

07

Выявление пространственного и квантового ограничения Si-наночастиц, нанесенных методом лазерного электродиспергирования на кристаллический Si

© М.М. Соболев, О.С. Кен, О.М. Сресели, Д.А. Явсин,
С.А. Гуревич

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия
E-mail: m.sobolev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 10 ноября 2017 г.

Проведены исследования $C-V$ -характеристик и DLTS-спектров гетероструктур из слоев плотноупакованных аморфных наночастиц Si, нанесенных методом лазерного электродиспергирования на монокристаллические подложки p -Si. Наблюдаемые закономерности в поведении $C-V$ -характеристик и DLTS-спектров, измеренных в темноте и при подсветке белым светом с различными значениями напряжений импульса U_b и импульса заполнения U_f , позволили предположить, что пространственно локализованные аморфные наночастицы Si имеют средний размер — менее 2 nm, что сопоставимо с длиной волны де Бройля электрона, и характеризуются квантовым ограничением. Происходит образование основного и возбужденного состояний квантовых точек, проявляющих эффекты Штарка, электрического диполя и контролируемого метастабильного заполнения при подсветке.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.07.45882.17117

Структуры на основе Si-наночастиц перспективны для создания приборов оптоэлектроники, в частности солнечных батарей [1]. Одна из самых перспективных методик по нанесению гранулированных пленок Si практически на любую поверхность — метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [2,3]. В основе ЛЭД лежит процесс каскадного деления расплавленных капель, заряженных в плазме лазерного

факела. Этот метод позволяет получать ансамбли аморфных плотно упакованных, но не коагулированных частиц нанометровых размеров (nano-Si) с малой дисперсией размеров по ансамблю [2,3]. Исследования электрических свойств гранулированных пленок Si показали, что они обладают высокой проводимостью, сопоставимой при 300 К с проводимостью кристаллического Si с концентрацией носителей на уровне 10^{12} cm^{-3} , что является преимуществом для их применения в оптоэлектронике [2]. Проводимость пленок не зависит от типа и уровня легирования исходной Si-мишени. Измерения температурных зависимостей проводимости показали, что она имеет активационный характер с величиной энергии активации порядка 200 meV и связана с прыжковой проводимостью [2]. Проведенные исследования электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур на основе слоев nano-Si показали, что слои nano-Si обладают электронным типом проводимости [3]. Результаты исследований гетероструктур на основе слоев nano-Si позволили выявить ряд существенных свойств и характеристик этих структур. Однако вопрос о том, можно ли считать изучаемые Si-наночастицы квантовыми точками (КТ), остается открытым.

В настоящей работе методами емкостной спектроскопии исследуется *p-n*-гетероструктура со слоями плотноупакованных аморфных наночастиц Si толщиной 100 nm. Слои nano-Si были сформированы на подложке из монокристаллического Si *p*-типа методом ЛЭД. Удельное сопротивление подложки было $1-4 \Omega \cdot \text{cm}$. Омический контакт к подложке изготавливался посредством термического напыления Al, а точечный контакт к слою nano-Si — методом магнетронного напыления Au толщиной 20 nm и диаметром 0.5 mm. Исследования ловушек и профилей распределения носителей в гетероструктурах Au-nano-Si-*p*-Si проводились методами нестационарной спектроскопии глубоких уровней (DLTS) и вольт-фарадных (*C-V*) характеристик с помощью спектрометра DL4600 как в темноте, так и при освещении образца белым светом.

