

Особенности слоев аморфного кремния, полученных методом стимулированного плазмой осаждения из газовой фазы, содержащей четырехфтористый кремний

© Ю.С. Вайнштейн[¶], О.И. Коньков, А.В. Кукин, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков,
Е.И. Теруков, О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 24 июня 2010 г. Принята к печати 2 июля 2010 г.)

Слои гидрогенизированного аморфного кремния с кристаллическими наночастицами получены методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с добавлением тетрафторсилана в газовую смесь. Исследована кинетика фотолуминесценции слоев и фотоэлектрические свойства структур на их основе. Структуры характеризуются значительной эффективностью фотоответа в видимой области спектра, причем положение максимума спектра фотоответа зависит от приложенного смещения.

1. Введение

Нанокристаллический кремний и структуры на его основе представляют большой интерес для изучения, во-первых, благодаря проявлению в их свойствах квантово-размерных эффектов [1] и, во-вторых, тем, что именно кремний является основой современной микроэлектроники. Разрабатываются и исследуются различные методы получения нанокристаллитов кремния (*nc-Si*). При этом к методикам предъявляются следующие требования:

— методика должна позволять контролировать размеры *nc-Si* и расстояния между ними;

— поскольку свойства *nc-Si* определяются не только размерами, но и в очень большой степени состоянием поверхности *nc-Si*, то важен выбор окружающей среды — обычно диэлектрической матрицы различной природы;

— методика должна быть сравнительно дешевой, с высокой производительностью и воспроизводимостью.

Этим условиям удовлетворяет метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (*plasma enhanced chemical vapour deposition, PECVD*). Он широко используется для получения различных слоев кремния — кристаллических, поликристаллических, аморфных и нанокристаллических [2–4]. В качестве исходных веществ в методе плазмохимического осаждения из газовой фазы используют силан и водород. Добавление в исходную смесь галогеносиланов позволяет получать наноструктурированные слои кремния [5]. К настоящему времени получены слои кремния из смеси тетрафторсилана с водородом и показано, что они содержат как аморфную, так и кристаллическую фазу в виде нанокристаллитов *nc-Si* с размерами 6–9 нм с интенсивной фотолуминесценцией при 1.39 эВ (890 нм) [6].

В данной работе мы исследовали слои гидрогенизированного аморфного кремния *a-Si:H*, полученные методом PECVD из смеси силана и тетрафторсилана в атмосфере аргона и водорода, с целью определения

влияния ионов фтора на структуру, спектры фотолуминесценции (ФЛ), электрические и фотоэлектрические характеристики полученных аморфных слоев. Показано, что уже небольшое добавление SiF₄ вызывает появление нанокристаллов кремния в слое.

2. Методика изготовления слоев и структур на их основе

Пленки толщиной 0.5 мкм получались путем разложения смеси силана, аргона, водорода и четырехфтористого кремния в плазме высокочастотного тлеющего разряда (PECVD) при температуре подложки (кварц, кремний) 220 °С. Объемное соотношение газов в реакционной камере составляло 5% SiH₄, 25% Ar, 60% H₂ и 10% SiF₄.

Информацию о структуре пленок получали методом рентгеноструктурного анализа, который показал наличие в аморфных пленках гидрогенизированного кремния нанокристаллических включений с характерным размером 3–4 нм (пленки *a-Si:H + nc-Si*).

Для проведения фотоэлектрических и электрических исследований на поверхность пленок, нанесенных на кремниевые подложки *n*-типа с задним омическим контактом, напылялся золотой контакт в виде сетки.

3. Методика измерений

Исследовались спектры ФЛ, электрические и фотоэлектрические характеристики пленок, нанесенных на кремниевые подложки. Возбуждение ФЛ для измерения времяразрешенных спектров осуществлялось импульсным азотным излучателем ИЛГИ-503 (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 100 Гц, средняя мощность 3 мВт). Измерение спектров ФЛ производилось с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-2, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79, стробоскопического преобразователя напряжения В9-5 и цифрового интерфейсного устройства КАМАК.

[¶] E-mail: julvain@gmail.com

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры Au/*a*-Si:H + *nc*-Si/*n*-Si измерялись с помощью компьютеризованной установки с использованием потенциостата ELYPOR-3.

В качестве источника излучения для измерения спектров фотоответа использовались галогенная лампа мощностью 150 Вт и монохроматор МДР-2. Свет из выходной щели монохроматора фокусировался на образце. Фототок определялся по падению напряжения, измеренному селективным усилителем У2-8 на небольшом нагрузочном сопротивлении при приложении запорного напряжения к структуре. Эффективность фототока определялась как отношение числа электронов, участвующих в фототоке, к числу поглощенных световых квантов в единицу времени.

