Si наблюдали координатно-чувствительный латеральный фотовольтаический эффект [26, 27].

В данном обзоре, посвященном состоянию фотоэлектрических свойств ПК, в качестве примера, свидетельствующего об общности его свойств с другими полупроводниковыми гетероструктурами с квантовыми точками, проволоками приведем ФП гетерогенных тонких пленок, содержащих матрицу пористого TiO_2 и квантоворазмерные PbS кластеры, адсорбированные в порах TiO_2 [35]. В PbS частицах имеет место поглощение излучения и фотогенерация носителей, которые инжектируюся в TiO_2 матрицу, что и сенсибилизует ее фотоэлектрические свойства. Эти результаты свидетельствуют об общности проявления квантоворазмерных эффектов в различных наногетероструктурах, о возможностях расширения круга этих структур с квантовыми проволоками и точками, что определяет предпосылки создания новых материалов с управляемыми оптическими и электрическими свойствами и приборов на их основе.

6. Заключение

Получены первые сведения о фотопроводимости слоев ПК, о фотодиодных и фотовольтаических свойствах структур на основе ПК. Реальные перспективы и направления дальнейших исследований и разработок этих фэ структур определяются следующими суммирующими анализ результатами.

1. Исследованы фэ свойства пленок ПК, полученных электрохимическим травлением. Не изучались пленки, полученные химическим травлением без приложения электрического поля. Практически отсутствует информация о фэ свойствах непористых полупроводниковых (Si, Ge и др.) гетероструктур с квантовыми проволоками и точками. Изучение фэ свойств этих материалов представляет интерес для выяснения как механизмов их уникальных оптических, электрических свойств, так и для расширения круга фэ структур.

2. Слои ПК обладают фоточувствительностью в видимой области спектра (450 – 750 нм) с максимумом при ~ 500 нм (2.5 эВ). Предполагается, что преимущественное поглощение излучения происходит в квантоворазмерных Si нанокристаллитах. ФП ограничена, возможно, транспортными свойствами пористой SiO_x матрицы. Произведения подвижности носителей на время жизни, соответственно контролируемые как рекомбинацией носителей, так и процессами их дрейфа на 2 – 3 порядка меньше, чем у а-Si : Н. Сильный захват носителей на ловушки определяет малый (1%) собранный заряд фотоносителей. Возможности улучшения фотопроводящих свойств слоев ПК существуют и, очевидно, связаны прежде всего с совершенствованием транспортных свойств

матрицы и уменьшением потерь фотоносителей на границах Si нанокристаллитов.

3. Приведены результаты, свидетельствующие о проявлениях разных механизмов транспорта носителей: переноса, контролируемого ТОПЗ, прыжкового, туннельного через барьеры, сформированные низкоразмерными частицами кремниевого остова и матрицы (SiO_x, a-Si) и др. Преимущественный механизм переноса носителей определяется не только различными образцами, но и различием режимов их осуществления: низко – (< 150 – 200 K) или высоко-(> 200 K) температурный, при малых или больших электрических полях и др. Исследования ФП, переноса носителей в ПК еще только начаты. Механизм ФП не установлен.

Фоточувствительные свойства структур М/ПК/с-Si/М с высокоомным толстым слоем ПК объяснены ФП самого ПК с проявлением при положительном смещении на p-Si гетероперехода ПК/с-Si.

Обнаружена замороженная (остаточная) ФП при комнатной температуре. Ее природу связывают с захватом фотогенерированных носителей на ловушки.

4. Более детально, чем ФП слоев ПК, изучены фотодиодные свойства структур метал/ПК/с-Si/металл. Показано, что, как правило, они определяются свойствами гетероперехода ПК/с-Si. Обсуждаются различные энергетические диаграммы структур.

Область спектральной чувствительности фотодиодных структур лежит в диапазоне длин волн 400 – 1100 нм. Самый низкоэнергетический пик (1.13 эВ) определяется поглощением в с-Si и вкладом фототока ГП ПК/с-Si. Самый высокоэнергетический пик (1.75 – 1.8 эВ) совпадает с максимумом спектральной зависимости ФЛ и связывается с проявлением поглощения в квантоворазмерных Si нанокристаллитах самого ПК. Для многих ФД кривая спектральной чувствительности в диапазоне длин волн 0.5 – 1 мкм не только не отличалась от соответствующих кривых Al/c-Si Шоттки диода, но и от идеальной кривой, квантовый выход которой ~ 1. Чувствительность структур достигала 0.5 – 10 A/Bт. Чувствительность по напряжению составляла S_u = 20 – 50 B/BT, по току S_i = 0.5 – 1 мА/Bт. Времена релаксации фотодиодов лежали в диапазоне от

нескольких единиц до нескольких десятков наносекунд. Ток в темноте был менее 0.5 мA/см², и величина мощности эквивалентного шума достигала ~ $5 \cdot 10^{-13}$ Вт/Гц^{1/2}. Дальнейшее направление разработок связано с оптимизацией параметров этих фотодиодов.

5. В структурах М/ПК/с-Si/М обнаружены фотовольтаические эффекты. При воздушной массе 1.5 величина V_{oc} составила 0.3 – 0.4 В, $I_{sc} - 2 \cdot 10^{-6}$ А даже при большой площади контакта. Малая эффективность преобразования излучения, связанная с высокоомностью ПК, определяет трудности использования ПК для солнечных элементов. Однако, рельефная поверхность ПК, резко снижающая потери на отражение света, пассивирующие свойства ПК, возможность варьирования ширины запрещенной зоны, фотолюминесцентные свойства ПК и др. могут быть использованы для улучшения свойств солнечных элементов на других материалах.

Список литературы

- O.Klíma, P. Hlinomaz, A. Hospodková, J. Oswald, and J. Kočka. J. Non- Cryst. Sol., 164, 961 (1993).
- 2. A. Fejfar, I. Pelant, E. Šípek, J. Kočka, and G. Juška. Appl. Phys. Lett., 66, 1098 (1995).
- P. Hlimonaz, O. Klíma, A. Hospodková, E. Hulicius, J. Oswald, E. Šípek, and J. Kočka. Appl. Phys. Lett., 64, 3118 (1994).
- 4. H. Koyama, N. Koshida. J. of Lumin, 57, 293 (1993).
- T. Ozaki, M. Araki, S. Yoshimura, H. Koyama, N. Koshida. J. Appl. Phys., 76, 1986 (1994).
- 6. M.J. Heben, Y.S. Tsuo. MRS Symp. Proc., 283 (1993).
- A. Dafinei, G. Cracium, C. Flueraru, C. Sargentis, and E. Niculescu. CAS'97 Proc. of 1997 Int. Semicond. Conf., 20th Edition, Sinaia, Romania, 189 (1997).
- 8. W.H. Lee, H. Lee, and C. Lee. J. of Non- Cryst. Sol., 164, 965 (1993).
- J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., 61, 459 (1992).

