

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе  
Российской академии наук

*На правах рукописи*

Кен Ольга Сергеевна

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТРУКТУР  
НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ  
НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 01.04.10 – физика полупроводников

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
доктор физико-математических наук  
Сресели Ольга Михайловна

Санкт-Петербург

2017

# Оглавление

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1 Фотоэлектрические и оптические свойства слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния и структур на их основе (обзор).....</b>	<b>11</b>
1.1 Методы получения кремниевых наночастиц.....	11
1.1.1 Электрохимическое травление.....	12
1.1.2 Методы, требующие высокотемпературного отжига.....	13
1.1.3 Ионная имплантация.....	16
1.1.4 Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы.....	16
1.1.5 Модифицированное магнетронное распыление.....	18
1.1.6 Лазерная абляция.....	18
1.1.7 Метод лазерного электродиспергирования.....	19
1.2 Квантово-размерный эффект в наночастицах кремния.....	21
1.3 Проявление квантово-размерного эффекта в свойствах слоев с наночастицами кремния.....	27
1.3.1 Фотолюминесценция.....	27
1.3.2 Влияние поверхности и диэлектрической матрицы.....	33
1.4 Фотоэлектрические свойства структур с кремниевыми наночастицами.....	36
1.4.1 Спектральная фоточувствительность.....	36
1.4.2 Механизмы усиления фототока.....	41
1.5 Выводы к Главе 1.....	55
<b>Глава 2 Методики изготовления и исследования слоев наночастиц кремния и структур на их основе.....</b>	<b>56</b>
2.1 Введение кислорода в слои кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования.....	56
2.2 Модификация метода лазерного электродиспергирования для создания композитных слоев, содержащих наночастицы кремния и золота.....	57
2.3 Изготовление структур со слоями наночастиц кремния.....	59

2.4 Методики исследования оптических свойств слоев кремниевых наночастиц .....	60
2.4.1 Измерение спектров фотолюминесценции .....	60
2.4.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и Фурье-спектроскопия ИК-поглощения .....	61
2.4.3 Измерение спектров оптического пропускания и отражения, определение оптических констант и коэффициента поглощения .....	62
2.5 Методики исследования электрических и фотоэлектрических свойств слоев кремниевых наночастиц и структур с такими слоями .....	63
2.5.1 Измерение вольт-амперных характеристик .....	63
2.5.2 Измерение фотоэдс и фототока, определение фоточувствительности и квантовой эффективности .....	64
2.6 Выводы к Главе 2 .....	67
<b>Глава 3 Оптические свойства слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния .....</b>	<b>68</b>
3.1 Введение .....	68
3.2 Оптические свойства слоев кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования .....	69
3.2.1 Структурные и оптические свойства слоев плотноупакованных аморфных наночастиц кремния .....	69
3.2.2 Влияние высокотемпературных отжигов в кислороде на оптические свойства плотноупакованных слоев наночастиц кремния .....	74
3.3 Структурные и оптические свойства слоев аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния .....	83
3.4 Выводы к Главе 3 .....	88
<b>Глава 4 Фотоэлектрические свойства структур со слоями аморфных и кристаллических кремниевых наночастиц .....</b>	<b>89</b>
4.1 Вольт-амперные характеристики .....	89
4.2 Расширение спектрального диапазона чувствительности .....	92
4.3 Усиление фототока .....	97

4.3.1 Рост квантовой эффективности фототока структур со слоем нанопористого кремния .....	97
4.3.2 Рост квантовой эффективности фототока структур со слоем аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния.....	99
4.3.3 Увеличение фоточувствительности структур со слоем плотноупакованных наночастиц кремния.....	104
4.3.4 Усиление фототока в структурах с композитными Si-Au слоями.....	110
4.4 Выводы к Главе 4.....	122
<b>Заключение.....</b>	<b>124</b>
<b>Список основных сокращений и условных обозначений .....</b>	<b>130</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>131</b>



# Введение

## Актуальность темы

Одной из задач современной оптоэлектроники является поиск новых материалов для фотодиодов и солнечных элементов, увеличение квантового выхода этих приборов и управление полосой их чувствительности. Среди полупроводниковых материалов кремний остается одним из наиболее привлекательных благодаря развитой технологии производства, дешевизне, возможности совместить на одном чипе опто- и микроэлектронные устройства. Длинноволновая граница чувствительности  $\lambda_{гр}$  кремниевых фотодетекторов определяется шириной запрещенной зоны кремния  $E_g(300\text{ K}) = 1.12\text{ эВ}$ , что соответствует  $\lambda_{гр} \sim 1.1\text{ мкм}$ . В более коротковолновой области поглощение света происходит в приповерхностных слоях, при этом за счет большой скорости поверхностной рекомбинации чувствительность падает при уменьшении длины волны [1]. Это ограничивает диапазон чувствительности фотодетектора со стороны коротких длин волн.

Использование достижений нанотехнологии позволяет значительно улучшить характеристики кремниевых фотодетекторов. Известно, что в кристаллических кремниевых наночастицах (нанокристаллах) скорость оптических переходов выше, чем в объемном кремнии, а край оптического поглощения смещен в коротковолновую область вследствие квантово-размерного эффекта, и его положение зависит от размеров наночастиц [2]. Используя слой кремниевых наночастиц в качестве «широкозонного окна» [1], пропускающего в кремниевую подложку длинноволновое излучение и эффективно поглощающего свет из коротковолновой части спектра, можно добиться расширения спектра чувствительности кремниевого фотодетектора [3]. При этом получение слоев кремниевых наночастиц, как правило, не представляет больших технологических сложностей. Более того, при создании таких структур отсутствует проблема согласования постоянных решетки слоя и подложки, как в случае изготовления гетеропереходов.

Предел эффективности преобразования солнечной энергии для однопереходного кремниевого солнечного элемента составляет  $\sim 33\%$  [4]. При этом почти 47% солнечной энергии теряется на разогрев решетки горячими носителями, появившимися при поглощении фотонов с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны кремния  $h\nu > E_g$  [5]. Использование в фотодетекторах и солнечных элементах кремниевых нанокристаллов, в которых расстояние между уровнями размерного квантования больше

энергии оптического фонона, замедляет процесс термализации горячих носителей и делает возможными другие пути преобразования высокоэнергетической части солнечной энергии. В частности, эффективным может стать обратный Оже-рекомбинации процесс ударной ионизации носителей, сопровождающийся их умножением [3,6].

Добиться увеличения квантовой эффективности фотодетекторов и солнечных элементов можно, используя нанокompозитные слои, состоящие из металлических и полупроводниковых наночастиц. В последнее время наблюдается растущий интерес к подобным системам. Нанокompозитные слои позволяют сочетать свойства квантоворазмерных полупроводниковых и металлических систем, а также получать новые свойства, не характерные для каждой из подсистем в отдельности. Металлические наночастицы, распределенные между наночастицами кремния, позволяют увеличить проводимость композитного слоя, обеспечивая более эффективный сбор фотоносителей. На границе между металлической и полупроводниковой наночастицами может возникать потенциальный барьер (аналогичный барьеру Шоттки) и встроенное электрическое поле. Это увеличивает эффективность разделения фотоносителей в таком композитном слое и позволяет рассматривать его как распределенный (объемный) переход металл-полупроводник с большой площадью (по аналогии с объемным гетеропереходом). Кроме того, в металлических частицах возможно возбуждение локализованных поверхностных плазмонов, что приводит к увеличению поглощения света в композитном слое и, следовательно, к усилению фототока [7].

Таким образом, применение кремниевых наночастиц и нанокompозитных слоев для создания фотодетекторов и солнечных элементов с улучшенными характеристиками: расширенным диапазоном чувствительности, увеличенной квантовой эффективностью в коротковолновой части спектра и др. — представляется актуальной проблемой, имеющей большую научную и практическую значимость.

**Цель работы** состояла в исследовании особенностей фотоэлектрических и оптических свойств структур на основе слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния, нанесенных на кристаллический кремний, и определение условий создания фотодетекторов с улучшенными характеристиками на основе таких структур.

Для достижения поставленной цели решались следующие основные **задачи**:

1. Изготовление слоев, состоящих из аморфных и кристаллических наночастиц кремния, несколькими методами: лазерным электродиспергированием (ЛЭД) с

последующим высокотемпературным отжигом в кислороде, магнетронным распылением, электрохимическим травлением. Модификация метода ЛЭД для изготовления композитных слоев, состоящих из наночастиц кремния (Si) и золота (Au).

2. Исследование структурных свойств и состава полученных слоев в зависимости от условий их изготовления; методы исследования: атомно-силовая микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия.

3. Исследование оптических свойств полученных слоев: измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ), фотопроводимости (ФП), оптического пропускания и отражения, расчет спектров коэффициента поглощения — и выявление особенностей, обусловленных кислородной пассивацией поверхности и фазовым состоянием наночастиц кремния.

4. Измерение электрофизических характеристик (ВАХ) структур с указанными выше слоями на подложках монокристаллического кремния, определение основных закономерностей переноса заряда через структуры.

5. Измерение спектров фототока структур с разными слоями наночастиц кремния, исследование зависимости их спектральной чувствительности от различных параметров (приложенного электрического поля, интенсивности света и др.), а также от условий изготовления и обработки.

6. Анализ полученных результатов для определения возможностей увеличения квантовой эффективности и расширения спектра фоточувствительности исследованных структур; анализ механизмов усиления фототока в исследованных структурах.

### **Объекты и методы исследования**

Объектами исследования являлись слои, содержащие аморфные и/или кристаллические наночастицы кремния, и структуры с этими слоями. Были исследованы полученные методом ЛЭД слои плотноупакованных аморфных наночастиц кремния, слои окисленных наночастиц кремния и композитные слои из наночастиц кремния и золота, а также слои аморфных наночастиц в матрице субоксида кремния, полученные магнетронным распылением, и нанопористый кремний, содержащий кремниевые нанокристаллы, полученный электрохимическим травлением.

В работе применяли комплексные методы исследования электрических, оптических и фотоэлектрических характеристик, а также определения морфологии и структурных параметров исследуемых объектов.

### **Научная новизна работы**

Методом ЛЭД получены новые низкоразмерные объекты: плотноупакованные слои аморфных наночастиц кремния, окисленные наночастицы кремния, а также композитные слои, состоящие из наночастиц кремния и золота в различных соотношениях; изучены их оптические и фотоэлектрические свойства.

