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: 10.21883/0000000000

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 K с проводимостью кристаллического Si с концентрацией носителей на уровне $10^{12}\,\mathrm{cm}^{-3}$, 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 $1-4\Omega\cdot\mathrm{cm}$. 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, *a* 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

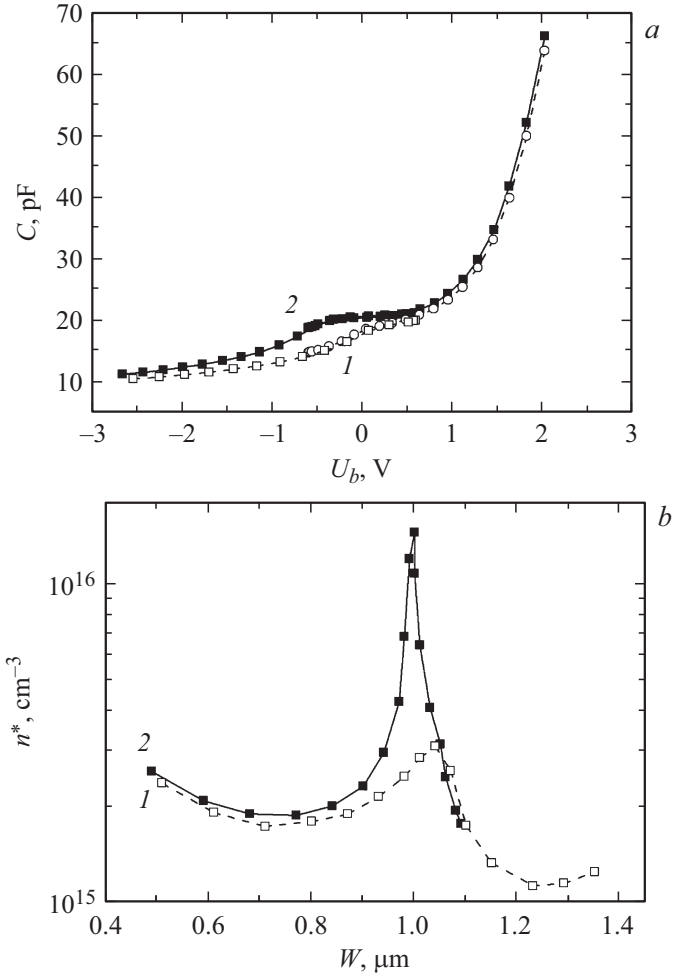


Рис. 1. Вольт-фарадные $(C-V)$-характеристики (a) и профили распределения эффективной концентрации свободных носителей заряда n^* (b) в зависимости от прямого и обратного напряжений смещения гетероструктуры Au–nano-Si–p-Si, измеренные при комнатной температуре. *1* — в темноте, *2* — с подсветкой.

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 $1\,\mu$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

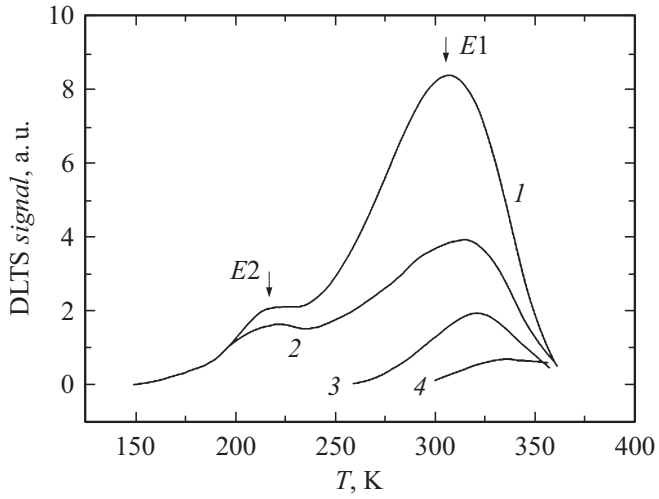


Рис. 2. DLTS-спектры гетероструктуры Au−nano-Si−*p*-Si с темпом окон $200\,s^{-1}$, измеренные при различных напряжениях импульса смещения U_b и напряжениях импульса заполнения U_f. *1*, *2* — при $U_f = 0.51\,V$ и $U_b = -0.15$ и $-0.80\,V$ соответственно; *3*, *4* — при $U_b = -0.80\,V$ и $U_f = 0.25$ 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 $U_b > -1.0\,V$ 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 $E1$

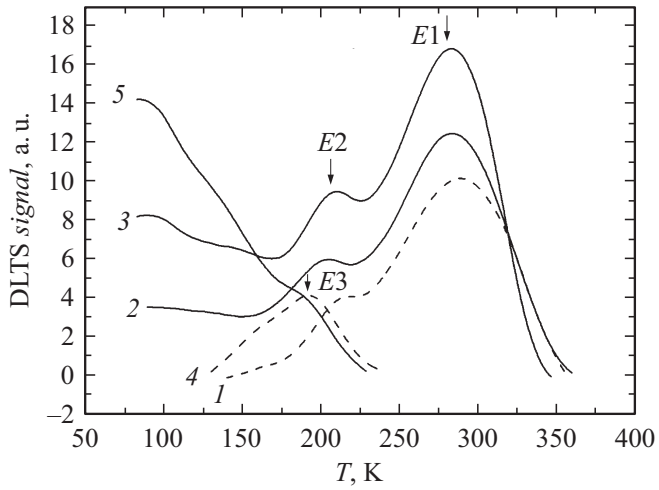


Рис. 3. DLTS-спектры гетероструктуры Au−nano-Si−*p*-Si с темпом окон $200\,\mathrm{s}^{-1}$, измеренные при напряжении импульса заполнения $U_f = 0.51\,\mathrm{V}$ и напряжениях импульса смещения $U_b = -0.13$ (*1*, *2*), -0.02 (*3*) и $0.33\,\mathrm{V}$ (*4*, *5*). *1*, *4* — в темноте, *2*, *3*, *5*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

и $E2$ достигают при $U_b = -0.02\,\mathrm{V}$, 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 СОЗ, 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-пиков 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 запорном 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 V при неизменном значении $U_b = -0.80$ V 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 ($U_b = 0.33$ V), 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 K 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 nm, 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 $E2$ и $E1$ — основное и возбужденное, для них наблюдается эффект Штарка; 3) выявлены эффекты кулоновского взаимодействия носителей, локализованных на состояниях $E1$ и $E2$, 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. „Нанофизика и наноэлектроинка“. Н. Новгород, 2010. Т. 2. С. 333–334.

[3] *Кен О.С., Андроников 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. Р. 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.