- 10. H. Shi, Y. Zheng, Y. Wang, and R. Yuan. Appl. Phys. Lett., 63, 770 (1993).
- Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. ФТП, 27, 1371 (1993).
- 12. L.Z. Yu, C.R. Wie. Sensors and Actuators A, 39, 253 (1993).
- 13. C. Tsai, K.- H. Li, J.C. Campbell, and A. Tasch. Appl. Phys. Lett., 62, 2818 (1993).
- L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, G.A. Petrovicheva, E.A. Petrova, A.F. Orlov, and S. Ya. Andryushin. J. Appl. Phys., 82, 4647 (1997).
- Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А. Д. Ременюк, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 31, 159 (1997).
- 16. В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 31, 245 (1997).
- 17. N.J. Pulsford, G.L. J.A. Rikken, Y.A.R.R. Kessener, E.J. Lous, and A.H.J. Venhuizen. J. of Lumin., 57, 181 (1993).
- 18. N.J. Pulsford, G.L. J.A. Rikken, Y.A.R.R. Kessener, E.J. Lous, and A.H.J. Venhuizen. J. Appl. Phys., 75, 636 (1994).
- 19. G. Smestad, M. Kunst, C. Vial. Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, 26, 277 (1992).
- 20. Y.S. Tsuo, M.J. Heben, X. Wu, Y. Xiao, C.A. Moore, P. Verlinden, and S.K. Deb. MRS Symp. Proc., 283, 405 (1993).
- 21. P. Menna, G.Di Francia, V. La Ferrara. Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, 37, 13 (1995).
- 22. Ю.А. Вашптанов. Письма в ЖФТ, 23, 77 (1997).
- А.Б. Матвеева, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТП, 29, 2180 (1995).
- 24. П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, А.В. Петров, А.В. Петрухин, , В.Ю. Тимошенко. Поверхность. Физика, химия, механика, 6, 75 (1994).
- 25. А.В. Петров, А.В. Петрухин. ФТП, 28, 82 (1994).
- 26. C.C Yeh. K.Y.J. Hsu, L.K. Samanta, P.P. Chen, and H.L. Hwang. Appl. Phys. Lett., 62, 1617 (1993).
- 27. D.W. Boeringer, R. Tsu. Appl. Phys. Lett., 65, 2332 (1994).
- 28. А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь. Письма в ЖТФ, 23, 59 (1997).

- 29. R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R.P. Vasquez. Appl. Phys. Lett., 60, 995 (1992).
- 30. J. Sarathy, S. Shin, Kim Jung, C. Tsai, K.-H. Li, D.-L. Kwong, J.C. Campbell, Shueh-Li Yau, and A.J. Bard. Appl. Phys. Lett., 60, 1532 (1992).
- 31. M. Ben-Chorin, F. Möller, F. Koch. Phys. Rev. B, 49, 2981 (1994).
- А. Милнс и Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975).
- 33. Б.Л. Шарма и Р.К. Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы (М., Сов. радио, 1979).
- 34. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов (М., Мир, 1984).
- 35. P. Hoyer and R. Könenkamp. Appl. Phys. Lett., 66, 349 (1995).

Часть 2. Оригинальные статьи 1. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии, полученном химическим травлением

Аннотация

Исследуются электрические и фотоэлектрические свойства двух типов сэндвич структур Al/пористый кремний (ПК)/монокристаллический кремний (c-Si)/Al с тонкими и толстыми слоями ПК, полученными химическим окрашивающим травлением без приложения электрического поля. Установлено, что свойства структур с тонкими слоями ПК определяются гетеропереходом (ГП) ПК/с-Si. Его свойства объяснены в рамках энергетической зонной диаграммы изотипного ГП с противоположными направлениями изгибов зон по обе стороны перехода, обусловленными проявлением локальных состояний на границе. Фоточувствительность структур с толстым слоем ПК определяется фотопроводимостью (ФП) ПК. Максимум спектральной зависимости ФП слоев ПК находится при 400 – 500 нм. Полученные результаты сравниваются с известными для структур на основе ПК, полученного анодизацией.

Введение

Пористый кремний (ПК) продолжает привлекать внимание в связи с его потенциальными возможностями для создания источников видимого излучения, для интеграции элементов опто- и микроэлектроники на базе кремниевой технологии. Несмотря на интенсивные исследования ПК из-за сложности объекта даже механизмы видимой фотолюминесценции (ФЛ) остаются окончательно невыясненными. Фотоэлектрические (фэ) свойства ПК еще только начинают исследовать [1-23]. А между тем фэ явления являются действенным средством изучения электронных процессов и установления энергетических зонных диаграмм структур. Кроме того, наряду с применением ПК для источников излучения представляет интерес и использование его для фотоприемников.

В работах, посвященных изучению фэ свойств ПК, рассматривали фотопроводимость (ФП) свободных слоев ПК [1], ФП слоев ПК в структурах металл (М)/ПК/монокристаллический кремний (с-Si)/М [2 – 4], замороженную (остаточную) ФП слоев ПК [5], фотодиодные свойства структур М/ПК/с-Si/М

[2, 4, 6 – 16], фотовольтаические их свойства [17, 18], фотоэдс и фотоиндуцированный захват заряда в ПК [18-21], позиционно-чувствительный фотовольтаический эффект [22, 23]. Известные фоточувствительные структуры представляют собой, как правило, структуры сэндвич типа М/ПК/с-Si/M, в которых слой ПК толщиной от нескольких микрометров до ~100 мкм формируется электрохимическим травлением с-Si. В принципе механизм травления при анодизации и без приложения поля аналогичны, и слои ПК, полученные этими двумя способами, обладают подобной видимой ФЛ при комнатной температуре. Но химическое окрашивающее травление более простое, не требует использования специальных устройств, является менее грубым процессом, позволяющим получать тонкие (менее 1 мкм), более однородные по толщине слои ПК и более гладкую их поверхность [24, 25]. В данной работе изучаются свойства фоточувствительных структур Al/ПК/p-Si/ Al, в которых слои ПК формировали окрашивающим химическим травлением без приложения поля. Цель данной работы – исследовать электрические и фотоэлектрические свойства таких структур, сопоставить полученные результаты с таковыми для известных структур на основе ПК, полученного анодизацией, и проанализировать их а рамках принятых энергетических зонных диаграмм структур.

Образцы и методика эксперимента

В фоточувствительных структурах сэндвич типа М/ПК/с-Si/М могут проявляться свойства Шоттки барьера М/ПК, самого ПК и гетероперехода (ГП) ПК/с-Si. Используемый нами подход по преодолению связанных с этим сложностей при установлении механизма фоточувствительности состоит в реализации случая тонкого низкоомного слоя ПК, когда смещение преимущественно приложено к ГП, и его свойства определяют свойства структуры и случая толстого высокоомного слоя ПК, когда внешнее приложенное напряжение преимущественно падает на ПК, и свойства структуры задаются слоем ПК.