Обнаружено, что высокотемпературный отжиг в кислороде слоев плотноупакованных наночастиц кремния, полученных методом ЛЭД, приводит к значительному усилению ФЛ слоев, а fotocувствительность отожженных структур в области 350–500 нм на порядок превышает чувствительность неотожженных.

Впервые обнаружено пороговое возрастание квантовой эффективности фототока структур с нанопористым кремнием при увеличении энергии кванта света в УФ области. Установлена корреляция между величиной пороговой энергии фотонов ( $h\nu_{\text{thr}}$ ), при которой начинался рост эффективности фототока, и эффективной запрещенной зоны пористого кремния ( $E_g^*$ ):  $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$ . Предложено объяснение обнаруженного эффекта в рамках описанной в литературе модели рождения дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотонносителями в ансамбле наночастиц.

Обнаружено пороговое возрастание квантовой эффективности фототока структур со слоями аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния, полученных методом магнетронного распыления кремниевой мишени в смеси силана, водорода и кислорода, которое наблюдается при увеличении кванта света  $h\nu \gtrsim 2.4\text{--}2.5$  эВ. Показано, что этот рост может быть описан в рамках модели ударной ионизацией горячими фотонносителями с участием примесных уровней.

Впервые созданы структуры с композитным слоем, состоящим из наночастиц кремния и золота, обладающие fotocувствительностью, превышающей 15 А/Вт в области длин волн 500–1000 нм, что (в предположении равенства квантового выхода единице) соответствует коэффициенту усиления фототока до 35.

### **Практическая значимость работы**

Результаты экспериментальных исследований могут быть использованы для разработки и изготовления чувствительных фотодетекторов на основе полученных структур. Наибольший практический интерес с этой точки зрения представляют структуры с композитными слоями Si–Au, обладающие значительной fotocувствительностью и усилением фототока в широком спектральном диапазоне (300–1100 нм).

### **Степень достоверности результатов проведенных исследований**

Использование в работе современных методов исследования изучаемых объектов свидетельствует о надежности полученных научных данных. Основные научные положения и выводы базируются на обширном экспериментальном материале. Высокая степень достоверности результатов обеспечивается их проверенной воспроизводимостью и применением взаимодополняющих методов исследования. Результаты работы прошли апробацию на международных и российских конференциях и опубликованы в авторитетных реферируемых международных журналах.

### **Научные положения, выносимые на защиту:**

1. Высокотемпературный (1000–1100 °С) отжиг в кислороде слоев аморфных кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования, приводит к росту интенсивности фотолюминесценции слоя на порядок благодаря пассивации поверхности наночастиц кислородом.
2. Пороговый рост квантовой эффективности фототока в УФ области спектра в структурах, состоящих из слоя нанопористого кремния на *c*-Si подложке, обусловлен появлением дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями, энергия которых вдвое превышает ширину оптической щели нанопористого кремния.
3. В структурах, представляющих собой слой аморфных Si наночастиц в матрице SiO<sub>x</sub>, полученный модифицированным методом магнетронного распыления, на кремниевой подложке *p*-типа, пороговый рост квантовой эффективности фототока с увеличением энергии кванта света свыше 2.4 эВ обусловлен ударной ионизацией примесных уровней горячими фотоносителями.
4. В результате отжига в кислороде при 1000 °С фоточувствительность структур, представляющих собой слой аморфных Si наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования, на кремниевой подложке *p*-типа, увеличивается на порядок в области длин волн 350–500 нм, что обусловлено транзисторным усилением фототока в структуре.
5. Максимальная фоточувствительность структур с композитным слоем, состоящим из Si и Au наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования на кремниевых подложках *p*-типа, достигается при объемном соотношении Si:Au в слое, близком к 1:1, и превышает 15 А/Вт в области длин волн 500–1000 нм, при этом коэффициент усиления фототока достигает 35.

### **Апробация работы.**

Основные результаты диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах: European Material Research Society Spring Meeting (Lille, France, 2016), European Material Research Society Fall Meeting (Warsaw, Poland, 2011, 2015), 31th International Conference on the Physics of Semiconductors (Zurich, Switzerland, 2012), NANOSMAT Conference (Granada, Spain, 2013), 23rd International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (Saint Petersburg, Russia, 2015), IX, XI и XII Российские конференции по физике полупроводников (Новосибирск – Томск, 2009; Санкт-Петербург, 2013; Звенигород, 2015), VII–X Международные конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт Петербург, Россия, 2010, 2012, 2014, 2016), XI и XIII Всероссийские молодежные конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2009, 2011), Конференция по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика.СПб» (Санкт-Петербург, 2010), Международная школа-конференция молодых ученых «Современные проблемы физики», (Минск, Белоруссия, 2010).

### **Публикации**

Основные результаты диссертации представлены в 24 публикации, 9 из которых — статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ [А1–А9].

### **Личный вклад автора**

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают личный вклад автора в опубликованные работы. Цели и задачи работы сформулированы при участии автора, как и выбор методик исследования. Описанные в диссертации экспериментальные исследования, а также обработка экспериментальных данных проведены совместно с соавторами. Вклад автора является определяющим при написании статей, раскрывающих содержание работы.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, включающего 150 наименования. Общий объем диссертации составляет 140 страниц. Работа содержит 89 рисунков, 2 таблицы.

# **Глава 1 Фотоэлектрические и оптические свойства слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния и структур на их основе (обзор)**

Глава 1 носит обзорный характер и посвящена описанию методов создания и свойств структур с кремниевыми наночастицами. В § 1.1 рассмотрены основные методы получения слоев, содержащих аморфные и/или кристаллические наночастицы кремния. В §§ 1.2-1.3 рассмотрен квантово-размерный эффект и его влияние на оптические свойства аморфных и кристаллических кремниевых наночастиц, а также проанализировано влияние пассивации поверхности наночастиц и наличия диэлектрической матрицы вокруг наночастиц. Параграф 1.4 посвящен обзору фотоэлектрических свойств структур с кремниевыми наночастицами. В нем также приведены основные типы структур с наночастицами, предложенные в разных работах для создания фотодетекторов и солнечных элементов, и рассмотрены основные механизмы внутреннего усиления фототока, которые могут реализовываться в фотодетекторах на основе квантово-размерных полупроводниковых структур.

## **1.1 Методы получения кремниевых наночастиц**

Развитие полупроводниковых технологий в последние два десятилетия привело к появлению большого количества различных методов изготовления наноструктурированных материалов, в том числе слоев, содержащих кремниевые наночастицы (Si НЧ). Среди них можно выделить группы, относящиеся к химическим, физическим и физико-химическим методам.

К химическим методам можно отнести:

- электрохимическое и химическое (окрашивающее) травление монокристаллического кремния,
- химический синтез коллоидных НЧ в растворе,
- механохимический синтез и др.

К физико-химическим методам относится химическое осаждение из газовой фазы и его разновидности, к физическим:

- лазерная абляция,
- ионная имплантация с последующим отжигом
- магнетронное распыление  $\text{SiO}_x$  с последующим отжигом и др.

Разные методы позволяют получать ансамбли НЧ, которые отличаются по своим характеристикам. Основными характеристиками НЧ, полученных тем или иным методом, являются их средний размер, функция распределения по размерам, степень кристалличности, наличие примесных атомов, пассивация поверхности или состав диэлектрической матрицы, окружающей НЧ. Различные технологии позволяют получать Si НЧ в виде порошка, коллоидной дисперсии, слоя на поверхности подложки, а также НЧ, внедренные в диэлектрическую широкозонную матрицу (например  $\text{SiO}_2$ ). Свойства НЧ зависят от параметров изготовления, их можно модифицировать с помощью последующей обработки: травления, отжига и др.

Ниже мы рассмотрим некоторые методы изготовления аморфных и кристаллических Si НЧ.

### 1.1.1 Электрохимическое травление

Одним из первых методов получения кремниевых наночастиц было электрохимическое травление монокристаллического кремния с образованием так называемого пористого кремния. Впервые пористый кремний был получен в 1956 году. При анодном травлении кремния в электролите с большой концентрацией плавиковой кислоты HF при достаточно низкой плотности тока режим полировки сменялся режимом, при котором на поверхности кремния наблюдалось образование окрашенных пленок [8]. Было установлено, что такие пленки состоят из сети мельчайших пор, формирование которых начинается с поверхности кремниевой пластины и продвигается в глубь кристалла по мере анодирования. В дальнейшем методом электрохимического травления удалось получить пористый кремний с различным диаметром пор и различной степенью пористости (отношением объема пор к исходному объему слоя, ставшего пористым). Согласно классификации [9] пористый кремний по размеру пор разделяют на макропористый (с диаметром пор  $d > 50$  нм), мезопористый ( $2 < d < 50$  нм) и микропористый ( $d < 2$  нм). Размеры пор определяются как условиями травления (состав травителя, плотность тока, время травления, наличие подсветки), так и свойствами Si



подложки (типом проводимости, удельным сопротивлением, кристаллографической ориентацией). Все указанные параметры влияют на морфологию, а, следовательно, и на свойства (оптические, электрические и т. д.) изготавливаемого пористого кремния.

Микропористый кремний представляет собой губчатую структуру (рисунок 1.1), содержащий кристаллические Si наночастицы – нанокристаллы (НК). Размер НК в микропористом кремнии составляет единицы нанометров, поэтому такой пористый кремний иногда называют нанопористым (por-Si). Средний размер НК и их дисперсия по размерам зависят от параметров травления, однако для пористого кремния дисперсия всегда оказывается достаточно большой [9].

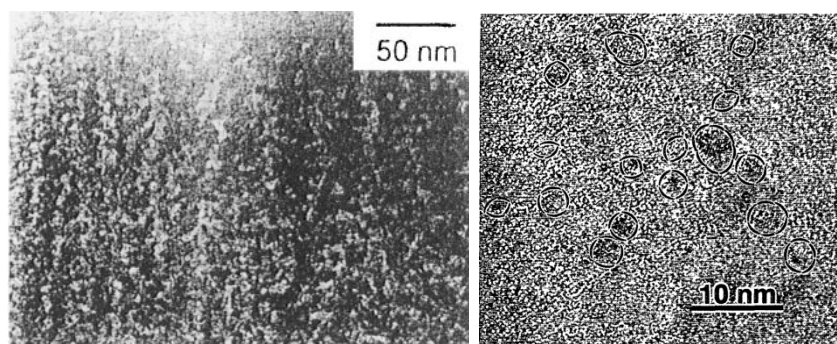


Рисунок 1.1 – Микрофотографии скола образца por-Si, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии и показывающие губчатую структуру материала и нанокристаллы кремния, которые он содержит [10,11].

