

Улучшение деградационной стойкости кремниевых наноструктур осаждением алмазоподобных углеродных пленок

© Н.И. Ключи[¶], Н.А. Семенов, И.М. Хацевич, А.В. Макаров, А.Н. Кабалдин,
Ф.В. Фомовский*, Вэй Хань[†]

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

* Кременчугский национальный университет им. Михаила Остроградского,
03028 Кременчуг, Украина

[†] Институт физики, Дзилинский университет,
130012 Чаньчунь, КНР

(Получена 17 декабря 2014 г. Принята к печати 5 февраля 2015 г.)

Установлено, что осаждение алмазоподобной углеродной пленки на структуру с нанокластерами кремния в матрице диоксида кремния приводит к повышению интенсивности длинноволновой фотолюминесценции нанокластеров кремния благодаря пассивации рекомбинационно-активных центров водородом и к смещению максимума фотолюминесценции в область большей фоточувствительности солнечных элементов на основе кремния. Также показано, что деградационная стойкость таких структур к действию γ -облучения улучшается благодаря осаждению алмазоподобной углеродной пленки, что также обусловлено эффектом пассивации радиационно-индуцированных рекомбинационно-активных центров водородом, который высвобождается из пленки во время обработки.

1. Введение

Одним из возможных применений кремниевых наноструктур наряду с хорошо известными, такими как применение в производстве сенсоров [1] в качестве антиотражающих слоев [2] для эмиссионных катодов [3] и т.д., является их использование для переизлучения поглощенного в ультрафиолетовой (УФ) области спектра света в область фоточувствительности фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии (солнечных элементов — СЭ). Если говорить о кремниевых СЭ как наиболее распространенных в современной полупроводниковой солнечной энергетике [4–7], то в соответствии с оптическими свойствами Si [5] и спектром Солнца их область спектральной чувствительности составляет ~ 370 – 1150 нм [6,7]. При этом, исходя из области спектральной чувствительности СЭ, часть солнечного спектра с энергиями фотонов меньше ширины запрещенной зоны Si и в ближней УФ области не влияет на фотоэлектрическое преобразование. ИК область спектра с энергией фотонов больше края фундаментального поглощения может быть более эффективно использована за счет применения Брэгговских зеркал на тыльной стороне СЭ и увеличения оптического пути фотонов в СЭ [8,9]. Фотоны с энергией меньше края поглощения могут внести вклад в фотоэлектрическое преобразование за счет двухфотонного поглощения, однако эффективность такого процесса крайне мала. В то же время фотоны с высокой энергией (в УФ области солнечного спектра) могут поглощаться полупроводниковыми нанокластерами, которые находятся в диэлектрической матрице, и переизлучаться в область большей фоточувствительности Si СЭ. Кремниевые нанокластеры (Si-нк) в

матрице SiO₂ хорошо подходят для решения этой задачи, поскольку максимум полосы ФЛ такой структуры может находиться недалеко от максимума спектральной чувствительности Si СЭ, а квантовый выход ФЛ достаточно высок. Кроме того, важной задачей полупроводниковой солнечной энергетике является продление срока работы СЭ, модулей и батарей, что позволит в конечном итоге снизить стоимость электрической энергии, которая производится таким способом. Ранее было показано, что алмазоподобные углеродные пленки (АУП) являются не только эффективными просветляющими и пассивирующими покрытиями для Si СЭ, но и повышают их деградационную стойкость к действию проникающей радиации [10]. Далее приводятся результаты о влиянии осаждения АУП на ФЛ структур с Si-нанокластерами, полученными ионной имплантацией Si⁺ в матрицу SiO₂ с последующими термическими обработками, а также о влиянии γ -облучения на свойства таких структур.

2. Методика эксперимента

Структуры для исследований были получены имплантацией ионов Si⁺ с энергией $E = 100$ кэВ и дозой $5 \cdot 10^{16}$ см⁻² в SiO₂ с последующими обработками: S1 — отжиг в атмосфере Ar при 1150°C в течение 20 мин; TD-S1 + дополнительный отжиг в смеси N₂ + O₂ при 450°C в течение 2 ч; TDH-TD + дополнительный отжиг в атмосфере H₂ при 450°C в течение 1 ч (обозначения образцов используются в дальнейшем в подписях к рисункам и в таблице).