Исходными образцами служили подложки р-типа (100) Si с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Их погружали в раствор HF:HNO₃:H₂O = 1:3:5 (по объему). Используемые реактивы: 49% HF, 70% HNO₃. Время травления составляло до 10 – 15 мин, а толщины слоев были менее 1 мкм (тонкие слои

ПК). Толстые слои ПК получали также химическим травлением, но p-Si, подвергнутого предварительной модификации импульсами YAG лазера, работающего в режиме свободной генерации (длина волны излучения $\lambda = 1.06$ мкм, энергия в импульсе $E_i = 0.3$ Дж, длительность импульса $t_i = 2 \cdot 10^{-4}$ с) [26]. Луч лазера фокусировался оптическим блоком COK-1 и перемещался по поверхности кремниевой пластины по заданному рисунку. Так как скорости травления лазерно рекристализованного кремния превышали таковые для необлученного, то это позволило не только нефотолитографическим путем формировать топологию слоев ПК, но и получать толстые (более 1 мкм) слои ПК. Сопротивление слоев ПК контролировалось и дополнительными обработками, например, обезвоживанием путем высушивания и др.

При возбуждении излучением азотного лазера слои ПК обладали видимой ФЛ с максимумом при 650 – 750 нм. Максимум спектра возбуждения ФЛ находился при 300 нм. Релаксационные спектры ФЛ обнаружили быстрые коротковолновые полосы и медленные длинноволновые [27], то есть фл свойства этих слоев аналогичны свойствам ПК, полученного анодизацией.

Для формирования сэндвич структур на поверхность ПК напыляли пленку алюминия, площадь контакта составляла ~ 1 мм². Омический контакт к подложке создавали вжиганием алюминия в p-Si.

Измеряли статические вольт-амперные характеристики (ВАХ) в темноте и на свету, динамические ВАХ, а также спектральные зависимости чувствительности структуры при приложении запорного смещения и в режиме холостого хода. ВАХ измеряли на автоматизированной установке, собранной на основе ЭВМ "Поиск-1.02". Напряжение на образец подавали от источника постоянного тока Б5-47, имеющего цифровое управление, и контролировали цифровым вольтметром В7-34А. Диапазон подаваемых напряжений составлял 0 – 30 В, а измеряемых токов – $5 \cdot 10^{-11}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ А. Напряжение изменяли по возрастающей и спадающей ступенчатой зависимости с шагом 0.1 В, с различной длительностью ступени (0.1, 10 с) и интервалом между ними в 200 нс.

Результаты и их обсуждение

В структурах с низкоомным слоем ПК ВАХ в темноте (рис. 1,a,кp1) носит выпрямляющий характер. Отношение токов в пропускном и запорном направлениях при нескольких вольтах приложенного смещения достигает ~

 10^5 . Положительная ось кривой ВАХ (пропускное направление) соответствует положительному смещению, приложенному к p-Si. На обратной ветви всегда наблюдается четко выраженное насыщение. Анализ прямой ветви обнаруживает базовое сопротивление слоя ПК в несколько килоОм и коэффициент неидеальности при небольших смещениях n = 2 – 3. На прямой ветви на ряде образцов проявляются признаки "мягкого" пробоя ГП: за небольшим участком насыщения следует участок резкого увеличения тока (рис. 1,а,вставка).



Рис. 1. ВАХ структур Al/ПК/с-Si/Al: статические (а, б), динамические (с), с тонким (а) и толстым (б, в) слоем ПК, в темноте (1) и на свету (2). На вставках – ветвь ВАХ в темноте с участком насыщения и областью "мягкого" пробоя (а), ветвь ВАХ на свету с участком провала (б), динамические ВАХ для структуры с тонким слоем ПК (в).

При освещении ВАХ (рис. 1,а,кр2) имеет типично фотодиодный характер. Отношение токов на свету (~1·10⁻² Bт/см²) и в темноте при нескольких вольтах запорного смещения составляет 2 – 3 порядка по

величине. С увеличением обратного смещения фототок нарастает очень медленно. Напряжение холостого хода составляет 0.25 – 0.3 В, знак его соответствует обедняющему изгибу зон p-Si.

На динамических ВАХ, на его прямых ветвях присутсвуют петли гистерезиса (рис. 1, в, вставка). Кривые ВАХ, измеренные при изменении напряжения по возрастающей зависимости, лежат ниже кривых ВАХ, снятых при спадающем изменении напряжения, что указывает на проявление медленных ловушек для дырок. На обратных ветвях ВАХ гистерезис не наблюдается.

Спектральная характеристика чувствительности имеет максимум при ~900 нм (рис. 2,a,кр2) и подобна спектральной чувствительности Si фотодиодов, что свидетельствует о преимущественном поглощении излучения в p-Si. Величина чувствительности достигает ~0.1 А/Вт. С увеличением прозрачности фронтального алюминиевого контакта, квантовый выход в максимуме чувствительности высокий, приближается к единице.



Рис. 2. а – Спектральные зависимости чувствительности структур Al/ПК/с-Si/Al с толстым (1) и тонким (2) слоем ПК. б – Спектр фотоотклика структуры с тонким слоем ПК, измеренный в режиме холостого хода.

На спектральных кривых чувствительности, измеренных в режиме холостого хода, наблюдается смена знака фотоотклика в коротковолновой и длинноволновой областях спектра (рис. 2,6).

В структурах с высокоомным слоем ПК ВАХ в темноте симметрична, нелинейна (рис. 1,б). Отношение токов на свету ($\sim 10^{-2}$ BT/cm²) и в темноте составляет 1 – 2 порядка по величине и не зависит от полярности приложенного

напряжения. На некоторых участках ВАХ на свету обнаруживаются провалы, свидетельствующие о проявлении встроенного электрического поля (рис. 1,б,вставка). Петли гистерезиса, указывающие на захват дырок на медленные ловушки, обнаруживаются и на прямой, и на обратной ветвях динамических ВАХ (рис. 1,в). Спектральная зависимость чувствительности характеризуется максимумом в коротковолновой области спектра при 400 – 500 нм (рис. 2,а,кр1).

В данной работе анализируются результаты в рамках модели, не учитывающей проявление барьера Шоттки АІ/ПК. Предварительные измерения ВАХ исследуемых структур с различными пленками металлов (Al, Cu, In, Au), нанесенными как на толстые, так и тонкие слои ПК не обнаружили зависимости параметров барьера Шоттки М/ПК от типа металла. Очевидно, это связано с закреплением уровня Ферми вследствие высокой плотности поверхностных электронных состояний. Аналогичный характер границы М/ПК наблюдали в [17], где при напылении Са, Mg, Sb, Au обнаруживали только зависимость последовательного сопротивления от типа металла, проявляющуюся при больших смещениях. Результаты анализа ВАХ и вольтемкостных характеристик структур позволили авторам [16] пренебречь изгибом зон ПК на границе М/ПК. При исследовании фоточувствительных структур Al/ПК/p-Si/Al авторы [11, 12] также посчитали возможным рассматривать контакт АІ/ПК слабо выпрямляющим. Однако, во многих работах по изучению транспорта носителей заряда и электролюминесценции структур на основе ПК и в некоторых по изучению их фэ свойств были обнаружены выпрямляющие свойства этого контакта. Так, в [29] при анализе механизма токопрохождения в структуре Al/ПК/с-Si/ Al рассматривали модель, включающую два барьера: контактный Al/ПК и ГП, включенные навстречу друг другу, но для структур, в которых отсутствовало насыщение на обратной ветви ВАХ. В этой работе обратная ветвь ВАХ определялась барьером Шоттки и проводимость структуры носила биполярный характер. Заметим, что контактно-инжекционные явления в ПК, их связи с условиями получения структур М/ПК еще только начинают исследовать.