Помимо электрохимического травления пористый кремний может быть получен химическим, или «окрашивающим», травлением, а также с помощью активированного металлами химического травления кремния. В последнем случае на кремниевую пластину предварительно осаждают островки металла (Cu, Ag, Au, Pt и др.), а потом опускают в раствор травителя, в котором происходит травление кремния вследствие наличия разности потенциалов между кремнием и металлом [12].

### 1.1.2 Методы, требующие высокотемпературного отжига

Существует ряд методов, позволяющих получать аморфные и кристаллические Si НЧ, внедренные в диэлектрическую матрицу. В качестве такой матрицы чаще всего выступают диоксид, нитрид или оксинитрид кремния. Ширина запрещенной зоны этих материалов больше, чем у кремния, а значит, на границе Si наночастицы (или нанокристалла) возникает скачок потенциала – потенциальный барьер для электронов и дырок.

Для создания указанных систем используются разные технологии. Различные методы отличаются друг от друга в основном способом нанесения исходного слоя. Например, изготовление слоев аморфного нестехиометрического оксида кремния  $\text{SiO}_x$  разных составов возможно путем магнетронного распыления  $\text{Si}$  и  $\text{SiO}_2$  мишеней, путем лазерной абляции  $\text{Si}$  мишени в атмосфере кислорода, а также с помощью термического испарения порошка  $\text{SiO}$ , которое можно проводить в вакууме или в атмосфере кислорода. Кроме того, слои  $\text{SiO}_x$  получают методами молекулярно-пучковой эпитаксии и плазмохимического осаждения из газовой фазы, а также путем имплантации ионов  $\text{Si}^+$  в слой диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ .

Ключевыми этапами является нанесение слоев субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  ( $1 < x < 2$ ), обогащенного кремнием нитрида  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или оксинитрида  $\text{SiO}_x\text{N}_y$  кремния на какую-либо подложку и последующий отжиг полученных слоев. Идея же состоит в том, чтобы получить избыточную концентрацию атомов кремния по отношению к стехиометрическому составу диэлектрического слоя. В процессе отжига в такой системе происходит разделение фаз, которое обычно описывается в рамках модели фазового перехода I рода [13]. На первой стадии происходит нуклеация (зародышеобразование) и образование  $\text{Si}$  нанокластеров. Разделение фаз в системе  $\text{SiO}_x$  происходит по следующей схеме [14]:  $2 \text{SiO}_x \rightarrow (2 - x) \text{Si} + x \text{SiO}_2$ , ( $1 < x < 2$ ). При дальнейшем отжиге  $\text{Si}$  кластеры увеличиваются в размерах (происходит созревание по Оствальду) за счет диффузии атомов  $\text{Si}$  и коалесценции. Нанокластеры с радиусом меньше критического  $R_c$  растворяются, а с радиусом больше  $R_c$  – растут. Критический радиус зависит в том числе от степени пресыщения (концентрации избыточного кремния): чем она больше, тем меньше  $R_c$ . Если температура отжига превышает 1000-1100 °С, такие кластеры при остывании кристаллизуются, образуя  $\text{Si}$  нанокристаллы в диэлектрической матрице [2].

Полученные тем или иным способом слои  $\text{SiO}_x$ , содержащие избыточный кремний, отжигаются, как правило, в атмосфере азота, при температуре до 1200 °С. В результате высокотемпературного отжига в диэлектрической матрице формируются нанокристаллы кремния, размер которых зависит от величины параметра  $x$ , а также от температуры и длительности отжига. Так, в работе [15] было показано, что с ростом  $x$  от 1 до 1.8 для слоев  $\text{SiO}_x$ , изготовленных термическим испарением  $\text{SiO}$  в присутствии кислорода и отожженных в азоте (1100 °С, 1 ч), размер  $\text{Si}$  НК уменьшается от 20 до ~ 2 нм (рисунок 1.2).

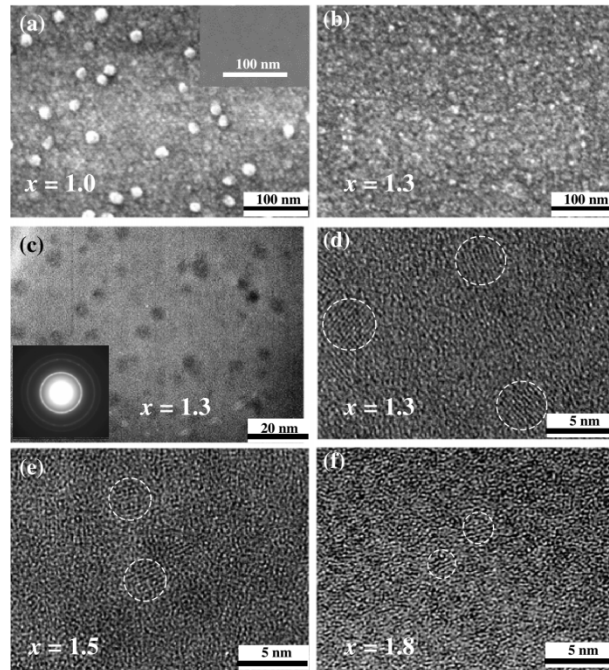


Рисунок 1.2 – Микрофотографии (получены методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии) слоев  $\text{SiO}_x$  (при  $x$ , равном:  $a$  – 1.0,  $b-d$  – 1.3,  $e$  – 1.5,  $f$  – 1.8) с включениями Si наночастиц. Слои изготовлены термическим испарением  $\text{SiO}$  при напуске кислорода в вакуумированную камеру (0–30 sccm), отожженных в азоте в течение часа при 1100 °C [15].

Поочередное напыление слоев  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  или  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$  с последующим отжигом также приводит к образованию Si НК (рисунок 1.3). Изготовление таких слоистых структур открывает возможность более точно управлять размерами Si НК, меняя толщины слоев.

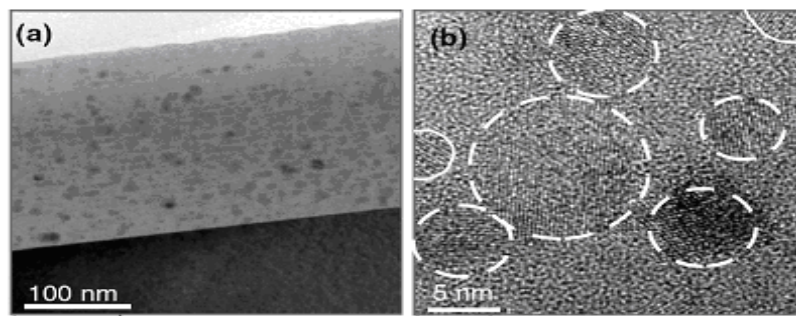


Рисунок 1.3 – Микрофотографии (просвечивающая электронная микроскопия) поперечного сечения слоя Si НК в  $\text{SiO}_2$ -матрице, полученного магнетронным распылением 25 двойных слоев  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$  ( $x = 0.89$ ) с последующим отжигом в азоте (1100 °C, 1.5 ч) [16].

### 1.1.3 Ионная имплантация

Одним из наиболее производительных методов контролируемого введения примеси в полупроводники является ионная имплантация. Имплантация ионов  $\text{Si}^+$  в слой  $\text{SiO}_2$  позволяет получать твердые растворы  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ) с любой заданной степенью пересыщения по кремнию. Как правило, для образования Si наночастиц (нанокластеров) в таком твердом растворе необходим отжиг до температур  $T \geq 1000$  °C. С увеличением дозы имплантированных ионов  $\text{Si}^+$  и длительности отжига растет плотность Si НК, образующихся после отжига, а также их средний размер. Однако показано, что при концентрации атомов избыточного кремния  $> 10^{21}$  см<sup>-3</sup> наночастицы кремния образуются в слое без дополнительного отжига [17].

### 1.1.4 Метод плазмохимического осаждения из газовой фазы

Существуют и другие возможности получить кремниевые нанокластеры и нанокристаллы непосредственно в процессе синтеза исходного диэлектрического слоя без последующего отжига — с помощью химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) и его модификаций. Например, метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (plasma-enhanced CVD, PECVD) использует газоразрядную плазму для разложения реакционного газа на электроны, ионы и активные радикалы. Радикалы и ионы поступают на поверхность подложки и вступают в поверхностную реакцию с образованием аморфного или поликристаллического слоя материала. Свойства и состав получаемого слоя контролируются составом газовой смеси, температурой подложки, а также мощностью и частотой модуляции плазмы. Так, в зависимости от соотношения скоростей потоков газов  $\text{SiH}_4$  и  $\text{H}_2$  авторы работы [18] получали методом PECVD либо слои аморфного гидrogenизированного кремния, либо кремниевые нанокристаллы, либо смесь того и другого. Тот же метод PECVD с ВЧ-модуляцией, но при использовании в качестве рабочего газа ( $\text{SiH}_4 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$ ), позволил получить слои  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , содержащие Si нанокристаллы (рисунок 1.4), без последующего отжига. При этом средний размер нанокристаллов определялся соотношением скоростей потоков указанных газов и составлял от 3 до 5 нм [19]. В работе [20] использовалась газовая смесь ( $\text{SiH}_4 + \text{CO}_2 + \text{He}$ ) и ВЧ-модуляция плазмы, что позволило создать слои аморфного  $\text{SiO}_x$ , содержащие Si НК,

размерами и плотностью распределения которых можно было управлять, меняя мощность плазмы (рисунок 1.5).

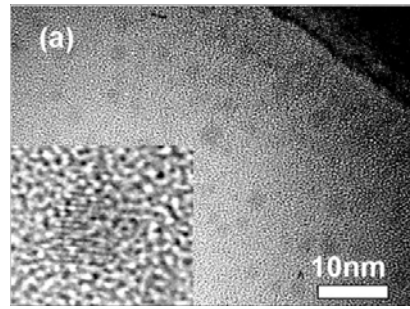


Рисунок 1.4 – ПЭМ поперечного сечения слоя  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , содержащего Si НК, полученного методом PECVD [19]. На вставке – увеличенное изображение Si НК, полученное ПЭМ высокого разрешения.