Тестовый образец был изготовлен методом ионной имплантации ($D_{Si} = 6 \cdot 10^{16}$ см⁻², $E_{Si} = 140$ кэВ) с последующим высокотемпературным отжигом (1100°C, 1 ч в атмосфере N₂).

[¶] E-mail: klyui@isp.kiev.ua

Параметры разложения спектров ФЛ на гауссианы

Образец	γ , рад	λ_1 , нм	$\Delta\lambda_1$, нм	S_1 , отн. ед. $\times 10^6$	λ_2 , нм	$\Delta\lambda_2$, нм	S_2 , отн. ед. $\times 10^6$	S_{1+2} , отн. ед. $\times 10^6$
TDH	—	760	91	5.02	835	99	4.68	9.7
TDH + АУП	—	775	122	6.6	855	86	5.40	12
TDH	10^6	752	61	0.56	801	133	9.04	9.6
TDH + АУП	10^6	775	119	5.4	854	83	4.4	9.8
TDH	$5 \cdot 10^6$	757	89	3.45	830	102	3.9	7.4
TDH + АУП	$5 \cdot 10^6$	777	120	4.4	855	83	3.4	7.8

Примечание. λ , $\Delta\lambda$ и S — положение максимума полосы ФЛ, ее полуширина и интегральная площадь соответственно.

АУП осаждались методом PE-CVD из смеси газов $\text{CH}_4:\text{H}_2:\text{N}_2$ (содержание азота в смеси по парциальному давлению — $P_{\text{N}_2} = 45\%$) при мощности разряда 175 Вт и давлении 33 Па. Толщина пленки составляла 200 нм. Пленка осаждалась на поверхность наноструктуры, при этом часть образца закрывалась маской. Полученные образцы после исследования спектров ФЛ на первом этапе облучались γ -квантами дозой 10^6 рад с помощью источника ^{60}Co . После исследований спектров ФЛ образцы на втором этапе дополнительно облучались γ -квантами с дозой $4 \cdot 10^6$ рад, так что суммарная доза облучения составляла $5 \cdot 10^6$ рад.

Спектры ФЛ измерялись при возбуждении твердотельным лазером на длине волны 532 нм при комнатной температуре.

Анализ распределения элементов по глубине исследуемых образцов проводился методом времяпролетной вторичной ионной масс-спектрометрии (ВВИМС) на установке TOF SIMS IV. Метод позволял определять профили распределения элементов в исследуемых образцах с точностью ~ 1 нм. Для оценки размеров нанокластеров использовали высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* приведены спектры ФЛ тестового образца (1) и АУП, осажденной как на пленку SiO_x (кривая 2), так и на p -Si (КДБ-10 (100), кривая 3). Спектры ФЛ тестового образца, который после формирования не подвергался никаким обработкам, приводятся для нормирования спектров ФЛ образцов после различных обработок, так как длительность обработок и условия измерения могут изменяться. Как видно из рис. 1, *a*, интенсивности спектров 2 и 3 малы по сравнению с ФЛ тестового образца. В то же время интенсивность ФЛ наноструктур TD и TDH намного превышает интенсивность ФЛ тестового образца и только для образца S1 эти величины соизмеримы (рис. 1, *b*). Механизмы ФЛ таких образцов обсуждались в [11–13]. Было установлено, что для образцов, полученных путем имплантации ионов кремния в пленку SiO_2 , слабый

сигнал ФЛ в исследуемой области спектра появлялся при дозе имплантированного Si^+ больше $\sim 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ($E_{\text{Si}^+} = 100 \text{ кэВ}$) только после высокотемпературного отжига ($\geq 1150^\circ\text{C}$). Такая доза обеспечивала в максимуме среднепроективного пробега ионов на глубине 200 нм концентрацию избыточного кремния $\sim 2 \text{ ат}\%$, что было определено методом ВВИМС и согласуется с литературными данными [14]. Было установлено, что с увеличением дозы имплантации Si^+ максимум полосы