На рис. 1,а показаны *C-V*-характеристики гетероструктуры Au-nano-Si-*p*-Si, измеренные при приложенном прямом и обратном напряжениях смещения в темноте и со светом при комнатной температуре. Когда на подложку *p*-Si подавался положительный относительно Au-контакта потенциал, измерялась диффузионная емкость, обусловленная накоплением неосновных носителей в *n*- и *p*-областях. При

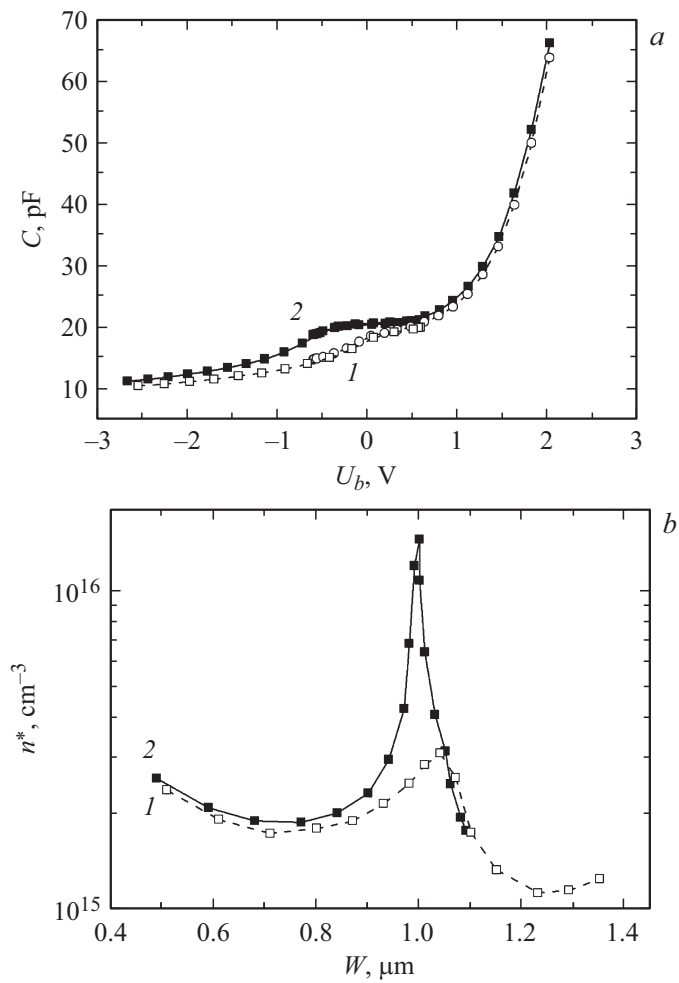


Рис. 1. Вольт-фарадные ($C-V$)-характеристики (а) и профили распределения эффективной концентрации свободных носителей заряда n^* (б) в зависимости от прямого и обратного напряжений смещения гетероструктуры Au–nano-Si– p -Si, измеренные при комнатной температуре. 1 — в темноте, 2 — с подсветкой.

обратном смещении измерялась барьерная емкость, связанная с изменением потенциального барьера в $n-p$ -переходе, и при росте напряжения обратного смещения ширина слоя объемного заряда (СОЗ) увеличивалась. При измерении со светом на кривой $C-V$ -характеристики имело место протяженное плато с небольшим градиентом. При измерении в темноте плато сужалось примерно в 2 раза (рис. 1, *a*). Наличие в профилях $C-V$ -характеристик протяженного плато присуще структурам, содержащим слой с пространственной локализацией носителей (ПЛН), таким как КТ [4–6]. Если в измеряемой структуре расположен слой с ПЛН, то при смыкании СОЗ с однородным легированием и слоя с ПЛН дальнейшему проникновению внешнего электрического поля в полупроводник будет препятствовать экранирование его носителями в слое с ПЛН. Поэтому до напряжения, при котором все носители уходят из слоя с ПЛН, емкость слабо меняется [6]. Ширина ступеньки на $C-V$ -характеристике зависит от функции заполнения состояний в слое с ПЛН и положения уровня Ферми в структуре [5]. При подсветке белым светом положение уровня Ферми может изменяться из-за перезарядки поверхностных глубоких уровней. С помощью метода дифференциальной емкости [4] на основе $C-V$ -характеристик рассчитывались профили распределения эффективной концентрации свободных электронов $n^*(W)$, где W — ширина слоя объемного заряда (рис. 1, *b*). Из рис. 1, *b* видно, что профиль $n^*(W)$ при $C-V$ -измерении со светом имеет узкий и высокий пик, связанный с освобождением электронов, аккумулированных на состояниях слоя nano-Si. Ширина его совпадает с толщиной слоя nano-Si и равна ~ 100 nm. Профиль $n^*(W)$, показанный на рис. 1, *b*, демонстрирует, что СОЗ толщиной примерно $1 \mu\text{m}$ при $U_b = 0$, расположен в основном в подложке p -Si и частично распространяется в слой nano-Si с ПЛН. С ростом напряжения обратного смещения ширина СОЗ увеличивается, и он захватывает весь слой nano-Si с ПЛН. Таким образом, проведенные исследования $C-V$ -характеристик показали, что весь слой nano-Si, включая гетерограницу, является областью ПЛН и слой nano-Si имеет n -тип проводимости, а гетероструктура Au–nano-Si– p -Si содержит $p-n$ -переход.