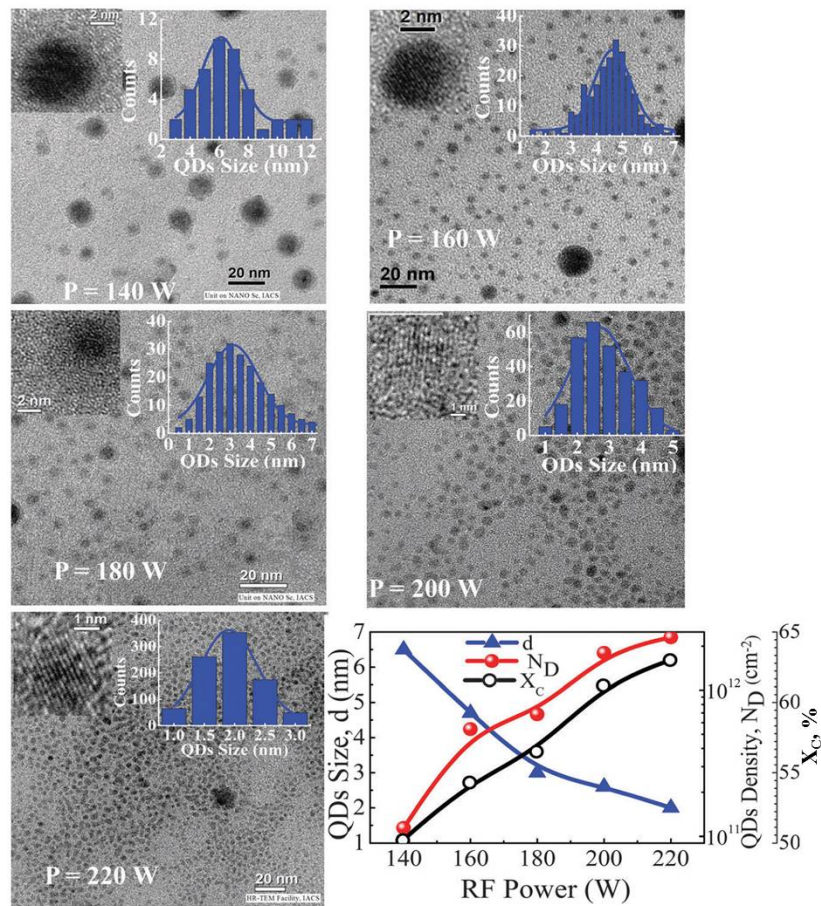


Рисунок 1.5 – Микрофотографии (ПЭМ) Si НК в  $\text{SiO}_x$  матрице, полученные методом PECVD при разных мощностях ВЧ плазмы (указаны на рис.). На вставках – гистограммы, демонстрирующие распределение нанокристаллов по размерам. В правом нижнем углу – зависимости следующих величин от высокочастотной мощности плазмы:  $d$  – средний размер нанокристалла,  $N_D$  – плотность нанокристаллов,  $X_c$  – объемная доля кристаллической фазы [20].



### 1.1.5 Модифицированное магнетронное распыление

Недавно был предложен комбинированный метод, в котором аморфный гидрогенизированный субоксид кремния  $\text{SiO}_x$ , содержащий аморфные Si НЧ, ( $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ ) был получен методом магнетронного распыления Si мишени на постоянном токе, а в качестве рабочего газа использовалась смесь аргона и силана (в соотношении 80% Ar + 20%  $\text{SiH}_4$ ) с добавлением до 30 мол.% кислорода [11,12]. Таким способом удается получать Si НЧ в  $\text{SiO}_x$  матрице с без дополнительных отжигов, что является несомненным достоинством этого метода. Состав слоя и средний размер НЧ в слое зависят от концентрации кислорода в рабочем газе и для концентраций 17–25 мол.% составляет ~ 1.7–1.5 нм [A2, A3]. Однако по ПЭМ изображению (рисунок 1.6) видно, что в слое присутствуют также Si кластеры гораздо больших размеров (~ 10 нм) и что распределение НЧ в слое достаточно неравномерно.

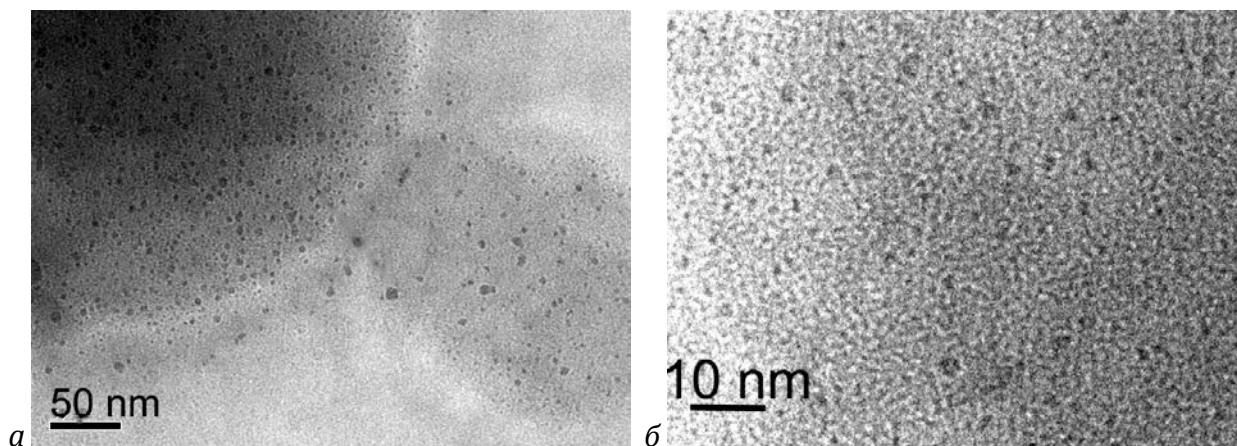


Рисунок 1.6 – ПЭМ слоя  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , изготовленного методом модифицированного магнетронного распыления при концентрации кислорода в газовой смеси 23 мол.% [A3].

### 1.1.6 Лазерная абляция

В основе многих методик получения кремниевых нанокристаллов и наночастиц лежит лазерная абляция кремния. В большинстве этих методик используется мощный импульсный лазер, длина волны которого может находиться в широком диапазоне от УФ до ближнего ИК. В качестве мишени используется монокристаллический кремний. В зависимости от плотности мощности излучения, длины волны и длительности импульса лазера на поверхности мишени происходит либо испарение атомов кремния, либо микровзрыв, сопровождающийся выбросом частиц вещества

(кластеров разных размеров – от мелких, состоящих из нескольких атомов Si, до крупных, микронных размеров). Лазерная абляция может проводиться как в вакууме, так и при напуске в вакуумированную камеру инертного газа (например, гелия). Добавление в рабочий газ O<sub>2</sub> или H<sub>2</sub> позволяет получать кислородную или водородную пассивацию поверхности образующихся Si наночастиц [23–25].

Под воздействием мощного лазерного импульса в камере происходит пробой и ионизация газа, состоящего из испарившихся атомов Si и рабочего газа (в случае его напуска в камеру). При этом образуется светящаяся плазма, в которой помимо ионов Si<sup>+</sup> также могут присутствовать атомы и нанокластеры кремния. Адиабатическое расширение плазмы приводит к ее охлаждению и формированию кремниевых наночастиц, которые осаждаются на подложку, расположенную на небольшом расстоянии от мишени. В зависимости от условий процесса, метод лазерной абляции позволяет получать как аморфные наночастицы кремния [26], так и кремниевые нанокристаллы [24,27]. Типичные средние размеры полученных данным методом наночастиц и нанокристаллов кремния составляют от единиц до десятков нанометров [24–28].

Главным достоинством группы методик, основанных на лазерной абляции, является чистота получаемого наноструктурированного кремния (низкий уровень посторонних примесей). Недостатком же является практическая невозможность управлять размерами наночастиц и нанокристаллов [2].

### 1.1.7 Метод лазерного электродиспергирования

Технология лазерного электродиспергирования была разработана в ФТИ им. А.Ф. Иоффе в качестве метода нанесения наночастиц металлов (таких как Cu, Au, Ni и др.) практически на любые подложки [29]. В 2010 году была продемонстрирована возможность изготавливать этим методом наночастицы кремния [30].

Метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) основан на лазерной абляции кремниевой мишени под действием мощного импульсного Nd:YAG лазера (длина волны 1.06 мкм, удельная мощность 1 ГВт/см<sup>2</sup>, длительность импульса 25 нс). Нанесение слоя НЧ методом ЛЭД проводится в вакуумированной камере при остаточном давлении 0.7 мПа. В качестве материала мишени для получения слоев Si НЧ (nano-Si) использовались пластины кремния *p*-типа толщиной 400 мкм с удельным сопротивлением 10 Ом·см. Было показано, что тип проводимости и удельное

сопротивление мишени мало влияют на свойства получаемого слоя [30]. На рисунке 1.7 представлена схема установки ЛЭД.

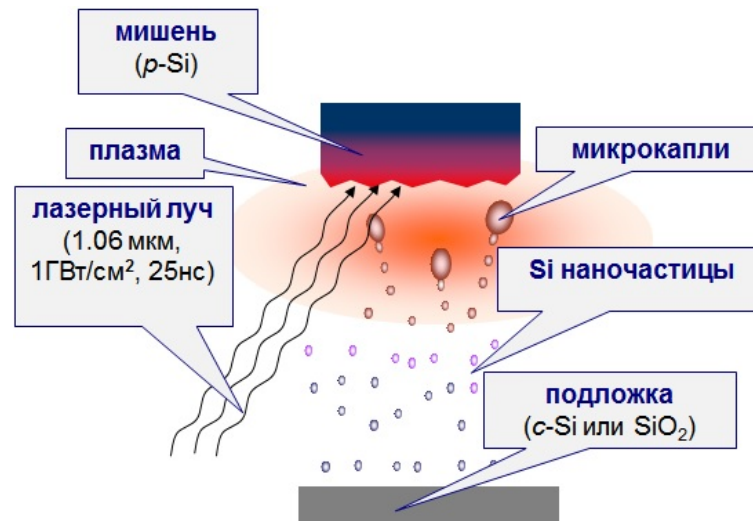


Рисунок 1.7 – Схематическое изображение установки для лазерного электродиспергирования: 1 – лазерный луч, 2 – Si мишень, 3 – плазма, 4 – микрокапли, 5 – наночастицы, 6 – подложка.