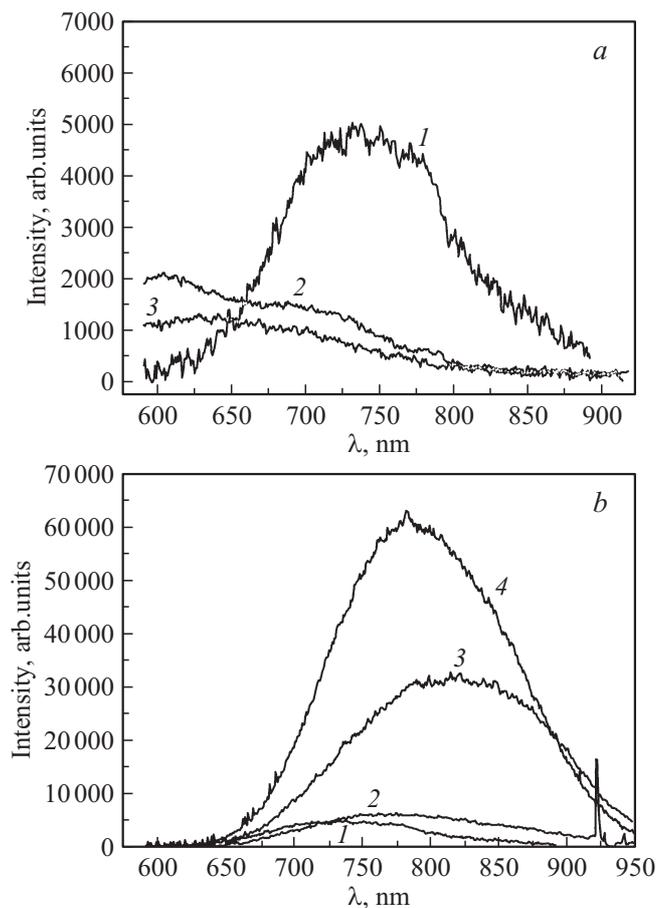


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции. *a*) 1 — тестовый образец, 2 — АУП на SiO_x , 3 — АУП на p -Si; *b*) 1 — тестовый образец, 2 — структура S1, 3 — структура TD, 4 — структура TDH.

ФЛ сдвигается в длинноволновую область, а ее интенсивность растет и достигает максимального значения при $D_{\text{Si}^+} \approx 9.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При этом длинноволновый сдвиг связан с увеличением среднего размера нанокластеров, а интенсивность ФЛ определяется двумя факторами: концентрацией и размерами нанокластеров. Максимальная интенсивность ФЛ наблюдается в том случае, когда обеспечиваются условия формирования массива Si-нк с большой концентрацией нанокластеров, а размеры нанокластеров при этом остаются достаточно малыми. Из оценки среднего размера Si-нк по положению максимума полосы ФЛ можно утверждать, что при дозе $9.4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ имплантированного кремния формируется массив нанокластеров, средний размер которых не превышает 3.1 нм. Дальнейшее увеличение дозы имплантации Si^+ приводит к уменьшению интенсивности ФЛ из-за дальнейшего увеличения размеров кремниевых нанокластеров и объединения их в конгломераты, что было подтверждено данными ПЭМ.

Наблюдаемая в области 650–950 нм полоса ФЛ (рис. 1, *b*) обусловлена наличием центров излучательной рекомбинации на границах кремниевых нанокластеров и диэлектрической матрицы [13]. Наличие двух пиков обусловлено существованием на интерфейсе энергетических уровней с различной энергией. Этот механизм подтверждается резким ростом интенсивности ФЛ структуры после отжига в атмосфере $\text{N}_2 + \text{O}_2$ в результате роста слоев SiO_x на границе Si-нк/ SiO_2 [13] (рис. 1, *b*, спектры 2, 3). ФЛ, вызванная излучательной рекомбинацией при межзонных переходах в нанокластерах кремния, при таких дозах имплантации и режимах отжига наблюдается в более коротковолновой области спектра (360–500 нм) [13].

Из рис. 1, *b* также видно, что самой интенсивной является ФЛ образца TDH, а самой слабой — образца S1. В частности, было показано, что увеличение интенсивности ФЛ после первого этапа низкотемпературного отжига в атмосфере $\text{N}_2 + \text{O}_2$ обусловлено как пассивацией азотом оборванных связей [11], так и образованием центров излучательной рекомбинации на границах раздела кремниевые нанокластеры–диэлектрическая матрица [12,13]. Дальнейшее увеличение интенсивности ФЛ в результате низкотемпературного отжига в атмосфере водорода обусловлено известным эффектом пассивации водородом рекомбинационно-активных центров [15].

