

Электрические и фотоэлектрические свойства многослойных наноструктур α -Si/SiO₂ и α -Ge/SiO₂ на подложках p -Si, отожженных при разных температурах

© О.М. Сресели¹, М.А. Елистратова¹, Д.Н. Горячев¹, Е.В. Берегулин¹, В.Н. Неведомский¹,
Н.А. Берт¹, А.В. Ершов²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 17 июня 2020 г.

В окончательной редакции 25 июня 2020 г.

Принята к публикации 25 июня 2020 г.

Исследованы свойства многослойных наноструктур α -Si(Ge)/SiO₂, осажденных на подложки p -Si и отожженных при разных температурах. Общая толщина нанослоя не превышала 300–350 нм. Обнаружено, что, несмотря на образование кристаллов в нанослое, в фотоэлектрических свойствах гетероперехода нанослой-подложка в исследованном диапазоне 300–900 нм не проявляется квантово-размерный эффект. В то же время эффективность фототока (А/Вт) в этом диапазоне становится постоянной. Полученные результаты мы объясняем малой толщиной нанослоя. При приложении достаточно большого запорного смещения электрическое поле перехода нанослой-подложка достигает внешней границы нанослоя, что резко уменьшает поверхностную рекомбинацию носителей. Именно эта рекомбинация обычно подавляет чувствительность фотодетекторов в коротковолновой области спектра. Постоянная в широком спектральном диапазоне эффективность исследованных гетероструктур делает их привлекательными для использования в различных фотоэлектрических приборах.

Ключевые слова: многослойные наноструктуры, нанокристаллы полупроводника в диэлектрической матрице, нанослой, эффективность фототока.

DOI: 10.21883/FTP.2020.10.49953.9468

1. Введение

Структуры с полупроводниковыми наночастицами в диэлектрической матрице чрезвычайно привлекательны для использования в оптоэлектронике и фотовольтаике [1]. Например, слой диэлектрика с наночастицами Si может служить широкозонным окном для фотопреобразователя, что позволит увеличить диапазон и квантовую эффективность fotocувствительности в коротковолновой части спектра такой гетероструктуры [2,3]. Здесь важную роль играют условия формирования слоя, определяющие такие его структурно-морфологические параметры, как, например, толщина структуры, размеры и плотность распределения наночастиц в диэлектрике. Именно от этих параметров в первую очередь зависят фотоэлектрические свойства создаваемой структуры.

Формирование нанокристаллов кремния или германия в матрице диоксида кремния путем высокотемпературного отжига многослойных нанопериодических структур (МНС) α -Si/SiO₂ или α -Ge/SiO₂ позволило создавать нанослои из кристаллов заданного размера и заданной плотности упаковки для управления спектральными параметрами фотолюминесценции [4]. При наличии потенциального барьера между нанослоем (МНС) и подложкой, а он ожидаем из-за разницы

в значениях эффективных ширин запрещенных зон, такая гетероструктура является фотопреобразователем со спектральной характеристикой, определяемой параметрами МНС.

Интерес к созданию и изучению многослойных наноструктур на основе германия и его оксидов связан с большим его боровским радиусом экситона (20 нм) по сравнению с кремнием (5 нм), что облегчает управление электронными свойствами структуры с использованием квантово-размерного эффекта [5,6]. Более того, поскольку Ge обладает меньшей шириной запрещенной зоны (почти в 2 раза), квантово-размерный эффект в квантовых точках Ge позволяет модулировать размер оптической ширины запрещенной зоны в широком диапазоне значений. Наконец, высокие значения и близость температур плавления кремния (1400 °C) и SiO₂ (1600 °C) приводят к возможному спеканию слоев Si/SiO₂ при отжиге и разрушению изначально задуманной структуры. Германий имеет значительно более низкую температуру плавления (960 °C), что решает эту проблему и упрощает технологический процесс.

Цель данной работы — исследование электрических и фотоэлектрических свойств гетероструктур „нанослой/кремниевая подложка“ для определения возможности их использования в качестве фотоприемников и светодиодов.

2. Методики изготовления и исследования образцов

Многослойные нанопериодические структуры (МНС) α -Si(Ge)/SiO₂ (до 30 слоев с периодом 6–11 нм) были получены последовательным нанесением слоев полупроводника и оксида на кристаллическую кремниевую подложку (ориентация (100), *p*-тип проводимости, 1–4 Ом·см) магнетронным распылением или электронно-лучевым испарением [4,7]. Предполагалось, что после высокотемпературного отжига исследуемые структуры должны представлять собой массивы нанокристаллов Si(Ge) в матрице SiO₂. При изготовлении образцов варьировались температура отжига и порядок чередования слоев на подложке — первым слоем может быть оксид или полупроводник.