Параметры ЛЭД подобраны таким образом, что с поверхности мишени выплескиваются капли расплавленного Si микронных размеров. Капли заряжаются в плазме лазерного факела до плавающего потенциала, величина которого пропорциональна электронной температуре плазмы [31]. Если сила кулоновского расталкивания, создаваемая зарядом капель, больше силы поверхностного натяжения, капля теряет сферическую форму и начинает делиться на множество более мелких (дочерних) капель. Дочерние капли в свою очередь делятся, таким образом, деление носит каскадный характер. При этом на каждой ступени каскада размер капель уменьшается приблизительно в 10 раз [32]. Иллюстрация процесса развития неустойчивости заряженной капли и ее каскадного деления представлена на рисунке 1.8.

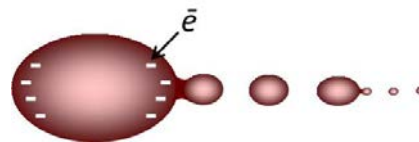


Рисунок 1.8 – Иллюстрация процесса развития неустойчивости заряженной капли и ее каскадного деления.

В процессе деления капель величина плавающего потенциала сохраняется, поэтому уменьшение размера капель приводит к росту электрического поля на их поверхности. В итоге, для капель размерами несколько нанометров резко возрастает ток автоэмиссии с поверхности капель, их заряд уменьшается, и деление останавливается



[29,32]. Большинство наночастиц формируется в процессе последнего шага каскадного деления, поэтому они имеют практически одинаковый размер [32]. Расстояние от мишени до подложки подбирается таким образом, чтобы оно было сравнимо с характерной длиной пролета нанометровой капли до затвердевания ( $\sim 4$  см) [32]. Было показано, что нанокapли успевают остыть за счет потерь энергии на излучение, раньше, чем они достигают подложки, при этом они не успевают кристаллизироваться [30,32]. Таким образом, на подложку осаждаются аморфные наночастицы, при этом не происходит их коагуляции [30].

Основная особенность метода ЛЭД состоит в том, что размер осаждающихся на подложку частиц определяется только материалом мишени и составляет единицы нанометров. Так, при распылении методом ЛЭД кремниевой мишени средний размер Si наночастиц оказывается немного меньше 2 нм [30]. При этом подложка не участвует в процессе формирования наночастиц, поэтому тип материала и шероховатость поверхности подложки практически не влияют на структуру получаемых слоев [32]. Кроме того, метод ЛЭД не требует дополнительного подогрева подложки. Это позволяет наносить слои наночастиц при комнатной температуре, а значит, практически на любые подложки.

## 1.2 Квантово-размерный эффект в наночастицах кремния

Наночастицы кремния (Si НЧ) представляют собой квазиульмерные объекты. Трехмерное ограничение движения носителей заряда приводит к квантованию их энергии (квантово-размерный эффект). Вследствие этого спектр носителей заряда в наночастице оказывается дискретным [33]. При этом расстояние между дискретными уровнями размерного квантования даже при комнатной температуре могут превышать тепловую энергию  $kT$ . Кроме того, энергетическая щель (разность между энергией нижнего уровня, отщепившегося от края зоны проводимости, и верхнего уровня валентной зоны) оказывается больше ширины запрещенной зоны объемного полупроводника на энергию размерного квантования (confinement energy). При рассмотрении ансамбля наночастиц, характеризующегося дисперсией наночастиц по размерам, можно говорить об эффективной ширине запрещенной зоны. Она оказывается

больше ширины запрещенной зоны объемного кремния на энергию размерного квантования, которая определяется средним размером наночастиц.

Расчеты энергетического спектра носителей заряда в НК проводятся в рамках различных подходов, которые можно разбить на две группы: расчеты из первых принципов (*ab initio*), например, метод функционала плотности, и полуэмпирические (например, метод псевдопотенциала и метод сильной связи) [9,34,35]. Из-за большого объема вычислений применение методов расчета из первых принципов обычно ограничено возможностью рассматривать только очень маленькие НК (диаметром менее 2 нм) [35].

Полуэмпирические методы базируются на использовании огибающей волновой функции и характеристик зонного спектра, т. е. основаны на твердотельном подходе при описании НК (метод эффективной массы в случае простых зон, эффективного гамильтониана для вырожденных зон и плавных огибающих в многозонной модели) [2]. Понятно, что эти модели более пригодны для описания НК относительно больших размеров, когда заметную роль начинает играть фактор кристаллического строения НК. На практике это происходит уже при размерах кристаллитов  $\geq 2$  нм [35]. Полуэмпирические методы псевдопотенциала и сильной связи требуют гораздо меньших вычислительных затрат и дают хорошие результаты для Si НК, покрытых водородом либо находящихся в вакууме, но они, например, сильно завышают энергию размерного квантования для Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице, так как не учитывают эффект туннелирования в матрицу [34].

Туннелирование может быть учтено при использовании подхода, основанного на многозонном методе эффективной массы. Однако область применимости метода эффективной массы ограничена значениями энергии, близкими к экстремумам зон объемного полупроводника. Пример расчета положения уровней энергий электронов и дырок методом эффективной массы в зависимости от размера Si НК представлен на рисунке 1.9.

В системе Si НК в матрице SiO<sub>2</sub> проникновение волновой функции под барьер оказывается мало (рисунок 1.10 а), тем не менее, туннелирование приводит к понижению энергии квантования, которое становится все более существенным с уменьшением размера НК. Так, простейший вариант метода эффективной массы для бесконечно высоких барьеров на границе НК дает квадратичную зависимость энергии оптической щели (энергии оптического перехода между нижними квантово-размерными уровнями электрона и дырки) от диаметра Si НК (рисунок 1.10 б, сплошная кривая). Однако при

учете конечной высоты барьеров эта зависимость оказывается более слабой:  $E_g \sim 1/D^b$ ,  $1 < b < 2$  (рисунок 1.10 б, кривая 1). С учетом разной эффективной массы носителей заряда в Si НК и в барьере можно получить еще более пологую зависимость (рисунок 1.10 б, кривая 2).

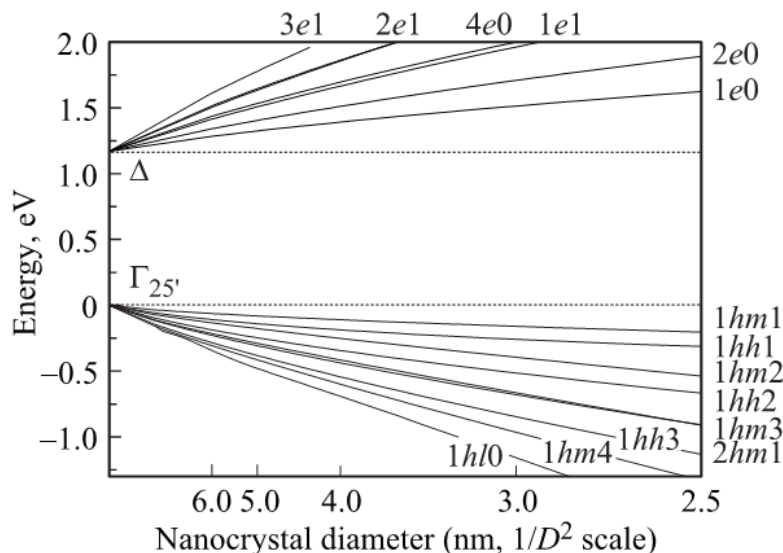


Рисунок 1.9 – Уровни энергии электронов и дырок в зависимости от диаметра  $D$  кремниевого нанокристалла [34].

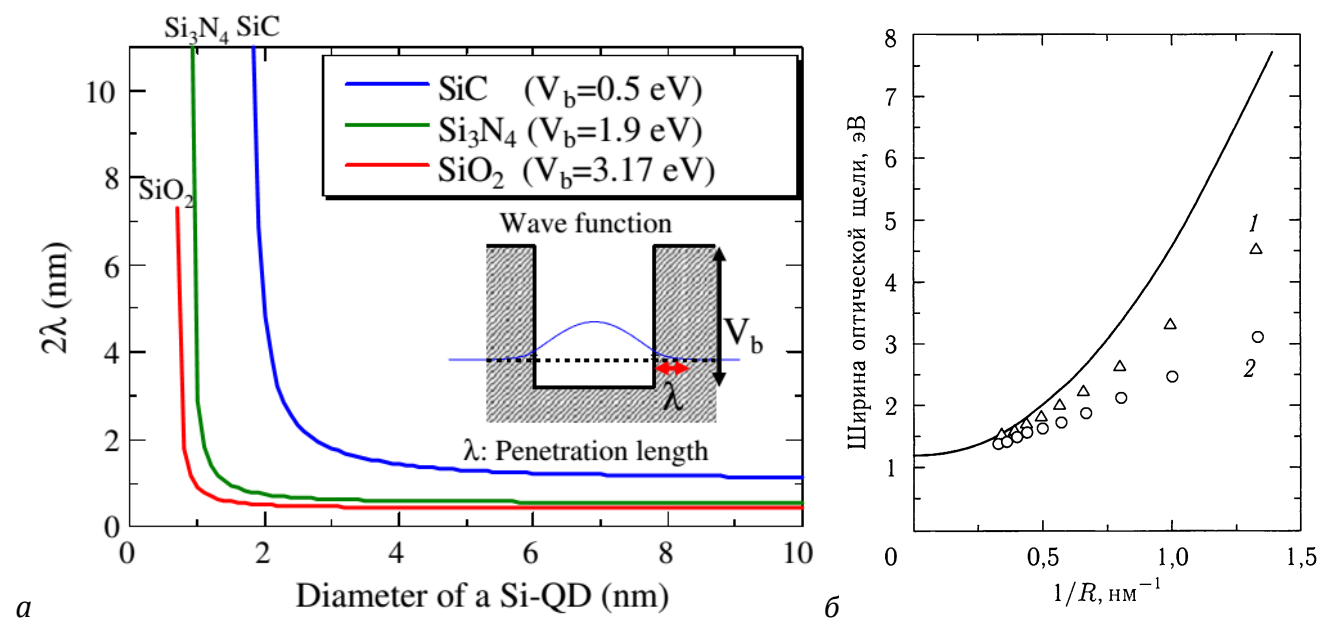


Рисунок 1.10 – (а) Расчет глубины проникновения волновой функции электрона под барьер в зависимости от диаметра Si НК для  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC барьеров [37]. (б) Расчетные зависимости ширины оптической щели от обратного радиуса НК: сплошная кривая – бесконечно высокие барьеры; 1 – конечные потенциальные барьеры ( $\text{SiO}_2$ ): 3.2 эВ для электронов, 4.3 эВ для дырок, и постоянная эффективная масса; 2 – конечные потенциальные барьеры и скачок эффективной массы [38].

