

07.1;07.2;07.3

Исследование диодов Шоттки на основе массива кремниевых волокон, полученных сухим криогенным травлением

© А.И. Баранов^{1,2}, Д.А. Кудряшов^{1,2}, А.В. Уваров^{1,2}, И.А. Морозов^{1,2}, К.Ю. Шугуров¹,
А.А. Максимова^{1,2}, Е.А. Вячеславова^{1,2}, А.С. Гудовских^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский национальный исследовательский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: baranov_art@spbau.ru

Поступило в Редакцию 4 мая 2021 г.

В окончательной редакции 13 июня 2021 г.

Принято к публикации 16 июня 2021 г.

Рассмотрены массивы кремниевых вертикально ориентированных волокон, полученных сухим криогенным травлением кремниевых подложек с концентрацией свободных электронов $n = 10^{16}$ и 10^{17} cm^{-3} , высотой $6 \mu\text{m}$ и диаметром 1.7 и $1.2 \mu\text{m}$ соответственно. Продемонстрировано, что напыление золота позволяет сформировать диод Шоттки с коэффициентом идеальности $1.1\text{--}1.3$ и высотой барьера $0.6\text{--}0.7 \text{ eV}$ при данных параметрах этих массивов. Показано, что экспериментальные кривые вольт-фарядных характеристик таких структур могут быть проанализированы с помощью модели, учитывающей вклад в емкость от всей поверхности волокон. Это позволило провести численную оценку профиля концентрации свободных носителей заряда именно в массиве волокон, что показало хорошее численное совпадение с уровнем легирования в исходных подложках.

Ключевые слова: кремниевые волокна, солнечный элемент, криогенное травление, вольт-фарядное профилирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.18.51474.18855

На данный момент рекордный КПД 26.6% в однопереходном солнечном элементе на подложках Si достигнут на гетеропереходе $a\text{-Si:H}/c\text{-Si}$ [1], это значение близко к теоретическому пределу $\sim 30\%$ согласно модели Шокли–Квиссера. Одним из подходов, направленных на развитие кремниевой фотовольтаики, является создание трехмерных структур, в частности, вертикально ориентированных кремниевых нановолокон (silicon nanowires, SiNWs), что позволяет достичь большего поглощения солнечного излучения, чем в случае планарных слоев [2]. Однако при создании нановолокон методами VLS (vapor-liquid-solid) и MACE (metal assisted chemical etching) образуются дефекты из-за используемых катализаторов золота и серебра [3,4]. Поэтому в настоящее время возрос интерес к методу сухого плазмохимического травления подложки Si при криогенных температурах менее -100°C для создания массивов однородных SiNWs [5–7]. Ранее нами было показано, что наносферная литография и сухое плазмохимическое травление с индуктивно-связанной плазмой при криогенных температурах позволяют получить равномерный массив однородных SiNWs с диаметром $400\text{--}700 \text{ nm}$ и высотой $4\text{--}5 \mu\text{m}$ [7], в приповерхностной области которых образуются дефекты с небольшой концентрацией, которая уменьшается после обработки в КОН [8,9]. С другой стороны, имеется мало работ, посвященных исследованию вольт-фарядных характеристик ($C\text{--}V$) на структурах именно с массивом нановолокон. Существуют только работы по изучению емкости единичного нановискера: исследованию его экс-

периментальных $C\text{--}V$ характеристик [10] и их численному моделированию [11,12]. Поэтому в настоящей работе изучено поведение экспериментальных $C\text{--}V$ -характеристик диодов Шоттки на массиве кремниевых волокон.

Были использованы подложки кремния Siltronix с $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ ($n = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) и $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$ ($n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$). Формирование массива SiNWs было проведено по стандартной технологии [7]: плазмохимическое осаждение слоя SiO_2 толщиной 400 nm в установке Oxford PlasmaLab System100, нанесение латексных сфер диаметром $2 \mu\text{m}$ методом центрифугирования, уменьшение их диаметра до 1.3 и $1.8 \mu\text{m}$ для подложек с 0.06 и $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно сухим травлением в потоке O_2 в установке Oxford Plasma Lab ICP 380, травление слоя SiO_2 между сферами в потоке CHF_3 до подложки кремния, травление Si в режиме индуктивно-связанной плазмы при -140°C в потоке газов SF_6/O_2 . В результате был получен равномерный массив однородных волокон высотой $6 \mu\text{m}$ с диаметром 1.2 и $1.7 \mu\text{m}$ для 0.06 и $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. На тыльную сторону подложки был осажден $n\text{-a-Si:H}$ (5 nm). Обе подложки с SiNWs были поделены на две части: первые половины остались исходными, а на вторые посредством центрифугирования (800 rpm , 1 min) наносился слой фоторезиста SU-8 толщиной 580 nm . Образцы отжигались в течение 1 min при температуре 95°C (soft bake) в духовом шкафу для удаления остатков растворителя из резиста, после чего проводилось экспонирование УФ-излучением (365 nm).