Для измерения вольт-амперных и спектральных характеристик гетероструктуры снабжались электрическими контактами. Контакт к подложке *p*-Si представлял собой слой меди, химически осажденный на предварительно шлифованную подложку; такой контакт близок к омическому. Вторым контактом служила полоска золота, нанесенная на поверхность наноструктуры магнетронным распылением или термическим напылением.

Были исследованы вольт-амперные характеристики (ВАХ) без освещения и спектральные характеристики фотоответа гетероструктур как со смещением, так и в режиме короткого замыкания. Темновые ВАХ снимались с помощью потенциостата Р-8nano, работающего в потенциостатическом режиме. При этом пропускное направление тока в гетеропереходе соответствовало приложению отрицательного напряжения к нанослою, а положительного — к подложке (*p*-Si). Спектры фотоответа (фототока) измерялись в квазистационарном режиме низкочастотной модуляции света с использованием монохроматора МДР-2 и селективного усилителя У2-8 (см., например, [8]).

Микроскопическое исследование максимально отожженных образцов (кремниевых МНС до 1100°C, германиевых до 800°C) осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM2100F по методике, описанной в [9].

3. Результаты и обсуждение

Измерения фотопроводимости структур, как продольной, так и поперечной, в нашем случае были затруднены из-за толстой (0.3–0.5 мм) низкоомной кремниевой подложки. Поэтому прежде всего измеряли темновые ВАХ, чтобы убедиться в наличии потенциального барьера на границе нанослой-подложка и возможности использования структур как фотодиодов.

В отличие от непосредственного нанесения слоя наночастиц полупроводника в диэлектрике на кристаллический полупроводник, при нанесении многослойных нанопериодических структур (МНС) как магнетронным

распылением, так и электронно-лучевым испарением было обнаружено, что выпрямляющий контакт нанослой-подложка образуется только в случае, когда первым на подложку наносится слой диоксида кремния. Если же первый слой при нанесении МНС — полупроводник, то граница раздела оказывается практически омической. Далее рассматриваются только структуры, где первым слоем МНС на подложке является диэлектрик.

После отжига гетероструктуры с МНС (α -Ge/SiO₂)–*p*-Si остаются выпрямляющими при всех температурах отжига $T = 600$ – 800 °C. Поведение гетероструктур с МНС (α -Si/SiO₂)–*p*-Si сложнее. Если до отжига они выпрямляющие, то после отжига выпрямление в большинстве случаев пропадает, особенно после высокотемпературного отжига ($T = 1100$ °C). При этом если ВАХ и сохраняет выпрямляющий характер (кривая 4 на рис. 1), то фототок отсутствует.

Рассмотрим вначале свойства гетероструктур (α -Ge/SiO₂)–*p*-Si.

3.1. Гетероструктуры (α -Ge/SiO₂)–*p*-Si

На рис. 1 представлены ВАХ образцов МНС α -Ge/SiO₂ на подложках *p*-Si при разных температурах отжига. После отжига при 600°C характеристика близка к ВАХ структуры до отжига (кривая 1), а с увеличением температуры отжига коэффициент выпрямления увеличивается и последовательное сопротивление перехода уменьшается (кривые 2 и 3 на рис. 1). Основная цель отжига структур с нанослоем — превращение МНС в нанослой, состоящий из кристаллитов в диэлектрической матрице.

Микроскопические исследования отожженной при 800°C МНС (α -Ge/SiO₂) с толщиной исходных слоев 8/3 нм (α -Ge — 8 нм, SiO₂ — 3 нм) показали, что тол-