4. Результаты измерений и обсуждение

4.1. Фотолюминесценция слоя *a*-Si:H + *nc*-Si

Спектр фотолюминесценции полученного слоя *a*-Si:H + *nc*-Si представляет собой очень широкую полосу (полуширина более 200 нм) с несколькими максимумами, из которых наиболее выраженные — на длинах волн $\lambda = 515$ и $560\text{--}570$ нм (рис. 1). По сравнению с ФЛ слоя аморфного кремния, полученного методом магнетронного распыления, интенсивность ФЛ слоя *a*-Si:H + *nc*-Si на 2 порядка больше. На рис. 1 представлены времяразрешенные спектры ФЛ. Видно, что интенсивности максимумов изменяются с ростом времени задержки по-разному. Наиболее медленная релаксация у максимума на $\lambda = 565$ нм. При этом времена релаксации очень малы и составляют не более 50 нс для коротковолновых пиков и $60\text{--}70$ нс для максимума на

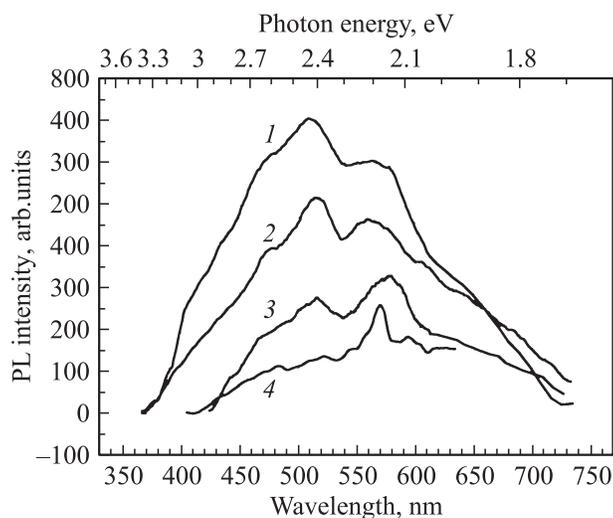


Рис. 1. Спектры ФЛ слоя *a*-Si:H + *nc*-Si с различными временами задержки между приходом лазерного импульса и регистрацией сигнала, нс: 1 — 0, 2 — 150, 3 — 250, 4 — 350. Масштаб спектров 1 — $\times 1$, 2 — $\times 4$, 3 — $\times 25$, 4 — $\times 125$.

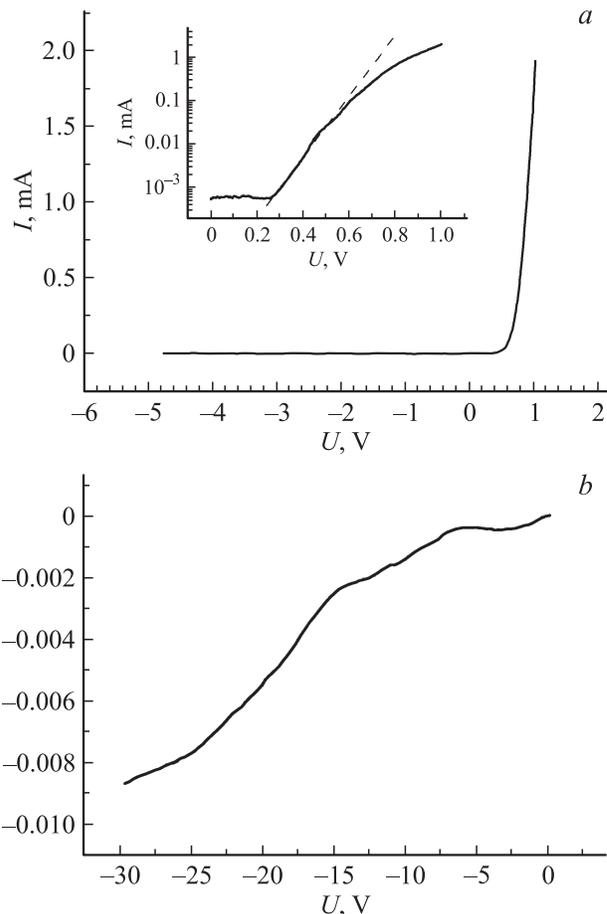


Рис. 2. *a* — ВАХ структуры Au/*a*-Si:H + *nc*-Si/*n*-Si. На вставке — прямая ветвь ВАХ в полулогарифмическом масштабе. *b* — обратная ветвь ВАХ.

$\lambda = 565$ нм. Мы полагаем, что усиление ФЛ полученных слоев связано с появлением в них нанокристаллитов кремния. Быстрая релаксация ФЛ может быть связана с плохой пассивацией нанокристаллитов водородом. Если предположить, что „медленный“ максимум на $\lambda = 565$ нм (2.18 эВ) связан с квантово-размерным эффектом в *nc*-Si, то можно оценить их размеры. По данным работы [7], такая ширина запрещенной зоны соответствует размеру кристаллитов 2.6 нм. Эта величина коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа.