Приведенные выше результаты исследования структуры с тонким слоем ПК находят объяснение в рамках энергетической зонной диаграммы изотипного ГП между широкозонным ПК (2 – 3 эВ) и с-Si (1.1 эВ) с близкими уровнями концентрации носителей и с учетом состояний на границе раздела (рис. 3) [30, 31]. Такая диаграмма для модели ГП в виде двух барьеров Шоттки, включенных навстречу друг другу, была предложена в [11] для анализа чувствительности фотодиодных структур на основе ГП р-ПК/р-Si. Действительно, для такой модели присущи насыщения ВАХ в обоих направлениях (в пропускном направлении участок насыщения может быть и нечетко выраженным из-за проявления "мягкого" пробоя барьера со стороны широкозонного полупроводника) и разнополярные фотоотклики, что и наблюдается в наших экпериментах.



Рис. 3. Энергетическая зонная диаграмма ГП р-ПК/р-Si [11, 33].

При энергии кванта падающего излучения больше ширины запрещённой зоны p-Si, но меньше ширины запрещенной зоны ПК излучение поглощается в p-Si и знак фотоотклика определяется зарядом дырок, движущихся согласно обедняющему изгибу зоны от границы раздела ГП к омическому контакту (положительный фототклик, см. рис.2,б и рис.3). С увеличением энергии квантов падающего излучения до значений, соответствующих энергии ширины запрещенной зоны ПК, происходит фотогенерация дырок в ПК. Отрицательный фототклик в коротковолновой области, связанный с движением этих фотодырок от границы ГП в глубину ПК согласуется с противоположным знаком барьера Шоттки со стороны ПК. Отрицательный фотоотклик в длинноволновой области спектра может быть связан с фотовозбуждением носителей из поверхностных электронных состояний (ПЭС), обусловленных ловушками границы раздела, либо с оптическими переходами из валентной зоны ПК в зону проводимости с-Si. Заметим, что эти ПЭС являются быстрыми ловушками для дырок, в то время как в петлях гистерезиса динамических ВАХ проявляются ловушки медленные с временем релаксации порядка 1 с.

Ранее в [12] для структур Al/ПК/p-Si/Al наблюдали аналогичный гистерезисный эффект и разнополярные фотоотклики. Но для этих структур обратный ток BAX линейно увеличивался с увеличением смещения, а прямой ток экстраполировался экспоненциальной зависимостью. Авторы интерпетировали результаты в рамках модели изотипного ГП, энергетическая зонная диаграмма которого содержит пичок и провал. О проявлении быстрых ловушек границы раздела ГП свидетельствовала наблюдаемая смена знака фотоотклика, а о влиянии медленных ловушек – гистерезис BAX.

При исследовании фотоиндуцированного захвата заряда в ПК в [19] была обнаружена компонента фотоэдс, связанная с областью обеднения в p-Si на границе с ПК, и установлено присутствие медленных состояний на поверхности пор.

Результаты исследования структур с толстым слоем ПК свидетельствуют, что их фоточувствительность определяется фотопроводимостью ПК. С учетом фотолюминесцентных свойств слоев эти результаты позволяют представить энергетическую зонную диаграмму, которая включает: квантоворазмерные с-Si нанокристаллиты с локальными состояниями в квантовой яме и барьерные слои SiO_xH_y, в которых в зависимости от условий формирования ПК меняется состав и, соответственно, высота потенциальных барьеров. Поглощение излучения определяется оптическими переходами между локальными состояниями с-Si нанокристаллитов и между ними и делокализованными состояниями барьерных слоев.

В фотопроводимости участвуют носители, которые дрейфуют, то есть исключаются те, что участвуют в близнецовой излучательной рекомбинации, в излучательной рекомбинации на поверхностных состояниях кристаллитов, поэтому квантовый выход фотопроводимости мал. Отсюда следует, что требования к увеличению интенсивностей фотолюминесценции и фотопроводимости противоположны. Для увеличения интенсивности фотолюминесценции необходимо ограничить истекание носителей из Si нанокристаллитов, а для увеличения ФП наоборот, снижать потенциальные барьеры, ограничивающие токоперенос. Поскольку подвижности носителей заряда в ПК низкие, не превышают $10^{-2} - 10^{-3}$ см²/В·с [32], и произведение дрейфовых величин подвижности на время жизни носителей заряда составляет $\mu \cdot \tau \sim 10^{-10}$ см²/с [34], то даже при больших электрических полях длины дрейфа

носителей не более 1 мкм. Поэтому для увеличения коэффициента собирания носителей заряда следует использовать тонкие слои ПК.

Ключевые вопросы фотопроводимости слоев ПК – что есть область протекания носителей заряда и каков механизм их транспорта. Так как ПК представляет собой нанокомпозит, в матрице пористого гидрированного оксида кремния которого содержатся отрезки квантовых нитей и квантовые точки с-Si, то возможно как тунеллирование носителей заряда через барьеры между кремниевыми нанокристаллитами, так и протекание носителей, инжектированных из кремниевых нанокристаллитов, по областям интерфейса и барьерных слоев. Не только в зависимости от условий получения слоев, а следовательно, их микроструктуры, но и от условий измерения фотопроводимости: уровня возбуждения, температуры, напряженности электрического поля будут отличаться и области протекания, и механизмы переноса. Транспортные свойства, ФП слоев ПК еще только начинают изучаться.

Итак, в работе исследованы вольт-амперные и спектральные характеристики фотооткликов структур Al/ПК/с-Si/Al, в которых, в отличие от известных, слои ПК получены химическим травлением без приложения поля. Показано, что в таких структурах могут быть достигнуты более просто не только фотолюминесцентные, но и электрические, и фотоэлектрические свойства, аналогичные таковым в структурах на основе ПК, сформированного анодизацией. Обращено внимание на эффективность использования в электрических приборных структурах тонких (менее 1 мкм) слоев ПК, более однородных, с гладкой поверхностью и меньшими токами утечки, просто получаемыми химическим травлением. Установлено, что фотодиодные свойства структур определяются изотипным ГП p-ПК/p-Si с учетом проявления локальных быстрых состояний на границе раздела. Фоточувствительность структур, в которых не проявляются свойства барьеров М/ПК и ГП ПК/с-Si, определяется фотопроводимостью ПК, максимум спектральной зависимости которой находится при 400 – 500 нм. Обнаружено проявление медленных ловушек слоев ПК по петлям гистерезисов ВАХ.

Список литературы

P. Heimonaz, O. Klíma, A. Hospodková, E. Hulicius, J. Oswald, E. Šípek, and J. Kočka. Appl. Phys. Lett., 64, 3118 (1994).