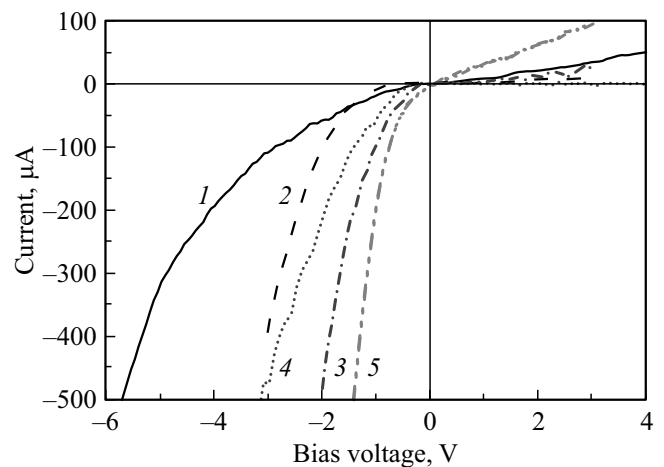


Рис. 1. Темновые вольт-амперные характеристики структур МНС–*p*-Si, отожженных при разных температурах: (α -Ge/SiO₂)–*p*-Si, отжиг при $T = 600$ (1), 700 (2), 800°C (3); (α -Si/SiO₂)–*p*-Si, отжиг при $T = 1100$ °C (4); (SiO₂/ZrO₂)–*p*-Si, отжиг при $T = 1100$ °C (5).

щины слоев германия и оксида после отжига почти одинаковы. Размеры германиевых кристаллитов вдоль слоя существенно больше, чем поперек (10–12 и 5–7 нм соответственно, рис. 2).

До отжига гетероструктуры МНС $\alpha\text{-Ge/SiO}_2$ на подложках $p\text{-Si}$ обладали фоточувствительностью и характеризовались спектрами фототока с максимумом вблизи 800 нм. Максимум определяется, по-видимому, границей МНС–подложка, а провал в видимой области — рекомбинацией генерированных светом электронно-дырочных пар на поверхности и в слое МНС (рис. 3, кривая 1).

МНС типа ($\alpha\text{-Ge/SiO}_2$) на подложках $p\text{-Si}$ отжигались при 600, 700 и 800°C. Отжиг при 600°C практиче-

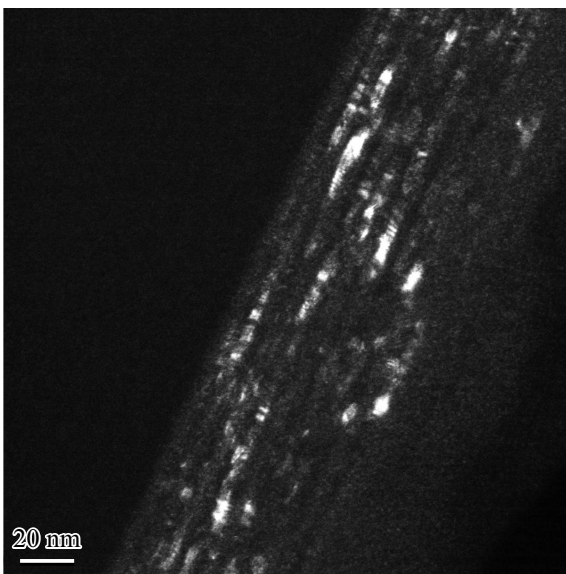


Рис. 2. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения отожженной гетероструктуры ($\alpha\text{-Ge/SiO}_2$)– $p\text{-Si}$ ($T = 800^\circ\text{C}$).

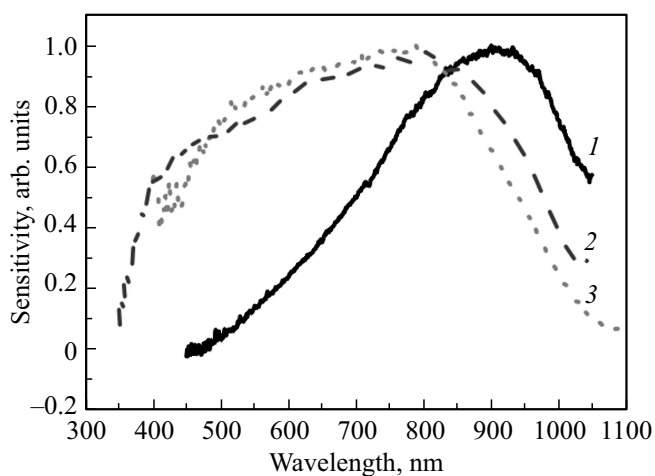


Рис. 3. Нормированные спектральные характеристики фототока гетероструктур МНС– $p\text{-Si}$: 1 — неотожженная структура $\alpha\text{-Ge/SiO}_2$; 2 — та же структура, отожженная при 800°C; 3 — отожженная при 1100°C структура SiO/ZrO_2 . Обратное смещение 2.6 В.