4.2. Фотоответ структуры Au/*a*-Si:H + *nc*-Si/*n*-Si

Исследованная структура представляет собой последовательно включенный слой *a*-Si:H + *nc*-Si и гетеропереход на границе слой-монокристаллический кремний. ВАХ структуры демонстрирует выпрямляющий характер, пропускному направлению соответствует положительное смещение на золотом контакте (рис. 2, *a*). Прямая ветвь ВАХ характеризуется напряжением включения ~ 0.4 В. В полулогарифмическом масштабе прямая ветвь спрямляется при небольших напряжениях (см. вставку на рис. 2, *a*), причем отклонение от прямой при

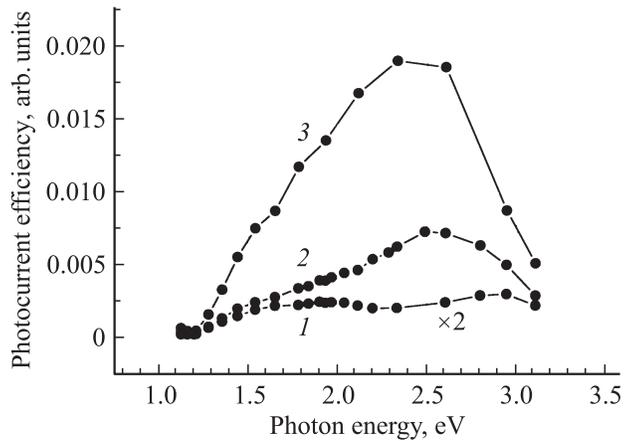


Рис. 3. Спектры фототока структур при разных обратных напряжениях, В: 1 — 3, 2 — 9, 3 — 18.

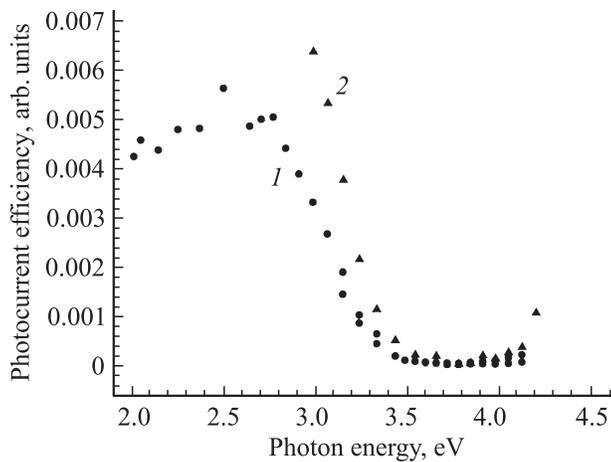


Рис. 4. Спектры фототока структур в коротковолновой области при разных обратных напряжениях, В: 1 — 3, 2 — 9.

напряжениях больше 0.6 В не описывается увеличением падения напряжения на омическом последовательном сопротивлении.

На обратной ветви ВАХ насыщение не наблюдается, ток растет с ростом запертого смещения, что типично для широкозонных полупроводников (рис. 2, *b*).

Спектры эффективности фототока структуры $Au/a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}/n\text{-Si}$ при разных величинах обратного смещения представлены на рис. 3. Спектры характеризуются максимумом в высокоэнергетической части спектра, причем с ростом приложенного смещения максимум сдвигается в сторону длинных волн — от 2.8 до 2.4 эВ. В области спектра, соответствующей поглощению в подложке $n\text{-Si}$, наблюдается только плечо спектра фототока. Таким образом, несмотря на сравнительно небольшую толщину слоя $a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}$, основной вклад в фототок структуры дает именно он.

Спектр фототока, как и спектр ФЛ, отражает сложный состав слоя (рис. 1 и 3). Мы полагаем, что слой $a\text{-Si:H}$

служит диэлектрической матрицей для погруженных в него нанокристаллитов кремния.

Наличие нескольких максимумов на спектре ФЛ можно интерпретировать как существование нескольких определяющих размеров нанокристаллитов вместо обычного гауссового распределения их по размерам. Это наблюдается иногда при получении нанопористого кремния [8], но не нашло пока однозначного объяснения.

Смещение максимума спектра эффективности фототока с ростом приложенного запертого напряжения также может быть объяснено наличием кристаллитов кремния различных размеров. Если предположить, что в процессе осаждения слоя на подложку самые мелкие кристаллиты находятся вблизи гетероперехода, а по мере нарастания слоя $a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}$ образуются более крупные нанокристаллиты, то с ростом приложенного смещения в фототоке начинают принимать участие все более удаленные от перехода кристаллиты, в нашем случае — более крупные, что и вызывает сдвиг максимума спектра в низкоэнергетическую сторону.