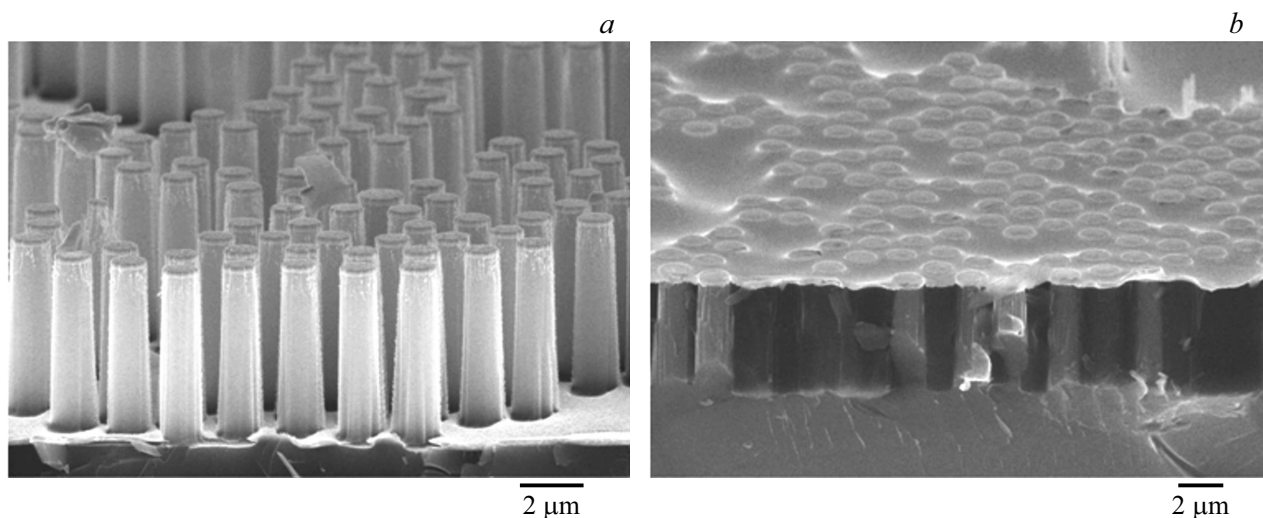


Рис. 1. Полученные методом растровой электронной микроскопии изображения исходного (а) и заполненного SU-8 (b) массива кремниевых волокон с напыленным золотом.

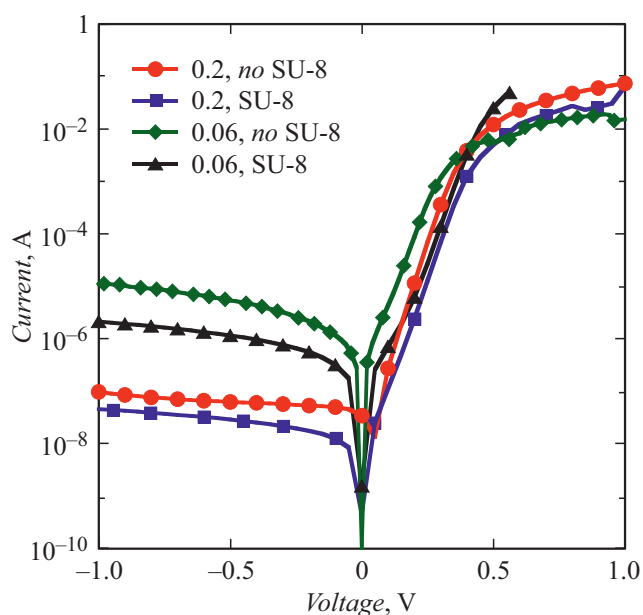


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики массива волокон с напыленным золотом, измеренные в темноте.