Отметим, что для практического применения перспективной представляется структура TDH, учитывая высокую интенсивность ее ФЛ. Из рис. 1, *a* видно, что интенсивность ФЛ АУП в области 750–800 нм почти на порядок меньше, чем ФЛ тестового образца. Это в свою очередь означает, что ФЛ АУП никаким образом не повлияет на ФЛ наноструктур TD и TDH (рис. 1, *b*). И только для структур S1 можно ожидать влияния ФЛ АУП на ФЛ системы АУП-Si наноструктура. Действительно, как видно из рис. 2, *a*, после осаждения АУП в спектре ФЛ появляется дополнительный пик в области ~ 700 нм, обусловленный ФЛ собственно АУП.

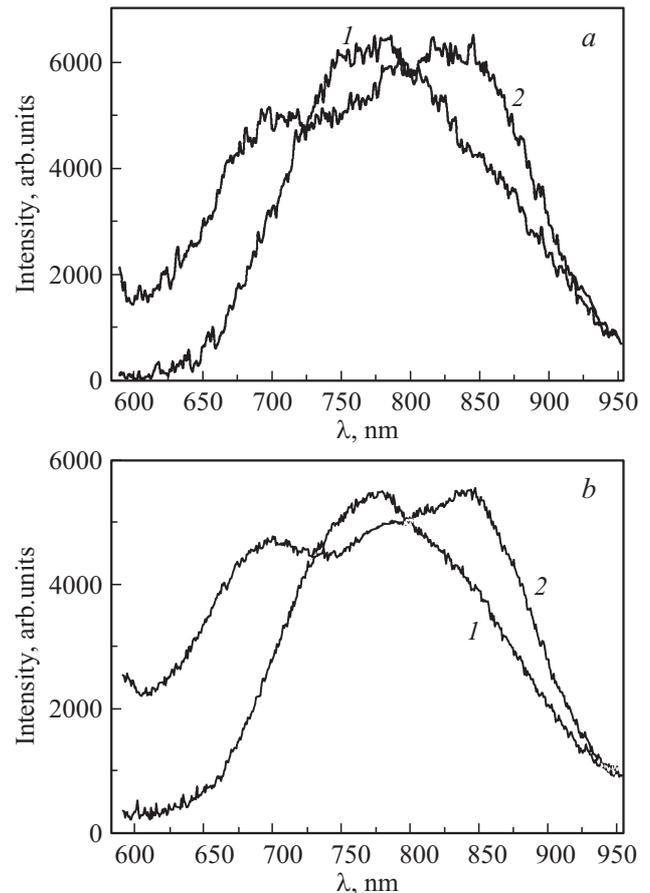


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции. *a*) 1 — структура S1, 2 — структура S1 + АУП; *b*) после γ -облучения с дозой 10^6 рад: 1 — структура S1, 2 — структура S1 + АУП.

В результате суммарный спектр ФЛ формируется двумя полосами, максимумы которых находятся при ~ 700 и ~ 850 нм. Поскольку максимум ФЛ наноструктуры находится при ~ 770 нм, а интенсивность ФЛ АУП в области ~ 850 нм очень мала (рис. 1, *a*), появление пика ФЛ при 850 нм не может быть объяснено простой суперпозицией ФЛ наноструктуры и АУП, а, вероятно, обусловлено влиянием водорода на пассивацию рекомбинационно-активных центров. Отметим, что перед осаждением АУП образцы проходили обработку в плазме водорода, а газовая смесь, из которой осаждается пленка, также содержит большое количество водорода.

После облучения исходной наноструктуры S1 и наноструктуры S1, покрытой АУП, γ -квантами с дозой 10^6 рад, имеет место незначительное падение интенсивности ФЛ обоих образцов (рис. 2, *b*).

В дальнейшем основное внимание уделялось исследованию наноструктуры типа TDH, интенсивность ФЛ которой практически на порядок превышает ФЛ структуры S1 (рис. 1, *b*).

Из рис. 3, *a* видно, что после осаждения АУП наблюдается увеличение интенсивности ФЛ структуры TDH, смещение максимума спектра ФЛ в длинноволновую