- T. Ozaki, M. Araki, S. Yoshimura, H. Koyama, N. Koshida. J. Appl. Phys., 76, 1986 (1994).
- 3. M.J. Heben, Y.S. Tsuo. MRS Symp. Proc., 283 (1993).
- 4. A. Dafinei, G. Cracium, C. Flueraru, C. Sargentis, and E. Niculescu. CAS'97 Proc. of the 1997 Int. Semicond. Conf., (Sinaia, Romania, 1997), p.189.
- 5. W.H. Lee, H. Lee, and C. Lee. J. of Non- Cryst. Sol., 164 166, 965 (1993).
- J.P. Zheng, K.L. Jiao, W.P. Shen, W.A. Anderson, H.S. Kwok. Appl. Phys. Lett., 61, 459 (1992).
- 7. H. Shi, Y. Zheng, Y. Wang, and R. Yuan. Appl. Phys. Lett., 63, 770 (1993).
- Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели, И.Д. Ярошецкий. ФТП, 27, 1371 (1993).
- 9. L.Z. Yu, C.R. Wie. Sensors and Actuators A, 39, 253 (1993).
- 10. C. Tsai, K.- H. Li, J.C. Campbell, and A. Tasch. Appl. Phys. Lett., 62, 2818 (1993).
- L.A. Balagurov, D.G. Yarkin, G.A. Petrovicheva, E.A. Petrova, A.F. Orlov, and S.Ya. Andryushin. J. Appl. Phys., 82, 4647 (1997).
- 12. А.Н. Лаптев, А.В. Проказников, Н.А. Рудь. Письма в ЖТФ, 23, 59 (1997).
- Е.В. Астрова, А.А. Лебедев, А. Д. Ременюк, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 31, 159 (1997).
- 14. В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь. ФТП, 31, 245 (1997).
- 15. N.J. Pulsford, G.L. J.A. Rikken, Y.A.R.R. Kessener, E.J. Lous, and A.H.J. Venhuizen. J. of Lumin., 57, 181 (1993).
- 16. C. Peng, K.D. Hirschman, and P.M. Fauchet. J. Appl. Phys., 80, 295 (1996).
- 17. G. Smestad, M. Kunst, C. Vial. Sol. Energy Mat. and Sol. Cells, 26, 277 (1992).
- 18. Ю.А. Вашптанов. Письма в ЖФТ, 23, 77 (1997).
- А.Б. Матвеева, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. ФТП, 29, 2180 (1995).
- 20. П.К. Кашкаров, Е.А. Константинова, А.В. Петров, А.В. Петрухин, В.Ю. Тимошенко. Поверхность. Физика, химия, механика, 6, 75 (1994).
- 21. А.В. Петров, А.В. Петрухин. ФТП, 28, 82 (1994).
- 22. C.C Yeh. K.Y.J. Hsu, L.K. Samanta, P.P. Chen, and H.L. Hwang. Appl. Phys.

Lett., 62, 1617 (1993).

- 23. D.W. Boeringer, R. Tsu. Appl. Phys. Lett., 65, 2332 (1994).
- 24. R.W. Fathauer, T. George, A. Ksendzov, and R.P. Vasquez. Appl. Phys. Lett., 60, 995 (1992).
- 25. J. Sarathy, S. Shih, Kim Jung, C. Fsai, K.-H. Li, D.-L. Kwong, J.C. Campbell, Shueh-Li Yau, and A.J. Bard. Appl. Phys. Lett., 60, 1532 (1992).
- 26. С.В. Свєчніков, Л.Л. Федоренко, Е.Б. Каганович, А.Д. Сардарли, С.П. Дикий, С.В. Баранець. УФЖ, 39, 704 (1994).
- 27. Л.Л. Федоренко, А.Д. Сардарлы, Э.Б. Каганович, С.В. Свечников, С.П. Дикий, С.В. Баранец. ФТП, 31, 6 (1997)
- 28. С.В. Свечников, Э.Г. Манойлов, Э.Б. Каганович, В.С. Двирняк. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника (Киев, Наукова думка, 1997) вып. 32, с. 19.
- 29. С.П. Зимин, В.С. Кузнецов, Н.В. Перч, А.В. Проказников. Письма в ЖТФ, 20, 22 (1994).
- А. Милнс и Д. Фойхт. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник (М., Мир, 1975).
- Б.Л. Шарма и Р.К. Пурохит. Полупроводниковые гетеропереходы (М., Сов. радио, 1979).
- 32. Л.Л. Казакова, А.А. Лебедев, Э.А. Лебедев. ФТП, 31, 7 (1997).
- 33. P.H. Hao, X.Y. Hou, F.L. Zhang, and Xun Wang. Appl. Phys. Lett., 64, 3602 (1994).
- 34. O.Klíma, P. Hlinomaz, A. Hospodková, J. Oswald, and J. Kočka. J. of Non-Cryst. Solids, 164 – 166, 961 (1993).

Структуры на основе нанокомпозитных пленок кремния (Si HK), полученных лазерным испарением 2.1. Токопрохождение в структурах ITO/Si HK/Al

Аннотация

Измерены ВАХ МДП (Al/Si HK/ITO) сэндвич структур на основе Si нанокомпозитных (Si HK) пленок, полученных лазерным испарением Si в атмосфере кислорода. Обнаружен гистерезис динамических ВАХ, обусловленный проявлением постоянного встроенного заряда, захваченного на ловушки в SiO_x фазе. Предполагается, что наблюдаемое уменьшение захвата заряда в пленках, содержащих большие концентрации Si нанокристаллической фазы, связано с преимущественным механизмом токопрохождения в этих структурах – прямым туннелированием носителей между Si частицами через SiO_x барьер и туннелированием носителей из ловушек в Si частицы.

Кремниевые нанокомпозитные (НК) пленки представляют собой Si нанокристаллы (нк-Si), Si кластеры, частицы аморфного кремния (a-Si) с размерами в несколько нанометров (Si наноструктуры) в SiO_x, SiN_x, SiC, a-Si матрицах. Интерес к ним обусловлен их уникальными оптическими и электрическими свойствами. В Si HK пленках обнаружена фото- и электролюминесценция в видимой области спектра при комнатной температуре. Отличные от монокристаллического кремния (c-Si) свойства определяются квантовым ограничением носителей в Si наночастицах, когда их размеры меньше длины волны де Бройля. Разработки электролюминесцентных структур на основе Si HK пленок направлены на создание Si источников излучения, на интеграцию элементов опто- и микроэлектроники на базе кремниевой технологии.

Светоизлучающие структуры на основе Si HK пленок еще только начинают получать и исследовать. Их создание требует знания механизма токопрохождения носителей в них. В данной работе изучаются вольт-амперные характеристики (BAX) в темноте Si HK пленок, полученных реактивным лазерным распылением кремния. В наших предыдущих работах [1 – 3] было показано влияние условий получения этих пленок на структуру, оптические и фотолюминесцентные (ФЛ) свойства. Были получены двухфазные наноструктуры нк-Si/SiO_x с эффективной ФЛ в видимой области спектра при комнатной температуре.