Для отверждения фоторезиста образцы отжигались в течение 10 min при 170°C (hard bake). Далее они обрабатывались 3 min в кислородной плазме (60 sccm, 400 W) в установке PiNK Plasma system V15-G. В результате SiNWs были очищены от SU-8 на 170 nm относительно вершин волокон. На все образцы через маску с отверстиями диаметром 1 mm на лицевую сторону было напылено золото толщиной 200 nm для формирования барьера Шоттки, а на тыльную сторону — сплошной слой серебра для создания омического контакта (рис. 1).

Вольт-амперные характеристики образцов, измеренные в темноте с помощью источника-измерителя

Keithley 2400, представлены на рис. 2. Зависимости для всех образцов соответствуют поведению, характерному для диода Шоттки: низкий ток при обратном напряжении смещения во всем диапазоне, экспоненциальный рост при прямом напряжении смещения до +0.8 V с последующим насыщением при больших значениях. Согласно анализу кривых, расчетный коэффициент идеальности N для всех образцов составляет от 1.1 до 1.6, причем он равен 1.14 для n -Si с $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ без заливки SU-8, что свидетельствует о высоком качестве полученного массива SiNWs, а именно интерфейса Au/ n -Si (в отличие от 1.37 для n -Si с $0.06 \Omega \cdot \text{cm}$). Тем не менее коэффициент N увеличивается на 10% для структур на обоих типах подложек после заливки по сравнению со значениями для исходных, что может свидетельствовать об ухудшении качества интерфейса Au/ n -Si после постростовой процедуры.

C - V -характеристики, полученные на RLC-измерителе Keysight E4980A-001 при 100 kHz и 300 K, показаны на рис. 3. Значение емкости всех структур уменьшается с увеличением амплитуды смещения, что связано с увеличением толщины области пространственного заряда (ОПЗ) в Si. В структурах с SU-8 значения емкости идентичны при варьировании напряжения как от 0 до -2 V, так и в обратную сторону, что означает отсутствие перезарядки на границе диэлектрик/кремний. Поэтому образцы с SU-8 будем рассматривать как массив параллельных SiNWs, металлический контакт к которым сформирован только на верхней грани, и полная емкость равна произведению емкости одного SiNW на их количество в единице площади. Согласно снимкам растровой электронной и оптической микроскопии, достигнута плотная упаковка при центрифугировании латексных сфер, что означает покрытие 70% подложки, поэтому

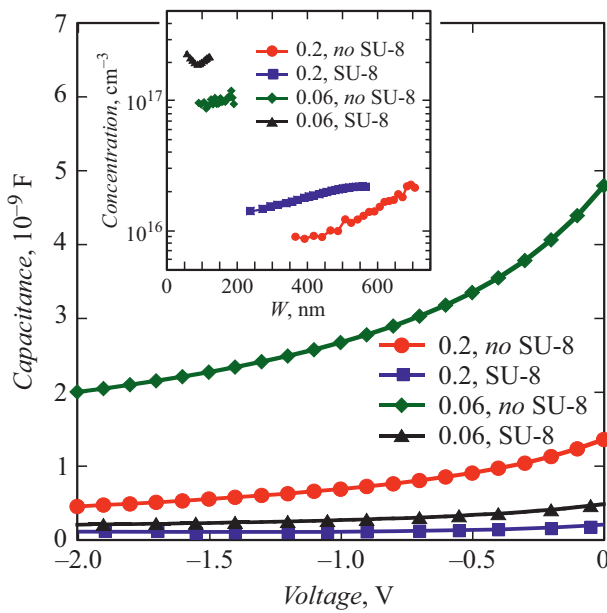


Рис. 3. Вольт-фарадные характеристики массивов волокон с напыленным золотом. На вставке — расчетные профили концентрации свободных носителей заряда.