Спектры DLTS, показанные на рис. 2 и 3, были измерены при различных значениях U_f и U_b . При варьировании величины U_b в диапазоне обратных смещений от -0.02 до -0.80 V в спектрах DLTS в темноте наблюдалось два широких DLTS-пика: $E1$ и $E2$. Амплитуда

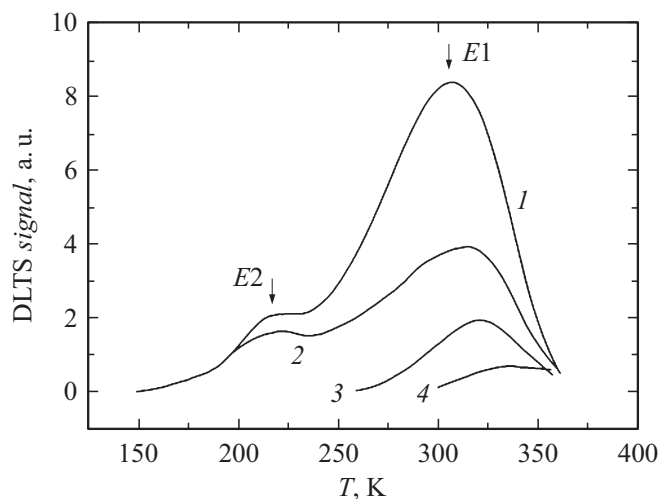


Рис. 2. DLTS-спектры гетероструктуры Au–nano-Si–p-Si с темпом окон 200 s^{-1} , измеренные при различных напряжениях импульса смещения U_b и напряжениях импульса заполнения U_f . 1, 2 — при $U_f = 0.51 \text{ V}$ и $U_b = -0.15$ и -0.80 V соответственно; 3, 4 — при $U_b = -0.80 \text{ V}$ и $U_f = 0.25$ и 0.10 V соответственно. Все спектры измерены в темноте.

пика $E1$ была в 2 раза больше, чем амплитуда пика $E2$ (рис. 2, кривая 1). При увеличении абсолютной величины напряжения U_b амплитуды пиков $E1$ и $E2$ уменьшались (кривая 2), и при $U_b > -1.0 \text{ V}$ их проявления не наблюдалось. Амплитуды пиков $E1$ и $E2$ уменьшались также и при изменении значения импульса заполнения U_f от 0.51 до 0.1 V (кривые 2–4). Исчезали они при $U_f = 0$. Кроме того, положение максимумов пиков сдвигалось в сторону высоких температур при увеличении абсолютной величины U_b и уменьшении U_f . Все это означает, что пики $E1$ и $E2$, проявляющиеся в DLTS-спектрах при включении импульса смещения, связаны с эмиссией электронов из ловушек, локализованных в слое nano-Si. Подтверждением того, что ловушки $E1$ и $E2$ являются локализованными, служит и наблюдаемый рост амплитуд этих DLTS-пиков при подсветке белым светом, которая включается при измерении DLTS-спектров (рис. 3). При освещении (кривые 2, 3, 5) интенсивность спектров DLTS увеличивается. Наибольшей амплитуды DLTS-пики $E1$