Образцы для исследования представляют собой планарные (сэндвич) структуры. Si HK пленки наносили методом лазерной абляции с-Si мишени на стеклянные подложки с прозрачным проводящим покрытием $\ln_x Sn_{1-x}O_y$ (ITO). В качестве верхнего контакта использовали тонкие пленки алюминия. Осаждение проводили в атмосфере гелия при давлении ~1,3 · 10⁻¹ Па (0 тип пленок), при остаточном давлении в вакуумной камере ~1,3 · 10⁻² Па (I тип), в атмосфере кислорода с варьированием давления от 1 до 20 Па. II – IV типы пленок получены при давлениях кислорода соответственно 1,33 Па, 6,65 Па и 13 Па. Мишень распыляли YAG : Nd⁺³ лазером, работающим в режиме модулированной добротности, с длиной волны излучения – 1,06 мкм, энергией в импульсе – 0,2 Дж, длительностью импульса – 10 нс и частоте их повторения – 25 Гц. Скорости нанесения пленок составляли от 3 до 7,5 нм/с, а толщины пленок лежали в диапазоне от 20 до 1000 нм.

ВАХ измеряли на автоматизированной установке, собранной на основе ЭВМ Поиск-1.02. Напряжение на образец подавали от источника постоянного тока Б5-47, имеющего цифровое управление, и контролировали цифровым вольтметром В7-34А. Ток регистрировали электрометрическим усилителем постоянного тока У5-11, выходной сигнал которого снимали вольтметром В7-34А. Диапазон измеряемых токов составлял $5 \cdot 10^{-11}$ A – $1 \cdot 10^{-2}$ A, а подаваемых напряжений 0 – 30 В. Напряжение изменяли по возрастающей и спадающей ступенчатой зависимости с шагом 0,1 В и различной длительностью ступени (0,1, 10 с) и интервалом между ними в 200 нс.

На рис.1 приведены динамические ВАХ всех пяти типов структур.Из рис. видно, что ВАХ резко нелинейны, характеризуются гистерезисом, петля гистерезиса расширяется с увеличением парциального давления кислорода. При напряжения менее 10 В токи достигают нескольких миллиампер, большие токи присущи пленкам, полученным при меньшем давлении кислорода. Эти ВАХ присущи структурам, впервые подвергнутым измерениям.

На рис.2 даны ВАХ структур, полученные в двух последовательных во времени циклах измерений (1, 2) и при двух длительностях ступени напряжения – 0,1 с (1, 2) и 10 с (3).



Рис. 1. Динамические BAX структур ITO/Si HK/Al. Номер на кривой соответствует типу структуры. Толщины пленок – 100 нм, площадь структур – 0,25 см². Стрелки на кривых указывают направления изменения напряжения. Длительность ступени напряжения – 0,1 с, шаг – 0,1 В. Отрицательное напряжение приложено к ITO (ITO⁻).



Рис. 2. ВАХ структур: 1, 2 – динамические для I типа при двух последовательных во времени измерениях; 3, 4 – динамическая и статическая для III типа. Длительности ступеней напряжения: 1–3 – 0,1 с, 4 – 10 с.

Из рис.2 видно, что гистерезис зависит от скорости изменения напряжения и не восстанавливается в первоначальном виде при последующих измерениях. Гистерезис исчезает при длительностях ступени напряжения в 10 с (3), что свидетельствует о том, что за такие времена заканчиваются не только переходные процессы, связанные с геометрической емкостью, но и процессы установления тока, обусловленные присутствием локализованных электронных состояний.

Известно, что гистерезис на динамических ВАХ, который зависит от скорости изменения напряжения, связан с постоянным зарядом, захваченным ловушками в оксидах (см. [31] из [4]). Аналогичный характер ВАХ наблюдали в [4] на образцах МДП структур Al/SiO₂:Si/n⁺-Si на основе двухфазных пленок нк-Si/SiO₂, полученных химическим осаждением из паровой фазы.

Учитывая, как было показано в наших предыдущих работах [1 - 3], что концентрация нк-Si и их размеры возрастают при переходе от IV-го типа пленок к 0-му, а состав матрицы SiO_x (x) изменяется с уменьшением давления кислорода от $x \ge 1,5$ до $x \le 1$, можно утверждать, что с увеличением доли нк-Si фазы уменьшается плотность постоянного встроенного заряда ловушек в исследуемых нанокомпозитных пленках. Другим важным следствием увеличения доли нк-Si фазы является более низкие электрические поля, необходимые для эффективной инжекции носителей в структуру и осуществления переноса больших потоков носителей. При создании ЭЛ структур это необходимое условие для повышения эффективности ЭЛ, т.к. вероятность излучательных поцессов невелика.

Для объяснения резкого уменьшения проявления локализованных электронных состояний оксидов при переходе от SiO₂ пленок к нашим Si HK пленкам, полученным лазерной абляцией Si в кислородной среде, необходимо понимание механизма токопрохождения в этих металл-нанокомпозитполупроводник структурах. На рис.3 приведены статические ВАХ структур III типа при двух полярностях приложенного напряжения (1, 2), при двух температурах: жидкого азота и комнатной (4, 5), для трех толщин пленок (1, 3, 4). Из рис.3 видно, что токи для разных полярностей смещения отличаются не более чем в несколько раз, что в области высоких полей температурная зависимость тока практически отсутствует, также очень слабая зависимость тока от толщины пленок. Такие механизмы транспорта носителей как прыжковый, эмиссии Шоттки и Френкеля-Пула, характеризующиеся большими энергиями термической активации, представляются маловероятными. Токи, ограниченные пространственным зарядом, (ТОПЗ) и туннельная (полевая) эмиссия более вероятны из-за слабой или вообще отсутствующей температурной зависимости тока. Но при ТОПЗ должна наблюдаться резкая (кубическая) обратная зависимость тока от толщины пленок (I ~ 1⁻³) и квадратичная от напряжения (I \sim V²), что не имеет места в наших структурах (рис.3). Сказанное

свидетельствует в пользу туннельного (полевого) механизма токопрохождения.



Рис. 3. Зависимость статических ВАХ структур III типа от полярности приложенного напряжения: $1 - \text{ITO}^-$, $2 - \text{ITO}^+$, T = 300 K, d = 100 нм; от толщины Si HK пленки, нм: 1 - 100, 3 - 500, 4 - 1000, T = 300 K, ITO⁻; от температуры, K: 4 - 300, 5 - 77, d = 1000 нм, ITO⁻.

Оценки средних напряженностей полей в наших структурах дают $E \sim 10^5$ B/см.

Известно [4, 5], что для прямого туннелирования носителей между частицами Si (или металла) в керметах (Si(Ni, Pd, Au): SiO₂) требуемые поля определяются выражением

$$E > \frac{kT}{e\omega}$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, е – заряд электрона, $\omega = s + d$, s – расстояние между частицами, d – размер частиц. Оценки показали, что при комнатной температуре и ω в диапазоне величин 5 ÷ 25 нм напряженности поля составляют E ≈ (5 ÷ 1)·10⁴ B/см, что значительно меньше полей в исследуемых нами структурах.

Для туннелирования носителей из с-зоны Si частиц в с-зону SiO₂ поля определяются выражением

$$E > \frac{\Phi}{es}$$
,

где Φ – высота потенциального барьера между с-Si и с-SiO₂ \approx 3 эB. Для s в диапазоне величин 5 \div 10 нм напряженности поля составляют E \approx (6 \div 1,5) \cdot 10⁶ В/см, что превышает величины полей в исследуемых нами структурах. Отсюда следует, что, очевидно, преимущественный механизм токопрохождения связан с прямым туннелированием носителей между нк-Si частицами через SiO_x

барьеры.