площадь всех верхних граней определяется как

$$S_{NWtop} = 0.7S_{Me}R_{NW}^2/R_{sphere}^2, \quad (1)$$

где R_{NW} — радиус полученных волокон, R_{sphere} — радиус исходных латексных сфер до уменьшения (в этой работе он равен $2\mu\text{m}$), а S_{Me} — площадь металлического контакта. В результате она равна 25 и 50% от S_{Me} для подложек с 0.06 и $0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ соответственно. Поскольку при увеличении амплитуды обратного напряжения ОПЗ расширяется только к низу волокна вдоль его оси, применимо приближение плоского конденсатора для расчета толщины ОПЗ и профиля концентрации свободных носителей заряда (вставка на рис. 3). Расчетный профиль концентрации имеет равномерный характер вдоль SiNWs в подложке с $0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ и отвечает концентрации $1.2 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$, что согласуется между собой. Так как SiNWs вскрыты на $170\ \text{nm}$ и золото напылено на всю вскрытую часть, для концентрации $1 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-3}$ весь массив SiNWs над поверхностью SU-8 обеднен полностью уже при $0\ \text{V}$. Однако для концентрации $1 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$ толщина ОПЗ менее $100\ \text{nm}$, поэтому емкость будет равна сумме двух параллельных емкостей: C_{NWtop} , формируемой под контактом к верхней грани SiNWs, и C_{NWside} , формируемой под боковой поверхностью SiNWs. Для образца с SU-8 площадь под верхней гранью в 5 раз больше площади под боковой поверхностью, поэтому рассмотрим планарное приближение с учетом увеличения площади, в результате чего расчетный профиль концентрации равен $2 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$, что близко к величине при удельном сопротивлении подложки $0.06\ \Omega \cdot \text{cm}$ ($1 \cdot 10^{17}\ \text{cm}^{-3}$). Расхождение может объясняться неравномерной глубиной травления SU-8,

что приводит к увеличению вклада емкости C_{NWside} из-за неполного обеднения SiNWs для $0.06\ \Omega \cdot \text{cm}$ в отличие от $0.2\ \Omega \cdot \text{cm}$ под верхней поверхностью волокон. При измерении образцов без SU-8 добавляется емкость C_{NWbot} , формируемая у основания между SiNWs на поверхности подложки. В результате емкость от массива SiNWs с барьером Шоттки равна

$$C_{SB} = C_{NWtop} + C_{NWbot} + C_{NWside}. \quad (2)$$

Значение C_{NWbot} будет посчитано с помощью приближения плоского конденсатора, поэтому для образцов без SU-8 сумма первых двух членов равна емкости плоского конденсатора под металлическим контактом с S_{Me} . C_{NWside} состоит из емкости одного цилиндрического SiNW, умноженного на их количество N_{NW} . К полученным SiNWs применима формула емкости цилиндра с двумя обкладками, где толщина ОПЗ W равна разности радиусов обкладок:

$$C_{NWside} = \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 l_{NW}}{\ln \frac{R_{NW}}{R_{NW}-W}}. \quad (3)$$

Здесь l_{NW} — высота SiNWs, ϵ_0 — электрическая постоянная, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость. Поскольку в верхней части SiNWs есть обеднение из-за C_{NWtop} , при расчете емкости массива SiNWs с помощью (2) в числителе формулы (3) нужно написать $l_{NW} - W$. Если W меньше R_{NW} формула расчета емкости массива SiNWs имеет вид

$$C_{SB} = \frac{\epsilon\epsilon_0 S_{NWtop}}{W} + \frac{\epsilon\epsilon_0 (S_{Me} - S_{NWtop})}{W} + \frac{2\pi\epsilon\epsilon_0 (l_{NW} - W)}{\ln \frac{R_{NW}}{R_{NW}-W}}. \quad (4)$$

Таким образом, полученное из геометрических соображений уравнение является трансцендентным и может быть решено численно для W в случае образцов без SU-8. В результате была получена зависимость толщины W от приложенного напряжения смещения V_a , что позволило точно посчитать вклады от емкости боковой поверхности и планарной поверхности на массиве SiNWs. Поскольку вклад в емкость от боковой поверхности для исследуемых структур в 4–5 раза больше, чем от планарной емкости, был рассчитан профиль концентрации свободных носителей заряда вдоль радиуса волокна из уравнения потенциала, рассчитанного в цилиндрических координатах:

$$V_a = -V_{bi} - \frac{qN_d}{\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{(R_{NW} - W)^2}{2} \ln \left(\frac{R_{NW}}{R_{NW} - W} \right) - \frac{R_{NW}^2}{4} + \frac{(R_{NW} - W)^2}{4} \right], \quad (5)$$