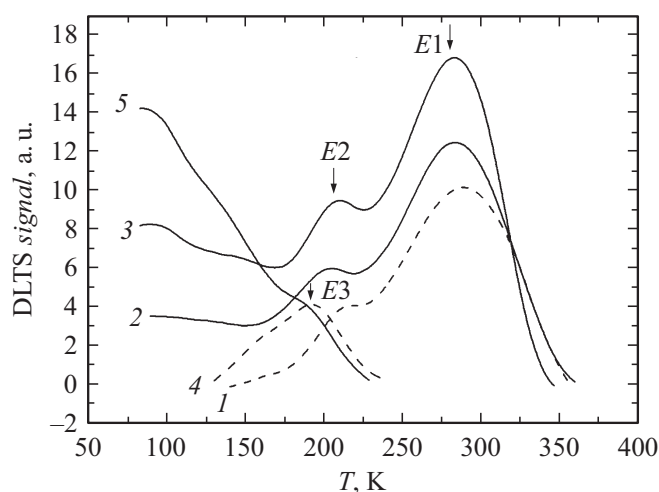


Рис. 3. DLTS-спектры гетероструктуры Au–nano-Si–p-Si с темпом окон 200 s^{-1} , измеренные при напряжении импульса заполнения $U_f = 0.51\text{ V}$ и напряжениях импульса смещения $U_b = -0.13$ (1, 2), -0.02 (3) и 0.33 V (4, 5). 1, 4 — в темноте, 2, 3, 5 — при подсветке белым светом.

и $E2$ достигают при $U_b = -0.02\text{ V}$, что соответствует максимуму профиля $n^*(W)$ (рис. 1, *b*, кривая 1). При измерении DLTS-спектров локализованных состояний справедливо соотношение, определяющее амплитуду DLTS-сигнала $\Delta C/C \approx n_1 L / 2N_a W$, где C — емкость CO_3 , n_1 — поверхностная плотность электронов, захваченных на локализованные состояния, L — глубина расположения слоя пространственной локализации, N_a — концентрация мелких акцепторов [5,7]. Оптическая подсветка может привести к изменению положения уровня Ферми из-за перезарядки дефектов с глубокими уровнями в ближайшей окрестности с локализованными состояниями $E1$ и $E2$, что может способствовать контролируемому метастабильному увеличению их заселенности (n_1). Кроме роста амплитуд DLTS-пигов при оптической подсветке происходило их смещение в область низких температур, которое может определяться образованием электрического диполя между локализованными электронами и ионизованными подсветкой поверхностными состояниями Si-наночастиц [8]. Электростатический потенциал диполей

может привести к изменению высоты барьера для тепловой эмиссии электронов из локализованных состояний, величина которого будет зависеть от значений U_b и U_f . Смещение пиков $E1$ и $E2$ в сторону высоких температур при росте абсолютной величины U_b в запирающем направлении в темноте (кривые 1 и 2 на рис. 2) и при подсветке (кривые 2 и 3 на рис. 3) может объясняться эффектом Штарка для локализованных состояний $E1$ и $E2$ и увеличением энергии тепловой эмиссии электронов с этих состояний при росте величины электрического поля. Увеличение величины U_f от 0.10 до 0.51 В при неизменном значении $U_b = -0.80$ В приводило к росту амплитуд DLTS-пиков $E1$ и $E2$ (рис. 2), что, по-видимому, обусловливается увеличением заполнения локализованных состояний. Наблюдаемое при этом смещение DLTS-пиков $E1$ и $E2$ в область низких температур может быть связано как с ростом заселенности состояний $E1$ и $E2$ [5,8], так и с кулоновским отталкиванием между электронами [7]. При прямом смещении на переходе ($U_b = 0.33$ В), когда СОЗ сужается, пик $E1$ исчезает и в темноте наблюдается новый пик $E3$ (кривая 4, на рис. 3) с амплитудой, в ~ 3 раза меньшей, чем у пика $E2$. При измерении DLTS-спектров в диапазоне температур от 80 до 170 К наблюдаются слабомодулированные полосы (кривая 5 на рис. 3), амплитуды которых растут при сужении СОЗ, что может свидетельствовать об их связи с поверхностными состояниями, заполнение которых увеличивается при подсветке. В работе [2] методом атомно-силовой микроскопии были получены результаты, которые показали, что слой nano-Si является пространственно ограниченным и образован плотноупакованными Si-наночастицами со средним размером 2 нм, что сопоставимо с длиной волны де Бройля электрона, локализованного в пределах Si-наночастицы. Отсюда следует, что условие для проявления квантово-размерного эффекта Si-наночастицами выполняется. Однако этого не достаточно для того, чтобы частица проявляла свойства КТ.