Известно, что полевая эмиссия описывается уравнением Фаулера-Нордгейма

$$j \sim E^2 exp \left[\frac{-8\pi (2m^*)^{\frac{1}{2}} (e\Phi_B)^{\frac{3}{2}}}{3ehE} \right],$$

где m^{*}, е – эффективная масса и заряд электрона, h – постоянная Планка, $\Phi_{\rm B}$ – высота потенциального барьера. Оно было впервые получено для полевой эмиссии электронов из металлов "холодных" катодов. Для установления вида ВАХ, соответствующих уравнению Фаулера-Нордгейма, определяют зависимость в области барьера напряженности поля от приложенного напряжения. В [15] из [6] было показано, что кроме традиционной ВАХ

$$j \sim E^2 exp\left[\frac{-E_0}{E}\right],$$

где E₀ = Const, для треугольного потенциального барьера (область обеднения с плотностью эффективного заряда N), в котором

$$\mathbf{E} = \left(\frac{8\pi \mathrm{Ne}}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{V}^{\frac{1}{2}},$$

где є – диэлектрическая постоянная, ВАХ приобретает вид

$$j \sim \text{Eexp}\left[-\left(\frac{E_0}{E}\right)^{\frac{1}{2}}\right].$$

Абелес с сотрудниками [5] показал, что в керметах Pt(Au, Ni): SiO₂ в области высоких полей $E > \frac{kT}{e\omega}$ туннелирование между частицами металла дает ВАХ в виде

$$j \sim \text{Eexp}\left[\frac{-E_0}{E}\right].$$

Сопоставление ВАХ одной из структур в координатах $I/V^2-1/V$, I/V-1/V, I/V-1/V, I/V-1/V, I/V-1/V, I/V-1/V показало, что экспериментальным точкам в большем диапазоне токов соответствует кривая в координатах I/V-1/V (рис.4). С учетом сказанного выше, полученный вид ВАХ свидетельствует в пользу туннелирования носителей между нк-Si частицами через SiO_x барьер. Но именно с таким механизмом токопрохождения в [4] было связано резкое уменьшение постоянного захваченного заряда на ловушках в Si HK пленках. Во-первых, из-за того, что малая часть электронов попадает в с-зону SiO₂, откуда эффективен захват на ловушки, а вовторых, из-за прямого туннелирования захваченных ловушками носителей к ближайшим Si частицам.



Рис. 4. ВАХ кривой 4 рис.3 в координатах I/V-1/V.

Таким образом, как и в [4], для исследуемых нами пленок гистерезис ВАХ может быть объяснен захватом носителей на локализованные электронные состояния, а его уменьшение с увеличением концентрации нк-Si фазы – с полевым механизмом токопереноса между Si частицами.

Список литературы

- Фотлюминесценция Si композитных пленок / С.В. Свечников, Э. Б. Каганович, Э.Г. Манойлов и др. // Материалы VI Международного симпозиума "Тонкие пленки в электронике", том 1, Москва Киев -Херсон, Киев: Наук. думка. 1995. С. 117 119.
- Оптические постоянные пленок, полученных лазерным распылением кремния / С.В. Свечников, Э.Г. Манойлов, Э.Б. Каганович и др. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1996. – Вып. 31. – С. 34 – 39.
- 3. Оптичні властивості композиційних плівок Si, одержаних лазерним напиленням / І.З. Індутний, Е.Б. Каганович, Е.Г. Манойлов та інші // Український Фізичний Журнал 1997. **42**, № 1. С. 85 87.
- 4. Charge transport and trapping phenomena in off-stoichiometric silicon dioxide films / D.J. DiMaria, D.W. Dong, C. Falcony et al. // J. Appl. Phys. 1983. 54, № 10. P. 5801 5826.
- 5. Structural and electrical priperties of granular metal films / B. Abeles, P. Sheng,

M.D. Coutts, and Y. Arie // Advances in Physics. – 1975. – **24**, № 3. – P. 407 – 461.

 Maruska H.P., Stevenson D.A. Mechanism of light production in MIS diodes; GaN:Mg violet light-emitting diodes // Sol. St. Electronics. – 1974. – 17, № 11. – P. 1171 – 1179.

2.2. Фотодиодные свойства структур на основе гетеропереходов Si HK/c-Si

Аннотация

Для получения Si нанокомпозитных (НК) пленок и гетеропереходов Si HK/ p-Si использовали метод лазерной абляции с осаждением на плоскость мишени. Представлены результаты по измерению фотолюминесценции (ФЛ), спектров комбинационного рассеяния света (КРС) полученных Si HK пленок и электрических, фотоэлектрических свойств фотодиодных структур на основе сформированных Si HK/p-Si гетеропереходов.

Метод лазерной абляции использовали для получения Si HK пленок с ФЛ в видимой области спектра [1–7]. Si нанокластеры, средние размеры диаметров которых составляли 3–5 нм, экпонируемые на воздухе, обладали эффективной, стабильной ФЛ, спектр которой перекрывал область от красной до зелено-голубой [1]. Мишень для абляции, которую использовали в [2], представляла собой пористый кремний, полученный анодизацией. В [3, 4] Si HK пленки были сформированы не только на подложке, но и на мишени. Авторы получили возможность наблюдать корреляцию между полосой ФЛ и соответствующим размером Si нанокристаллов в соответствии с квантоворазмерной природой ФЛ.

В наших предыдущих работах [5–7] были исследованы структурные, оптические, электрические свойства, ФЛ в видимой области спектра Si HK, полученных лазерной абляцией с осаждением на подложку, удаленную от плоскости мишени.Основные недостатки этих пленок состояли в их шероховатой поверхности из-за широкого диапазона распределения размеров Si нанокристаллов: от нескольких нанометров до нескольких микрометров. Это приводило к высокой неоднородности электрического поля, приложенного к этим пленкам в структуре сэндвич типа. Поэтому первая задача в данной работе состояла в формировании Si HK пленок с гладкой поверхностью, пригодных для приборных структур. Вторая задача включала формирование фотодиодных структур на базе гетеропереходов Si HK/p-Si. Насколько нам известно, в литературе отсутствуют сведения о таких структурах.

Пленки формировали методом импульсного лазерного испарения (лазерной

абляцией) с осаждением на плоскость мишени. Установка включала ИАГ:Nd³⁺ лазер (длина волны 1.06 (0.53) мкм, энергия в импульсе 0.2 (0.07) Дж, длительность импульса 10 нс, частота импульсов 25 Гц) и стандартный вакуумный пост с остаточным давлением 10⁻³ Па. Лазерный луч фокусировали в пятно диаметром 500 мкм и он сканировал мишень - монокристаллический кремний (c-Si). При абляции в камеру вводили инертный газ, давление которого подбирали таковым, чтобы наноразмерные частицы кремния возвращались в плоскость мишени (p = $2.6 \cdot 10^2$ Па для Не, p = 26 Па для Ar). Осаждение проводили на с-Si подложку, слюду, стекло. Более мелкие частицы осаждаются на большем расстоянии от оси факела (до 15 мм), более крупные - вблизи оси. Толщины пленок составляли 10-150 нм и уменьшались с увеличением расстояния от оси факела (см. рис. 1). Наибольшие скорости роста пленок - несколько нанометров в минуту.