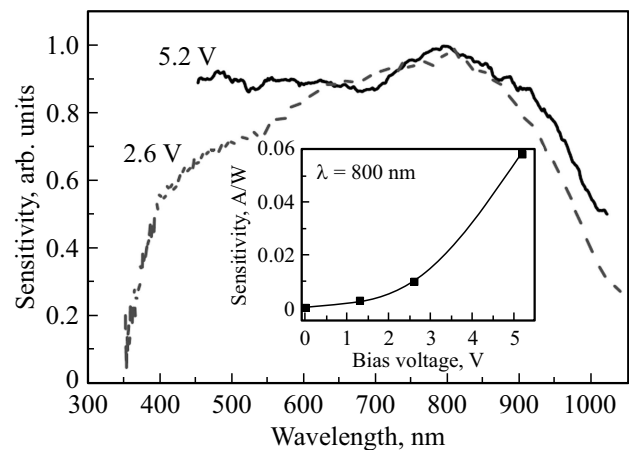


Рис. 4. Нормированные спектральные характеристики фототока отожженной при 800°C гетероструктуры ($\alpha\text{-Ge/SiO}_2$)– $p\text{-Si}$ при смещениях 2,6, 5,2 В. На вставке — зависимость эффективности фототока от обратного смещения.

ски не изменяет характеристики структуры, тогда как отжиг при более высоких температурах приводит к образованию кристаллитов германия и изменению спектральных характеристик. Наиболее яркие результаты имели место после отжига при температуре $T = 800^\circ\text{C}$. Спектр фототока резко меняет свою форму (рис. 3, кривая 2) — спектр значительно расширен в коротковолновую область.

Интенсивность спектра фототока при малых напряжениях, $\sim (1-1.5)$ В, невелика и соответствует фототоку короткого замыкания, который определяется барьером на границе нанослой–подложка. С ростом приложенного обратного смещения наблюдается сверхлинейный рост интенсивности фототока при опережающем увеличении фототока коротковолнового участка (рис. 4, кривые при 2,6 и 5,2 В). На вставке к рисунку показан рост эффективности фототока (А/Вт) в максимуме спектра (800 нм).

Расширение спектральных характеристик гетероструктур в коротковолновую область при использовании в качестве широкозонного окна слоя с нанокристаллами полупроводника в диэлектрической матрице наблюдалось и ранее [10], но при этом толщина слоя должна обеспечивать эффективное поглощение квантов света. В нашем случае толщина нанослоя не превышает 300–400 нм, что для используемого диапазона длин волн недостаточно.

Усиление коротковолновой части спектра фототока не может быть связано с квантово-размерным эффектом в нанослое, так как германиевые кристаллиты имеют довольно большие размеры и эффект должен проявляться в ближней инфракрасной области спектра, как, например, в работе [9].

Мы предполагаем, что при наличии потенциального барьера на границе нанослой–подложка и приложении обратного смещения область перехода с сильным элек-

трическим полем расширяется и при тонком нанослое может достигать поверхности гетероструктуры. Это приводит к значительному уменьшению скорости поверхностной рекомбинации и сохранению эффективности фототока в коротковолновой области. С ростом обратного напряжения постоянное значение эффективности сохраняется при еще более коротких волнах (см. рис. 4).

3.2. Гетероструктуры (α -Si/SiO₂)– p -Si

Микроскопические исследования отожженных структур с α -Si показали появление нанокристаллов в нанослое, при этом размеры кремниевых нанокристаллов определяются толщиной исходных кремниевых слоев, составляющих МНС (рис. 5).

В то же время микроскопические исследования показали возможную причину отсутствия выпрямления в гетероструктурах (α -Si/SiO₂)– p -Si. Было обнаружено, что отжиг кремниевых структур до $T = 1100^\circ\text{C}$ приводит не только к образованию нанокристаллов кремния, но и к проникновению этих кристаллов в промежуточные диэлектрические слои, а главное — сквозь первый диэлектрический слой к подложке (рис. 6).

Отрицательные результаты фотоэлектрических измерений на структурах (α -Si/SiO₂)– p -Si можно объяснить недостаточным количеством кислорода в МНС. Нужно учитывать большие коэффициенты диффузии кремния в оксиде, поэтому после отжига мы видим кристаллиты кремния не только в слоях α -Si, но и между ними, в слоях диэлектрика (см. рис. 6). Можно предположить даже, что нанокристаллы частично объединены в цепочки. Это лишает нанослой его основных свойств как широкозонного полупроводника.