Для КТ в результате квантового ограничения движения электронов в пространстве, меньшем или равном длине волны де Бройля (меньше боровского радиуса) [9], должно происходить образование дискретных основных и вырожденных возбужденных состояний, подобных s - и p -состояниям. Количество электронов, которое может оказаться на вырожденном p -состоянии, будет различаться по крайней мере в 2 раза [10]. При измерении $C-V$ -зависимостей и DLTS-спектров нами

были обнаружены характеристики и свойства, которые могут позволить считать плотноупакованные Si-наночастицы КТ. Перечислим их: 1) на $C-V$ -зависимости наблюдается протяженное плато, присущее структурам, содержащим слой с ПЛН (рис. 1, *a*); 2) в DLTS-спектрах обнаруживаются два состояния E_2 и E_1 — основное и возбужденное, для них наблюдается эффект Штарка; 3) выявлены эффекты кулоновского взаимодействия носителей, локализованных на состояниях E_1 и E_2 , и ионизованных состояний Si-наночастицы, а также метастабильного заполнения при оптической подсветке. Подобные эффекты в спектрах DLTS ранее наблюдались для систем InGaAs/GaAs с КТ, полученных методами самоорганизованного роста [6,9].

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что плотноупакованные аморфные наночастицы Si характеризуются пространственным и квантовым ограничениями и обладают свойствами КТ.

Список литературы

- [1] Yoshikawa K., Kawasaki H., Yoshida W., Irie T., Konishi K., Nakano K., Uto T., Adachi D., Kanematsu M., Uzu H., Yamamoto K. // *Nature Energy*. 2017. V. 2. P. 17032.
- [2] Гуревич С.А., Андронников Д.А., Давыдов В.Ю., Кожевин В.М., Макаренко И.В., Титков А.Н., Явсин Д.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Тр. XIV Междунар. симп. „Нанозифика и нанозлектроинка“. Н. Новгород, 2010. Т. 2. С. 333–334.
- [3] Кен О.С., Андронников Д.А., Явсин Д.А., Кукин А.В., Данилов С.Н., Смирнов А.Н., Сресели О.М., Гуревич С.А. // ФТП. 2014. Т. 48. В. 11. P. 1555–1561.
- [4] Brounkov P.N., Benyattou T., Guillot G. // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 80. N 2. P. 864–871.
- [5] Соболев М.М., Ковш А.Р., Устинов В.М., Егоров А.Ю., Жуков А.Е., Мусихин Ю.Г. // ФТП. 1999. Т. 33. В. 2. С. 184–193.
- [6] Алешкин В.Я., Демидов Е.В., Звонков Б.Н., Мурель А.В., Романов Ю.А. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 6. С. 1047–1052.
- [7] Anand S., Carlsson N., Pistol M.-E., Samuelson L., Seifert W. // *Appl. Phys. Lett.* 1995. V. 67. N 20. P. 3016–3018.

- [8] *Соболев М.М., Ковш А.Р., Устинов В.М., Жуков А.Е., Максимов М.В., Леденцов Н.Н.* // ФТП. 1997. Т. 31. В. 10. С. 1249–1256.
- [9] *Yu. P.Y., Cardona M.* Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. 4th ed. Springer, 2010. 775 p.
- [10] *Cockins L., Miyahara Y., Bennett S.D., Clerk A.A., Studenikin S., Poole P., Sachrajda A., Grutter P.* // PNAS. 2010. V. 107. N 21. P. 9496–9501.