Рис. 1. Зависимость толщины пленки в точке X, отстоящей от оси эррозионного факела. Режим осаждения: $p = 2.6 \cdot 10^2 \text{ Па}$, He, λ лазера = 1.06 мкм.

На вставке рис.2 даны спектры ФЛ этих двух областей образца (ближней и дальней), осажденного на слюду. С удалением от оси эрозионного факела интенсивность красной полосы ФЛ уменьшается, положение голубой полосы сдвигается в сторону более высоких энергий.

Результаты измерения спектра комбинационного рассеяния света для пленок этих же двух областей образца, осажденного на слюду, приведены на рис. 2. Пики спектра для ближней и удаленной областей лежат вблизи 517.5 см⁻¹ и 516 см⁻¹ с полушириной полос – 5.8 см⁻¹ и 7 см⁻¹ соответственно. Средние

Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В. Свечников

размеры Si нанокристаллов оценены как 10 нм и 8 нм. Абсолютные значения величин могут быть объяснены с учетом напряжений в пленке помимо эффекта фононного ограничения. Тем не менее прослеживается корреляция между сдвигом пика рамановского спектра и спектра ФЛ. Это свидетельствует в пользу квантоворазмерной природы видимой ФЛ. При этом не следует ограничиваться простой моделью дискретных уровней из-за квантового ограничения носителей заряда. В модели усложненной учитывается влияние волновой функции носителей заряда на поверхности нанокристалла^{*}.



Рис. 2. Спектр КРС в областях пленки: удаленной (3) и ближней (2) от оси факела. Для сравнения дан спектр КРС для с-Si (1). Условия измерения: T = 300 K, длина волны возбуждения 488 нм, мощность ~ 100 мВт. Полосы, обозначенные * обусловлены плазменным разрядом и использованы при расчете точного положения рамановских пиков. Сплошные кривые – теоретические. На вставке – ФЛ спектры при возбуждении N₂ лазером (λ = 0.34 мкм, Dt = 8 нс) в ближней (1) и удаленной (2) областях пленки.

На вставке рис. 2 были приведены интегральные во времени спектры ФЛ с временным разрешением. Их измеряли с помощью методики регистрации слабых световых потоков на уровне счета отдельных фотонов. Сигнал фототока с выхода фотоумножителя оцифровывался и накапливался в сумматоре. На рис. 3 приведены спектры ФЛ с временной задержкой строба относительно импульса лазера. Для свежеосажденной пленки времена релаксации ФЛ быстрые, меньше порога чувствительности установки (20 нс), и на вставке рис. 2 даны спектры, измеренные при стробе 250 нс во время действия лазерного импульса. Была обнаружена трансформация спектров ФЛ в процессе старения при экспозиции

^{*} Измерения спектра и расчет размеров Si нанокристаллов выполнено А.Я. Юхимчуком, за что приносим ему искреннюю благодарность.

на воздухе. На состаренных образцах (~ 2 месяца) наблюдали более медленные времена релаксации (микросекундные), которые увеличивались по мере старения. Кривая медленной компоненты спада ФЛ была неэкспоненциальной, аппроксимировалась кусочной экспоненциальной функцией. Как видно из рис. 3, с увеличением задержки строба исчезает не только коротковолновая часть спектра, как обычно видели в пористом кремнии, но и самая длинноволновая часть. Таким образом эти измерения обнаружили, что наиболее длинноволновая полоса ФЛ не красная, а желтая. Представляется возможным связать более длинновременную компоненту ФЛ с поверхностными состояниями Si нанокристаллов, которые трансформируются при старении.



Рис. 3. Спектры ФЛ с временным разрешением для Si НК пленки.

Формируя фотодиодные структуры, мы наносили (n) Si HK пленки на p-Si ($\rho = 10 \ \Omega \cdot cm$) подложки, расположенные в плоскости мишени, лазерной абляцией n-Si (5 $\Omega \cdot cm$). Омичность тыловых контактов образцов к p-Si обеспечивалась напылением Al с последующим отжигом лазером. Также напылялись Al, Au, In лицевые контакты (1 x 1 мм²) к (n) nc-Si.

ВАХ в темноте проявляют типичные выпрямляющие свойства (рис. 4, кр. 1). Коэффициент выпрямления при смещении несколько вольт достигает величины ~ $10^3 - 10^4$. Положительная ось ВАХ (пропускное направление) соответствует положительному смещению, приложеному к p-Si. На обратной ветви ВАХ всегда четко наблюдали насыщение тока. При освещении ВАХ (рис. 4, кр. 2) типична для фотодиода. Отношение тока при освещении и в темноте при нескольких вольтах обратного смещения – $10^2 - 10^3$. Напряжения холостого

хода составляют 0.2 – 0.4 В, и их знак согласуется с обедняющим изгибом зон с-Si (вставка на рис. 4).



Рис. 4. ВАХ структуры Au/(n) Si HK/p-Si/Al в темноте (1) и при освещении (2). На вставке ВАХ в линейном масштабе.

Спектральная зависимость фоточувствительности указывает, что поглощение имеет место и в Si HK, и в p-Si, а величина фоточувствительности достигает в лучших образцах ~ 0.1 - 0.2 А/Вт (рис. 5, кр. 1).



Рис. 5. Спектры фоточувствительности (1) и напряжения холостого хода (2) исследуемых структур.

На спектральной характеристике фотоотклика, измеренной в режиме холостого хода, изменения знака фотоотклика в коротковолновой и длинноволновой областях не наблюдается (рис. 5, кр. 2). Одинаковый знак фотонапряжения указывает, что пленка Si HK ведет себя как полупроводник п-

типа. Так что фотодиодные свойства исследованных структур определяются анизотипным гетеропереходом p-Si / (n) Si HK.

Список литературы

- 1. L.N. Dinh, L.L. Chase, M. Balooch, L.J. Terminello, F. Wooten. Appl. Phys. Lett., 65, 3111 (1994).
- 2. R. Laiho, A.Pavlov. Thin Sol. Films, 255, 9 (1995)
- I.A. Movtchan, R.W. Dreyfus, W. Marine, M. Sentis, M. Autric, G. Le. Lay, N. Merk. Thin Sol. Films, 255, 286 (1995).
- 4. L. Patrone, D. Nelson, V. Safarov, M. Sentis, and W. Marine. MRS, Strasburg, Spring 1998.
- С.В. Свечников, Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.П. Дикий, Л.Л. Федоренко. Материалы IV Международного Симпозиума Москва-Киев-Херсон, т. II, 117 (1995).
- Э.Б. Каганович, Э.Г. Манойлов, С.В.Свечников, В.С. Двирняк. УФЖ, 46, 742 (1998).
- R. Ciach, J. Morgiel, W. Maziaz, E.G. Manoilov, E.B. Kaganovich, S.V.Svechnikov, E.M. Sheregii. Thin Sol. Films, 318, 154 (1998).