где V_{bi} — встроенный потенциал на границе Au/n-Si. В подложке с $0.06\ \Omega \cdot \text{cm}$ толщина ОПЗ изменяется от 90 до 195 nm, т.е. она в 3 раза меньше $R_{NW} = 600\ \text{nm}$, профиль концентрации практически постоянен и равен

$1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (см. вставку к рис. 3), что соответствует легированию подложки, а $V_{bi} = 0.62 \text{ eV}$, что является характерным значением для барьера Шоттки Au/n-Si. С другой стороны, в подложке с $0.2 \Omega \cdot \text{cm}$ толщина ОПЗ изменяется от 366 nm при 0 V до 576 nm при -1 V и 734 nm при -2 V , а $R_{NW} = 850 \text{ nm}$. Это приводит к неравномерному профилю концентрации, что, видимо, вызвано недостаточной применимостью формулы (4) для такого соотношения толщин. Однако для экспериментальных данных, полученных в диапазоне от 0 до -1 V , профиль концентрации был рассчитан как $1.1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, что совпадает с параметром подложки, а $V_{bi} = 0.76 \text{ eV}$.

Таким образом, в работе исследованы массивы кремниевых вертикально ориентированных волокон, полученных методом криогенного травления. Продемонстрировано, что напыление золота позволяет сформировать диод Шоттки с коэффициентом идеальности $1.1-1.3$ и высотой барьера $0.6-0.7 \text{ eV}$. Показана применимость модели анализа вольт-фарадных характеристик таких массивов волокон с учетом вклада от всей поверхности структуры по их геометрическим размерам. Это позволяет рассчитать профиль концентрации не в отдельном волокне, а в их массиве, что критически важно для последующей их диагностики более сложными методами, такими как нестационарная спектроскопия глубоких уровней и спектроскопия адмиттанса.

Финансирование работы

Представленное исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00338).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Yoshikawa, W. Yoshida, T. Irie, H. Kawasaki, K. Konishi, H. Ishibashi, T. Asatani, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **173**, 37 (2017). DOI: 10.1016/j.solmat.2017.06.024
- [2] E.A. Vyacheslavova, I.A. Morozov, A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1695** (1), 012085 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012085
- [3] K. Sato, A. Castaldini, N. Fukata, A. Cavallini, *Nano Lett.*, **12** (6), 3012 (2012). DOI: 10.1021/nl300802x
- [4] G. Venturi, A. Castaldini, A. Schleusener, V. Sivakov, A. Cavallini, *Nanotechnology*, **26** (19), 195705 (2015). DOI: 10.1088/0957-4484/26/19/195705
- [5] R. Dussart, T. Tillocher, P. Lefauchaux, M. Boufnichel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **47** (12), 123001 (2014). DOI: 10.1088/0022-3727/47/12/123001
- [6] A. Smyrnakis, E. Almpanis, V. Constantoudis, N. Papanikolaou, E. Gogolides, *Nanotechnology*, **26** (8), 085301 (2015). DOI: 10.1088/0957-4484/26/8/085301
- [7] I.A. Morozov, A.S. Gudovskikh, A.V. Uvarov, A.I. Baranov, V. Sivakov, D.A. Kudryashov, *Phys. Status Solidi A*, **217** (4), 1900535 (2020). DOI: 10.1002/pssa.201900535
- [8] A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, L.N. Dvoretckaia, I.A. Morozov, A.V. Uvarov, E.A. Vyacheslavova, K.Yu. Shugurov, A.S. Gudovskikh, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1695** (1), 012089 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012089
- [9] A.I. Baranov, D.A. Kudryashov, I.A. Morozov, A.V. Uvarov, K.Yu. Shugurov, A.S. Gudovskikh, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1697** (1), 012060 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012060
- [10] E.C. Garnett, Y. Tseng, D. Khanal, J. Wu, J. Bokor, P. Yang, *Nature Nanotechnol.*, **4** (5), 311 (2009). DOI: 10.1038/nnano.2009.43
- [11] Y. Calahorra, D. Ritter, *J. Appl. Phys.*, **114** (12), 124310 (2013). DOI: 10.1063/1.4823517
- [12] Y. Calahorra, E. Yalon, D. Ritter, *J. Appl. Phys.*, **117** (3), 034308 (2015). DOI: 10.1063/1.4906210