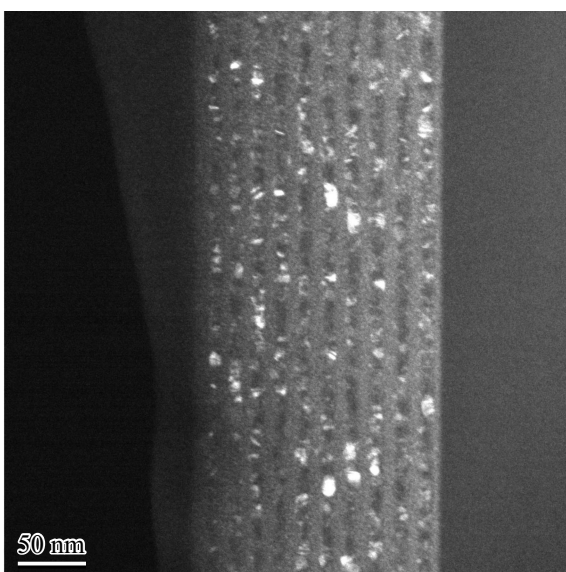


Рис. 5. Темнопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения отожженной гетероструктуры (α -Si/SiO₂)– p -Si ($T = 1100^\circ\text{C}$).

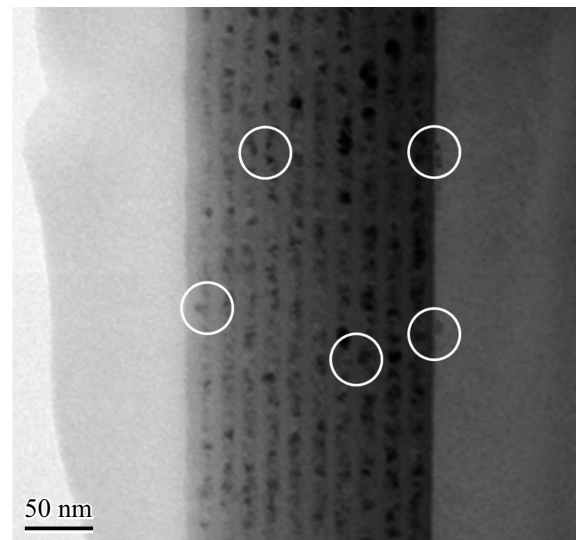


Рис. 6. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения той же структуры, что на рис. 5. Отмечены кристаллиты за пределами слоев Si.

Чтобы получить представление о поведении нанокристаллов кремния в гетероструктурах, полученных аналогичным методом [11], были исследованы свойства отожженных при 1100°C „диоксидно-циркониевых“ МНС (SiO₂/ZrO₂) на подложках p -Si (толщины слоев 4/2 нм, 53 слоя). Такие гетероструктуры обладают хорошими выпрямляющими характеристиками (см. кривую 5 на рис. 1) и фоточувствительностью. Спектральные характеристики интенсивности фототока таких структур также растянуты в коротковолновую сторону (кривая 3 на рис. 3). Поведение характеристик отожженных „диоксидно-циркониевых“ структур аналогично поведению германиевых образцов, несмотря на более высокую температуру отжига. Очевидно, это связано с тем, что оксид циркония имеет очень высокую температуру плавления, 2715°C , и более высокую термостабильность, не трескается при термообработке. В результате при отжиге не появляются дополнительные дефекты в нанослое. Также необходимо учитывать различия параметров кристаллической структуры. Даже в аморфной фазе кремний и оксид циркония не являются „родственными“ материалами, и химическое взаимодействие между ними не происходит.

Полученная в настоящее время эффективность фототока (А/Вт) исследованных структур невелика, что связано прежде всего с неотработанной технологией нанесения контактов. Для образца с нанослоем из кремниевых кристаллитов в диоксиде циркония эффективность в спектральном интервале от 500 до 900 нм превышает 0.1 А/Вт, достигая максимума 0.14 А/Вт при 800 нм. Для структур с германиевыми кристаллитами эффективность практически постоянна в интервале от 400 до 900 нм и составляет 0.07 А/Вт.