Нас интересовал также фототок слоя с нанокристаллитами Si в далекой УФ области спектра, где, как известно [9,10], возможна ударная ионизация и умножение носителей в квантовых точках (нанокристаллитах) при поглощении квантов света с энергией, более чем вдвое превышающей эффективную ширину запрещенной зоны (E_g) квантовых точек. Полученные спектры эффективности фототока в УФ области спектра (до 4.2 эВ) приведены на рис. 4. Начиная с ~ 2.8 нм с ростом энергии квантов наблюдается резкий спад эффективности, что связано с тем, что падающие фотоны поглощаются вблизи поверхности слоя, и генерированные ими носители не доходят до гетероперехода.

Другими словами, при энергиях кванта выше 3.5 эВ в фототоке проявляется только слабый сигнал фотопроводимости слоя $a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}$. На высокоэнергетическом краю спектра начиная с 3.9–4.0 эВ наблюдается некоторый рост эффективности фототока. Однако ввиду слабости этого сигнала мы не можем однозначно связать этот рост с ударной ионизацией носителей. Поскольку большая часть нанокристаллитов обладает эффективными E_g в пределах 2.4–2.8 эВ, значительный сигнал, вызванный ударной ионизацией, должен наблюдаться при энергиях фотонов более 5 эВ. В то же время наши результаты позволяют предположить, что дальнейшая работа по оптимизации состава слоя и отработке технологии с целью улучшения пассивации нанокристаллитов и увеличения их размеров приведет к значительному росту эффективности фототока в УФ области спектра.

5. Заключение

В работе показано, что при получении слоев $a\text{-Si:H}$ методом PECVD добавление тетрафторсилана в газовую смесь приводит к образованию в слое нанокристаллитов кремния размерами менее 3 нм.

Такие слои характеризуются фотолюминесценцией в широкой спектральной области с максимумами, сдвинутыми в коротковолновую область спектра в соответствии с размерами нанокристаллитов.

Эффективность фотоответа изготовленных структур $Au/a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}/n\text{-Si}$ определяется главным образом поглощением света в слое $a\text{-Si:H} + nc\text{-Si}$ и сильно зависит от приложенного смещения.

Полученные слои представляют интерес для использования в тонкопленочных солнечных элементах.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 10-02-00828, 07-08-92163-НЦНИ-а и гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-3306.2010.2.

Список литературы

- [1] A.G. Gullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. *J. Appl. Phys.*, **82** (3), 909 (1997).
- [2] S.V. Chernyshov, E.I. Terukov, V.A. Vassilyev, A.S. Volkov. *J. Non-Cryst. Sol.*, **134**, 218 (1991).
- [3] A. Hadded-Adel, T. Inokuma, Y. Kurata, S. Hasegava. *Surf. Sci.*, **601**, 1429 (2007).
- [4] T. Nagahara, K. Fujimoto, N. Kohno, K. Kashiwagi, H. Kakinoki. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 4555 (1992).
- [5] M. Lozurdo, M.M. Giangregorio, A. Sacchetti, P. Capezzuto, G. Bruno, J. Càrabe, J.J. Gandia, L. Urbina. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 906 (2006).
- [6] П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин, Д.А. Пряхин, М.Н. Дроздов, Б.А. Андреев, Ю.Н. Дроздов, А.С. Кузнецов, Х.-Й. Поль. *Письма ЖЭТФ*, **89** (2), 86 (2009).
- [7] C. Delerue, G. Allan, M. Lannoo. *J. Luminesc.* **80**, 65 (1999).
- [8] V. Osinniy, S. Lesgaard, V. Kolkovsky, V. Pankratov, A. Nylandsted Larsen. *Nanotechnology*, **20** (19), 195 201 (2009).
- [9] D. Timmerman, I. Izeddin, P. Stallinga, I.N. Yassievich, T. Gregorkiewicz. *Nature Photonics*, **2**, 105 (2008).
- [10] O.M. Sreeseli, O.S. El'tsina, L.V. Belyakov, D.N. Gorychev. *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 031 914 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Features of amorphous silicon layers, obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition with tetrafluorosilane

J.S. Vainshtein, O.I. Kon'kov, A.V. Kukin, O.S. El'tsina, L.V. Belyakov, E.I. Terukov, O.M. Sreseli

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Hydrogenated amorphous silicon layers with embedded crystalline nanoparticles were obtained by plasma enhanced chemical vapour deposition using tetrafluorosilane. Photoluminescence kinetics of the layers and photoelectric properties of the layer-based structures were investigated. Structures reveal considerable photocurrent efficiency in the visible, with the spectrum maximum tuned by applied voltage.