Еще одним важным аспектом является учет экситонного эффекта. Кулоновское взаимодействие между электрон-дырочной парой приводит к уменьшению их энергии, что становится особенно существенным в НК, где электрон и дырка оказываются пространственно локализованы [34]. Для НК в диэлектрической матрице этот эффект следует рассматривать, учитывая появление заряда изображения из-за скачка величины диэлектрической проницаемости на границе НК. Диэлектрическая проницаемость матрицы обычно меньше, чем у НК, поэтому заряд изображения имеет тот же знак, что и заряд в НК. Тогда вызванное поляризацией на границе взаимодействие со своим изображением увеличивает энергию носителей заряда, локализованных в НК [36]. На рисунке 1.10 приведены примеры расчетов основного экситонного состояния Si НК в сравнении с экспериментальными данными по ФЛ.

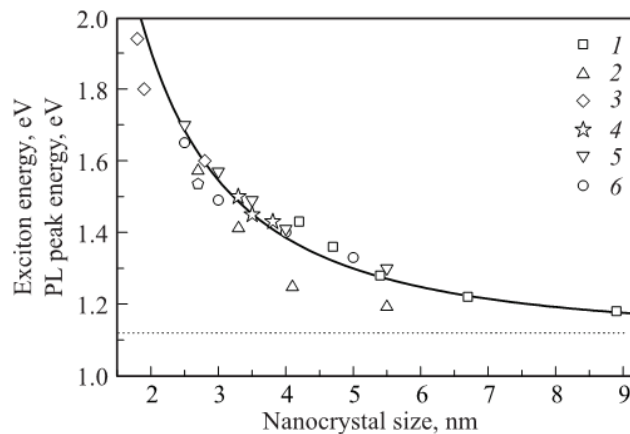


Рисунок 1.11 – Зависимость энергии экситона, рассчитанной в многозонном приближении эффективной массы, от размера Si НК (сплошная линия) в сравнении с различными экспериментальными данными по ФЛ [39]. Пунктирной линией отмечена ширина запрещенной зоны объемного кремния.

В разных работах для расчета энергии связи экситона в Si НК используются разные методы и приближения, что приводит к довольно заметным количественным расхождениям. Несмотря на это, для системы Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице можно выделить некоторые общие закономерности [35]:

- 1) энергия связи экситона в Si НК сильно зависит от степени пространственного ограничения;
- 2) поправки к энергетическому спектру Si НК при учете кулоновского взаимодействия и сил изображения могут практически полностью компенсировать друг друга;
- 3) полная энергия основного экситонного излучательного перехода сильно зависит от высоты барьеров для электронов и дырок на границе НК – матрица; в

идеализированной модели бесконечно высоких барьеров энергия перехода оказывается сильно завышенной по сравнению с реальной ситуацией.

Что касается возбужденных состояний электронов (см. рисунок 1.9), то для Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице диаметром менее 6 нм характерные расстояния между уровнями энергии электронов оказываются порядка 100 мэВ, т.е. больше энергии оптических фононов (рисунок 1.12). В этом случае наблюдается т. н. «эффект бутылочного горлышка»: процесс термализации возбужденного электрона становится многофононным. В связи с этим время жизни горячего электрона в НК увеличивается по сравнению с таковым для объемного полупроводника [40].

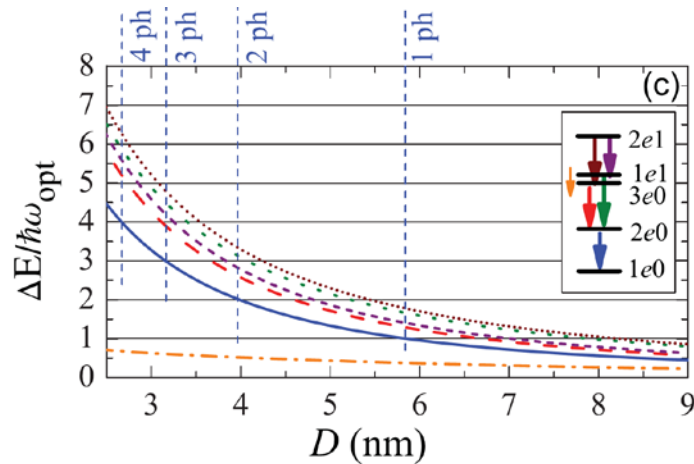


Рисунок 1.12 – Зависимость энергий переходов между нижними электронными уровнями в Si НК (помещенного в матрицу SiO<sub>2</sub>) от размера НК. На вставке: схема электронных уровней, изображенных соответствующим цветом. Вертикальные пунктирные линии указывают на размеры НК, для которых энергия перехода между уровнями 2e0–1e0 кратна энергии оптического фонона [38].

Коротко рассмотрим вопрос о квантово-размерном эффекте в аморфных кремниевых наночастицах. Известно, что «объемный» аморфный кремний (a-Si) характеризуется наличием как делокализованных состояний, расположенных выше щели подвижности, так и т.н. «хвостов» зон – слабо и сильно локализованных состояний, образующих континуум в щели подвижности. Если волновые функции электрона и дырки в делокализованы внутри НЧ, то наличие границ оказывает влияние на их энергетический спектр, т.е. имеет место квантово-размерный эффект, так же как и в Si НК [41–43]. Наличие границ НЧ не влияет на сильно локализованные состояния, радиус локализации которых заметно меньше размером НЧ [42]. Характерный радиус локализации в a-Si не превышает 1 нм [41]. В работе [42] методом сильной связи были рассчитаны спектры плотности состояний в НЧ аморфного кремния. В этой работе

показано, что распределение плотности электронных состояний в а-Si НЧ зависит от размеров НЧ и может иметь два пика, один из которых (с меньшей энергией) отражает наличие сильно локализованных состояний в а-Si, а второй (с большей энергией) определяется размерным квантованием делокализованных и слабо локализованных состояний а-Si.

На рисунке 1.13 *а* представлены спектры ФЛ, рассчитанные в рамках метода сильной связи для а-Si НЧ эллипсоидальной формы размерами от 1.2 до 2.4 нм [44].

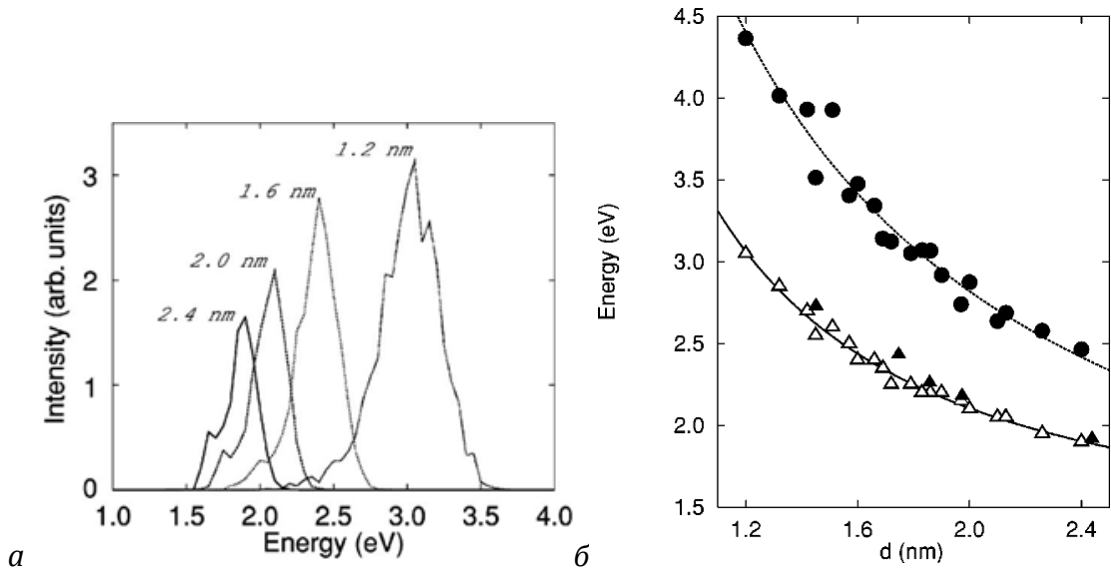


Рисунок 1.13 – (а) Спектры ФЛ, рассчитанные для а-Si НЧ эллипсоидальной формы разных размеров методом сильной связи ( $T = 300$  К) [44]. (б) Расчетная зависимость положения максимума ФЛ от размера НЧ для а-Si НЧ (светлые треугольники) и Si НК (кружки) [44]; для сравнения приведены экспериментальные данные для а-Si НЧ в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> матрице (черные треугольники) [45].

Видно, что с уменьшением размера НЧ спектр их ФЛ сдвигается в область бóльших энергий. На рисунке 1.13 б приведены расчетные зависимости положения максимума ФЛ для а-Si НЧ и Si НК от их размера, а также экспериментальные данные для а-Si НЧ в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> матрице [45]. Зависимость для а-Si НЧ оказывается более слабой, и при одинаковых размерах  $d$  НЧ (по крайней мере, для  $d < 2.5$  нм) ширина оптической щели для а-Si НЧ меньше, чем для Si НК.

### 1.3 Проявление квантово-размерного эффекта в свойствах слоев с наночастицами кремния

Каждый отдельный Si нанокристалл характеризуется дискретным энергетическим спектром. Энергия рекомбинации электрона и дырки, находящихся на нижних уровнях размерного квантования дает ширину оптической щели и определяется в первую очередь размером НК. Энергия оптической щели ансамбля НК определяется дисперсией НК по размерам, что позволяет говорить об эффективной величине оптической щели или, по аналогии с объемными материалами, об эффективной ширине запрещенной зоны ( $E_g^*$ ) ансамбля НК. Эту величину можно оценить по спектру поглощения и по положению пика ФЛ.