4. Заключение

Таким образом, гетероструктуры, представляющие собой подложку *p*-Si и нанослой из кристаллитов Ge или Si в диэлектрической матрице SiO₂, сформированный методом нанесения МНС с последующим отжигом, обладают постоянной эффективностью фототока в широком спектральном диапазоне — от 400 до 900 нм. Такие структуры представляют интерес для использования в качестве фотоструктур, чувствительных в коротковолновой спектральной области (вплоть до 300 нм). Не зависящая от длины волны падающего света эффективность может применяться также в приборах измерительной техники.

Надо отметить, что использованная технология отожженных многослойных нанопериодических структур применима прежде всего для получения нанокристаллов Ge. В случае кремния необходимо учитывать диффузию Si в SiO₂ и использовать другой диэлектрик в качестве матрицы — например, Al₂O₃ или рассмотренный в данной работе ZrO₂. Простое увеличение кислорода в МНС — например, выбор большей толщины слоя SiO₂ — приводит только к увеличению сопротивления нанослоя и уменьшению эффективности структуры.

Финансирование работы

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования федерального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.T. Sullivan, D.J. Lockwood, H.J. Labbé, Z.-H. Lu. Appl. Phys. Lett., **69** (21), 3149 (1996).
- [2] F. Priolo, T. Gregorkiewicz, T. Galli, T.F. Krauss. Nature Nanotechnology, **9**, 19 (2014).
- [3] O.S. Ken, D.A. Yavsin, P.A. Dementev, S.A. Gurevich, O.M. Sreseli. Phys. Status Solidi A, **213**, 2906 (2016).
- [4] А.В. Ершов, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум, А.И. Машин, Д.А. Павлов, А.В. Нежданов, А.И. Бобров, Д.А. Грачев. ФТП, **47** (4), 460 (2013).
- [5] S. Cosentino, S. Mirabella, M. Miritello, G. Nicotra, R. Lo Savio, F. Simone, C. Spinella, A. Terrasi. Nanoscale Res. Lett., **6**, 135 (2011).
- [6] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott. J. Appl. Phys., **82**, 909 (1997).
- [7] А.В. Ершов, Д.И. Тетельбаум, И.А. Чугров, А.И. Машин, А.Н. Михайлов, А.В. Нежданов, А.А. Ершов, И.А. Карабанова. ФТП, **45** (6), 747 (2011).
- [8] О.С. Кен, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, С.Н. Данилов, А.Н. Смирнов, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. ФТП, **48** (11), 1555 (2014).
- [9] О.М. Сресели, Н.А. Берт, В.Н. Неведомский, А.И. Лихачев, И.Н. Ясиевич, А.В. Ершов, А.В. Нежданов, А.И. Машин, Б.А. Андреев, А.Н. Яблонский. ФТП, **54** (2), 129 (2020).
- [10] R. Zhang, X.Y. Chen, J.J. Lu, W.Z. Shen. J. App. Phys., **102**, 123708 (2007).
- [11] А.В. Ершов, Д.А. Павлов, Д.А. Грачев, А.И. Бобров, И.А. Карабанова, И.А. Чугров, Д.И. Тетельбаум. ФТП, **48** (1), 44 (2014).

Редактор Л.В. Шаронова

Electric and photoelectric properties of α -Si/SiO₂ and α -Ge/SiO₂ multilayer nanostructures on *p*-Si substrates, annealed at different temperatures

O.M. Sreseli¹, M.A. Elistratova¹, D.N. Goryachev¹, E.V. Bereguilin¹, V.N. Nevedomskii¹, N.A. Bert¹, A.V. Ershov²

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
603950 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The properties of α -Si(Ge)/SiO₂ multilayer nanostructures deposited on *p*-Si substrates and annealed at different temperatures are studied. The total thickness of whole nanolayer did not exceed of 300–350 nm. Despite the crystal formation in the nanolayer, it was found that a quantum-size effect does not show up in photoelectric properties of the nanolayer–substrate heterojunction in the studied region of 300–900 nm. At the same time, values of photocurrent efficiency (*A/W*) become constant in this region. We explain the results obtained by the small thickness of the nanolayer. Under sufficiently large bias voltage the electric field of the nanolayer/substrate heterojunction reaches the external surface of the nanolayer. This fact sharply reduces the surface recombination of carriers. Just that recombination usually suppresses the sensitivity of photodetectors in the short-wavelength region of the spectrum. The constant efficiency in a wide spectral region makes the studied heterostructures attractive for use in various photovoltaic devices.