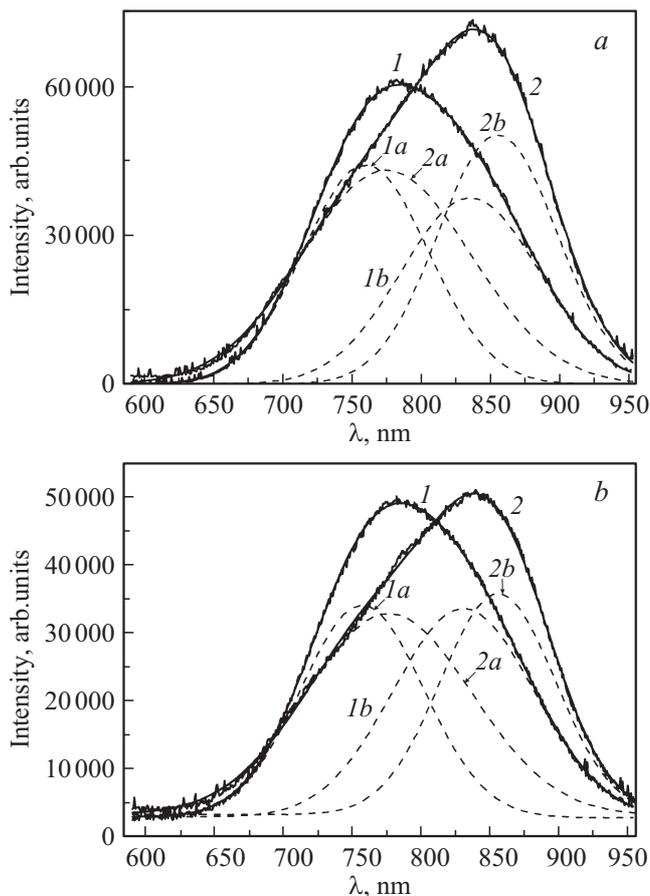


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции. *a)* 1 — структура TDH, 2 — структура TDH + АУП; *b)* после γ -облучения дозой $5 \cdot 10^6$ рад: 1 — структура TDH, 2 — структура TDH + АУП. Пунктирные кривые — результаты подгонки гауссианами.

область спектра и появление четко выраженной асимметрии полосы ФЛ. Для интерпретации полученных результатов спектры раскладывались на элементарные полосы (гауссианы). Результаты разложения приведены на рис. 3, *a, b* и в таблице. Понятно, что в данном случае существенная асимметрия спектра ФЛ не может быть объяснена простой суперпозицией ФЛ АУП и наноструктуры, учитывая совершенно несоизмеримые интенсивности их спектров ФЛ. Тот факт, что весь спектр ФЛ наноструктуры TDH (рис. 3, *a*) попадает в область спектральной чувствительности СЭ на основе кремния, а интегральная интенсивность ФЛ после осаждения АУП возрастает в 1.24 раза (см. таблицу), позволяет сделать вывод о перспективности применения предложенной технологической процедуры для использования в полупроводниковой солнечной энергетике.

После γ -облучения наноструктуры TDH с дозой порядка 10^6 рад наблюдалось некоторое уменьшение интегральной интенсивности ФЛ исследуемой структуры. Вместе с тем, как видно из таблицы, даже после γ -облучения интегральная интенсивность структуры с АУП все равно превышает интенсивность исходной,

необлученной структуры без АУП. В то же время интенсивность ФЛ незащищенной структуры после такой обработки уменьшается (см. таблицу). Эта тенденция сохраняется и при увеличении дозы γ -облучения до $5 \cdot 10^6$ рад (рис. 3, *b*, таблица). Необходимо отметить, что наблюдаемые при γ -облучении кремниевых наноструктур, защищенных АУП, эффекты обусловлены двумя конкурирующими процессами. Во-первых, как отмечалось выше, это эффект собственно повышения деградационной стойкости наноструктуры за счет пассивации радиационных дефектов водородом, который выделяется из АУП вследствие разрыва связей углерод-водород γ -квантами и проникновения водорода в наноструктуру, как это наблюдалось для кремния и СЭ [10, 16]. Во-вторых, это эффект некоторого ухудшения оптических свойств собственно АУП [16], обусловленный также уменьшением содержания водорода в пленке и в результате уменьшением оптической ширины запрещенной зоны — с 2.3 эВ для необлученной пленки до 1.9 эВ для пленки после γ -облучения с дозой $5 \cdot 10^6$ рад. Вследствие этого имеет место частичное поглощение возбуждающего лазерного излучения в облученной АУП и, как следствие, уменьшение интенсивности ФЛ. Очевидно, что для увеличения эффекта повышения деградационной стойкости кремниевой наноструктуры, защищенной АУП, в дальнейшем целесообразно использовать пленки с большей оптической шириной запрещенной зоны и большим содержанием водорода [4].