#### 1.3.1 Фотолюминесценция

На рисунке 1.14 *а* схематично изображен НК с двумя уровнями размерного квантования, а также процессы возбуждения электрон-дырочной пары и ее излучательной рекомбинации после термализации электрона.

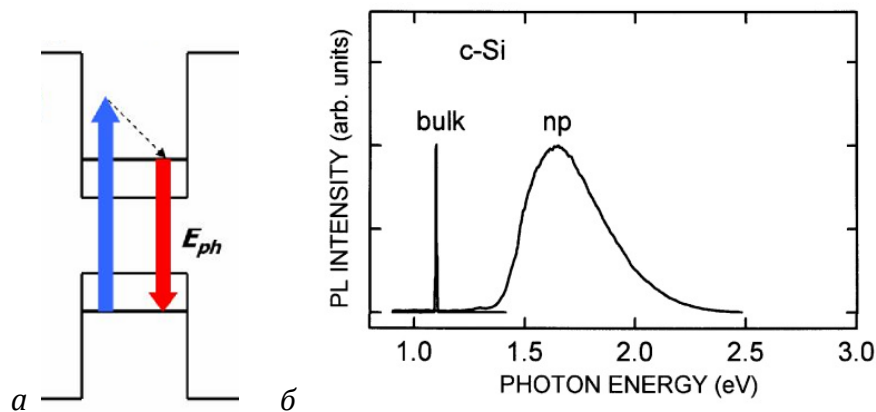


Рисунок 1.14 – (а) Схематичное изображение процесса возбуждения, термализации и излучательной рекомбинации электрон-дырочной пары в Si НК. (б) Нормированные на единицу спектры ФЛ объемного c-Si (*bulk*) и Si НК (*np*) при температуре  $T = 13$  K [41].

Следствием квантово-размерного эффекта в Si НК является, во-первых, сдвиг спектра ФЛ в коротковолновую область по отношению к спектру ФЛ объемного кремния (рисунок 1.14 б). Во-вторых, размытие волновой функции электрона (дырки) в  $k$ -пространстве, которое в соответствии с соотношением неопределенностей Гейзенберга

можно оценить как  $\Delta k \sim 1/D$ , где  $D$  — размер НК. Таким образом, в НК ослабляется закон сохранения квазиимпульса, который определяет правила отбора в объемных полупроводниках [46]. Интенсивность бесфононных оптических переходов по сравнению с переходами с участием фононов резко возрастает при увеличении энергии размерного квантования (рисунок 1.15), и для Si НК с размерами меньше 2 нм бесфононные (квазипрямые) переходы смогут стать преобладающими. Это означает, например, что излучательная рекомбинация в Si НК может происходить без участия фононов, а значит, становится более эффективной [47]. Таким образом, квантово-размерный эффект в Si НК приводит к уменьшению времени излучательной рекомбинации ( $\tau_r$ ) при уменьшении размера НК [48] за счет появления дополнительного канала бесфононной рекомбинации:

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_{NP}} + \frac{1}{\tau_{PA}}, \quad (1.1)$$

где  $1/\tau_{NP}$  — вероятность переходов без участия фононов, а  $1/\tau_{PA}$  — с испусканием или поглощением фононов.

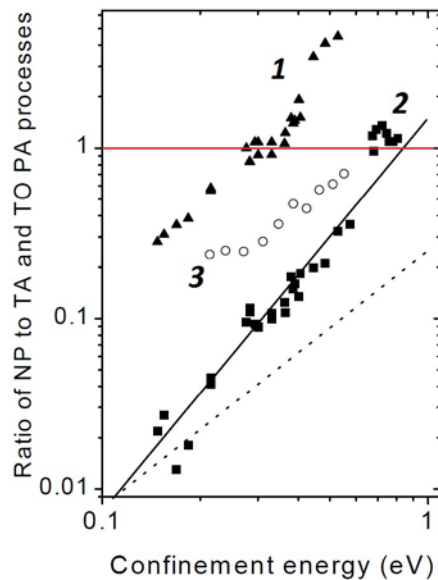


Рисунок 1.15 – Отношение вероятности бесфононных оптических переходов к вероятности переходов с участием ТА фононов (1), с участием ТО фононов (2, 3) в зависимости от энергии размерного квантования для пористого кремния (1, 2) и Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице (3). Пунктир — теоретический расчет в рамках метода эффективной массы.

Время спада ФЛ ( $\tau_{PL}$ ), как и квантовый выход ФЛ ( $\eta_{PL}$ ), определяется временами излучательной ( $\tau_r$ ) и безызлучательной ( $\tau_{nr}$ ) рекомбинации:

$$\frac{1}{\tau_{PL}} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (1.2)$$

$$\eta_{PL} = \tau_{nr}/(\tau_r + \tau_{nr}). \quad (1.3)$$



При уменьшении размера НК время излучательной рекомбинации уменьшается [48], а время безызлучательной рекомбинации может увеличиться [49]. Это приводит к увеличению квантового выхода ФЛ Si НК по сравнению с объемным монокристаллическим кремнием.

Следствием квантово-размерного эффекта является интенсивная фотолюминесценция пористого кремния (por-Si) в видимой области спектра, обнаруженная в 1990 г. Л. Кэнэмом (L. Canham). Пористый кремний содержит Si НК (см. п. 1.1.1), однако контролировать размеры НК в por-Si довольно сложно, поэтому первоначально не было уверенности в квантово-размерной природе ФЛ этого материала. Так, например, были попытки объяснить люминесцентные свойства por-Si наличием на поверхности por-Si различных химических соединений с эффективной ФЛ: силоксенов, гидридов кремния, полисиланов. Обсуждение различных моделей ФЛ пористого кремния можно найти в [9]. В конце концов, квантово-размерная природа ФЛ por-Si была доказана (см., например, [9,50]). На рисунке 1.16 приведены спектры т.н. «медленной» (slow) S-полосы, ФЛ образцов por-Si с различными размерами Si НК. Коротковолновый сдвиг положения максимума S-полосы при уменьшении размеров Si НК позволил однозначно связать эту полосу ФЛ с оптическими переходами между уровнями размерного квантования в Si НК. Обнаружение скачков, обусловленных испусканием фононов, в спектрах резонансной ФЛ por-Si при низких температурах также подтвердило тот факт, что ФЛ por-Si связана с Si НК, а не с химическими соединениями кремния [9,50].

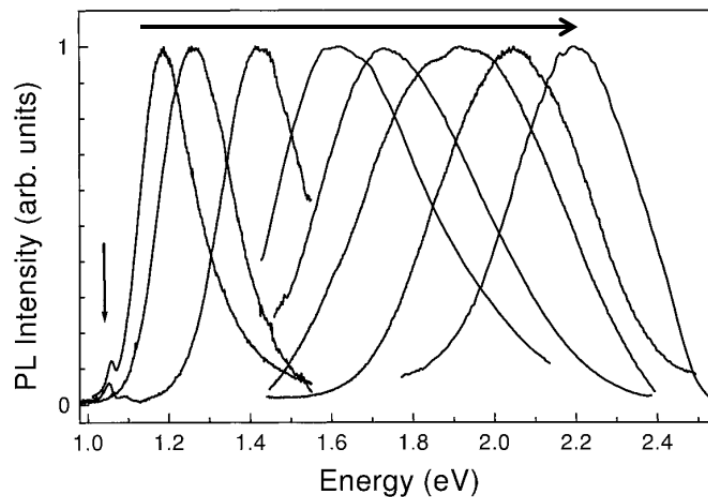


Рисунок 1.16 – Нормированные спектры ФЛ образцов por-Si с различными размерами Si НК (направление уменьшения размеров показано горизонтальной стрелкой), измеренные при  $T = 4.2$  K [50].

Эксперименты показывают, что спад  $S$ -полосы ФЛ во времени обычно не строго подчиняется экспоненциальному закону, а описывается так называемой «растянутой» экспонентой [9,34]:

$$I(t) = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau} \right)^\beta \right], \quad (1.4)$$

где  $\beta$  – дисперсионный фактор, который принято считать мерой процесса миграции энергии от НК меньших размеров к НК больших размеров. Время спада ФЛ Si НК, обусловленной квантово-размерным эффектом, при комнатной температуре находится в диапазоне 10–100 мкс, что значительно больше величины, характерной для спонтанных излучательных переходов прямозонных полупроводников. Этот факт указывает на то, что непрямозонность сохраняется даже для нанокристаллов размером  $\sim 2$  нм [34]. Стоит отметить, что достаточно большую ширину  $S$ -полосы ФЛ как пор-Si, так и других структур с Si НК, обычно связывают с большой дисперсией НК по размерам [9].

Недавно была обнаружена коротковолновая полоса ФЛ Si НК с очень малым временем спада — порядка 100 пс [51]. Неожиданным был обнаруженный длинноволновый сдвиг этой полосы при уменьшении размеров Si НК (рисунок 1.117), в отличие от коротковолнового сдвига  $S$ -полосы, обусловленного квантово-размерным эффектом. Авторы связывают эту полосу с бесфононной излучательной рекомбинацией горячих носителей в  $\Gamma$ -точке зоны Бриллюэна.

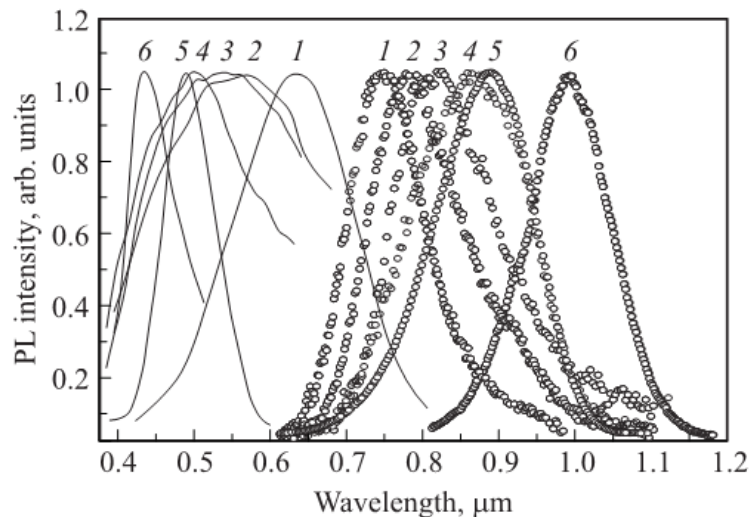


Рисунок 1.17 –  $S$ -полоса (точки) и полоса «горячей» ФЛ (сплошные кривые) Si НК в матрице  $\text{SiO}_2$ , средний размер НК, нм: 2.5 (1), 3.0 (2), 3.5 (3), 4.0 (4), 4.5 (5), 5.5 (6) [51].