Таким образом, можно сделать вывод, что осаждение АУП на кремниевые наноструктуры является перспективным как для более эффективного использования УФ части солнечного спектра при использовании наноструктур в составе СЭ, так и для улучшения деградационной стойкости самих наноструктур. Отметим, что при использовании Si-наноструктур для переизлучения света важно не только увеличение общей (интегральной) интенсивности ФЛ, но и факт смещения максимума полосы ФЛ до значений, очень близких к максимуму спектральной чувствительности кремниевых СЭ.

Список литературы

- [1] Š. Meskinis, A. Tamuleviciene. *Mater. Sci.*, **17** (4), 358 (2011).
- [2] M.H. Oliveira, jr., D.S. Silva, A.D.S. Cortes, M.A.B. Namani, F.C. Marques. *Diamond Relat. Mater.*, **18**, 1028 (2009).
- [3] A.A. Evtukh, V.G. Litovchenko, N.I. Klyui, R.I. Marchenko, S.Yu. Kudzinovski. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17** (2), 679 (1999).
- [4] V.G. Litovchenko, N.I. Klyui. *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **68** (1), 55 (2001).
- [5] В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, А.М. Корбутяк, В.Г. Литовченко. *Оптические свойства полупроводников* (Киев, Наук. думка, 1987) с. 608.
- [6] С. Зи. *Физика полупроводниковых приборов* (М., Мир, 1984) т. 2, с. 456.
- [7] М.М. Колтун. *Оптика и метрология солнечных элементов* (М., Наука, 1985) с. 280.
- [8] O. Nichiporuk, A. Kaminski, M. Lemiti, A. Fave, S. Litvinenko, V. Skryshevsky. *Thin Sol. Films*, **511–512**, 248 (2006).

- [9] I.I. Ivanov, V.A. Skryshevsky, T. Nychporuk, M. Lemiti, A.V. Makarov, N.I. Klyui, O.V. Tretyak. *Renewable Energy*, **55**, 79 (2013).
- [10] N.I. Klyui, A.N. Lukyanov, A.V. Makarov et al. *World Renewable Energy Congress* (Linköping, Sweden, 2011) p. 2787.
- [11] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman. *J. Appl. Phys.*, **96** (7), 4018 (2004).
- [12] D. Gamov, I. Khatsevych, V. Lytovchenko, V. Melnik, O. Oberemok, V. Popov, B. Romanyuk, V. Yukhimchuk. *Ukr. J. Phys.*, **54** (4), 413 (2009).
- [13] Н.И. Клюй, И.М. Хацевич, А.Н. Лукьянов, А.В. Макаров, Ф.В. Фомовский. *Вестн. КрНУ*, **72** (5), 11 (2012).
- [14] Г.А. Качурин, С.Г. Яновская, В.А. Володин, В.Г. Кеслер, А.Ф. Лейер, М.-О. Руault. *ФТП*. **36** (6), 685 (2002).
- [15] A.R. Wilkinson, R.G. Elliman. *Phys. Rev. B*, **68**, 155302 (2003).
- [16] N.I. Klyui, V.G. Litovchenko, I.P. Lisovsky, A.N. Lukyanov, V.B. Lozinsky, M.V. Voitovich, A.N. Klyui. *Ukr. J. Phys.*, **56** (5), 461 (2011).

Редактор Т.А. Полянская

Improvement of degradation stability of silicon nanostructures by deposition of diamond-like carbon films

N.I. Klyui, M.A. Semenenko, I.M. Khatsevich, A.V. Makarov, A.N. Kabaldin, F.V. Fomovskii, Wei Han⁺*

Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kyiv, Ukraine

* Michail Ostrogradskiy Kremenchuk National University, 03680 Kremenchuk, Ukraine

⁺ College of Physics, Jilin University, 130012 Changchun, P.R. China

Abstract It was established that deposition of diamond-like carbon (DLC) film onto nanostructure with silicon nanoclusters embedded into SiO_2 matrix results in increasing of photoluminescence (PL) intensity in long wave spectral range. It is stipulated by passivation of recombination active centers by hydrogen. The PL maximum shifts towards the range of maximal photosensitivity of Si-based solar cells. It was also shown that degradation stability of the structures against action of gamma irradiation may be improved due to deposition of the DLC film. The effect is also connected with passivation of recombination active centers created by gamma irradiation by hydrogen that is released from the film during the treatment.