Квантово-размерный эффект для вырожденных электронных состояний в  $\Gamma$ -точке приводит к появлению двух серий дискретных уровней: при уменьшении размеров НК уровни в одной серии двигаются вверх по энергии, а в другой — вниз. Размерное

квантование для дырок в Si НК слабее, чем для электронов, поэтому энергия прямого оптического перехода в  $\Gamma$ -точке для Si НК оказывается меньше, чем для объемного кремния, и уменьшается при уменьшении размеров НК [51]. В объемном кремнии ФЛ горячих носителей оказывается подавлена за счет очень быстрой внутрizonной термализации с испусканием фононов. В Si НК размером порядка нескольких нанометров, как уже было указано выше, может проявляться эффект «бутылочного горлышка», благодаря которому скорость испускания оптических фононов может уменьшиться на несколько порядков [51]. В результате вероятность излучательной рекомбинации горячей электрон-дырочной пары увеличивается. На рисунке 1.18 изображены возможные пути релаксации горячей электрон-дырочной пары, возбужденной в  $\Gamma$ -точке. Кроме того, при большой мощности накачки количество возбужденных электрон-дырочных пар в каждом НК становится достаточно большим. При этом в игру вступают Оже-процессы, что может приводить к возбуждению уже термализованных электронов с нижнего энергетического уровня обратно на уровень в  $\Gamma$ -точке. Это также может приводить к увеличению интенсивности «горячей» ФЛ.

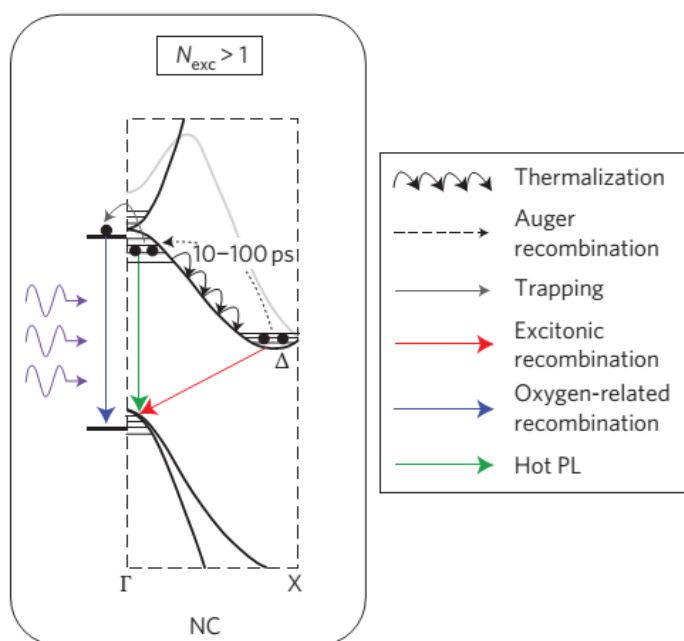


Рисунок 1.18 – Схематичное изображение путей релаксации электрон-дырочных пары, возбужденных в результате прямых оптических переходов в Si НК, при большой интенсивности накачки. Показаны уровни размерного квантования для электронов и дырок в  $\Gamma$ -точке и для электронов в  $\Delta$ -долине [51].

Что касается ФЛ аморфных кремниевых наночастиц, то количество экспериментальных работ, посвященных этой тематике, невелико [45,52–55]. Известно, что спектр ФЛ аморфного кремния (a-Si) представляет собой полосу в области энергий

кванта  $\sim 1-1.5$  эВ (рисунок 1.19). ФЛ a-Si обусловлена структурным беспорядком (отсутствием дальнего порядка) и сильным экситон-фононным взаимодействием [41], при этом с увеличением температуры интенсивность ФЛ a-Si быстро падает, и при комнатной температуре ее практически очень сложно измерить. Наночастицы a-Si, так же как и Si НК, обладают интенсивной ФЛ при комнатной температуре, при этом спектр ФЛ сдвинут в коротковолновую область по отношению ФЛ объемного аморфного кремния [41,45]. Стоит отметить, что интенсивность ФЛ a-Si НЧ намного меньше, чем у Si НК [41].

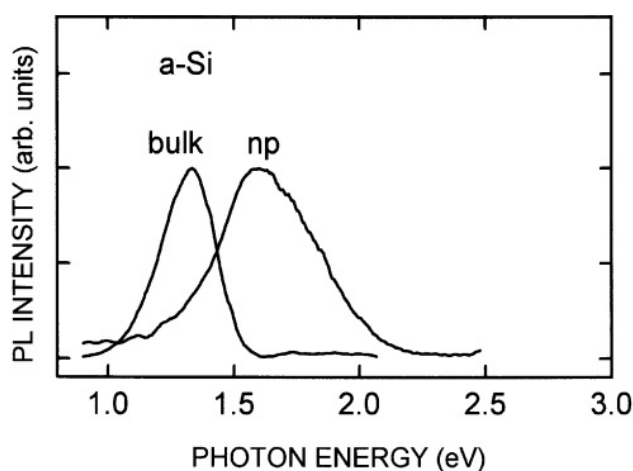


Рисунок 1.19 – Нормированные на единицу спектры ФЛ толстой пленки аморфного кремния (*bulk*) и a-Si НЧ (*np*) при температуре  $T = 13$  К [41].

В работе [45] методом PECVD были получены a-Si НЧ в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  матрице. Изменяя условия изготовления, авторам удалось получить слои с НЧ со средними размерами 1.3, 1.9 и 2.9 нм. Было показано, что такие слои обладают ФЛ с максимумом на длине волны  $\sim 400, 570$  и  $680$  нм соответственно (рисунок 1.20 а). Зависимость положения максимума ФЛ ( $E_{\text{PL}}$ , эВ) от среднего размера a-Si НЧ ( $D$ , нм), приведенная на рисунке 1.20 б, аппроксимируется квадратичной функцией  $E_{\text{PL}} = 1.56 + 2.40/D^2$ . Полученное таким образом значение ширины оптической щели объемного a-Si (1.56 эВ) согласуется с известными литературными данными для аморфного кремния [56].

Коротковолновый сдвиг спектров ФЛ a-Si НЧ по отношению к объемному a-Si может быть связан с размерным квантованием делокализованных и слабо локализованных (с радиусом локализации больше размера НЧ) состояний [41,42]. Кроме того, было показано, что время излучательной рекомбинации в a-Si наноструктурах (ультратонкие пленки, нанопористый a-Si) оказывается меньше, чем в объемном a-Si (толстые пленки) из-за большей пространственной локализации электрон-дырочной пары [52,57]. Вследствие короткого времени жизни носители не успевают термализоваться, и распределение носителей по энергии в «хвостах» зон может оказаться

смещенным в область больших энергий. т.е. средняя энергия носителей увеличивается [41]. Это, в свою очередь, означает увеличение средней энергии рекомбинирующей электрон-дырочной пары. Таким образом, описанный механизм также может давать вклад в коротковолновый сдвиг ФЛ a-Si НЧ.

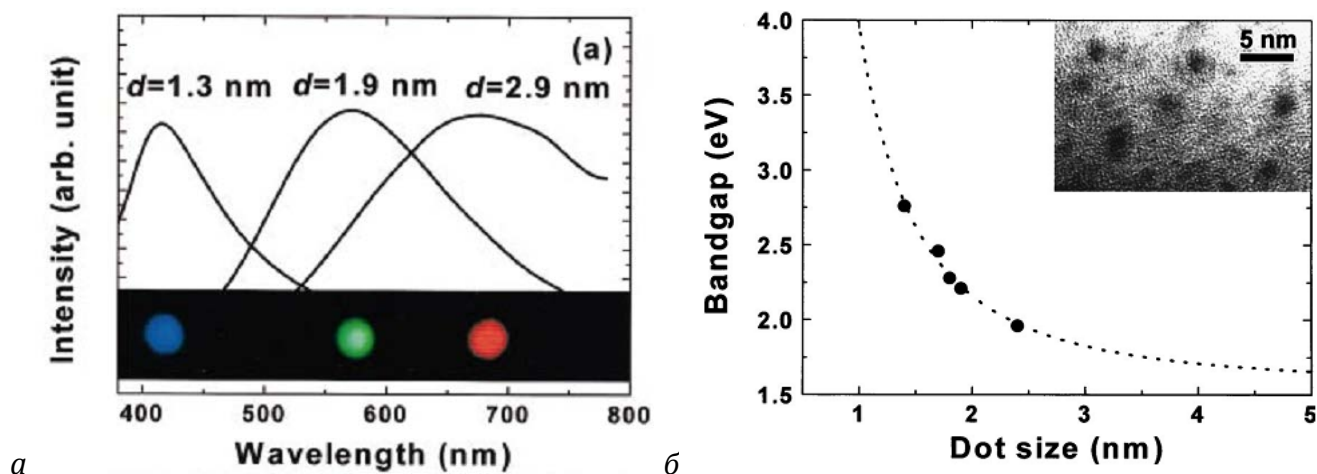


Рисунок 1.20 – (а) Спектры ФЛ трех образцов, представляющие собой a-Si НЧ в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  матрице, с разным средним размером НЧ. (б) Зависимость положения максимума ФЛ a-Si НЧ в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  матрице от среднего размера НЧ. [45]

### 1.3.2 Влияние поверхности и диэлектрической матрицы

Экспериментальные данные о ФЛ Si НК оказались гораздо «богаче», чем предсказывают теоретические расчеты, исходящие из квантово-размерной природы ФЛ НК. Спектроскопия ФЛ слоев с Si НК в более широком спектральном диапазоне выявила существование нескольких дополнительных полос ФЛ, характеризующихся различной кинетикой и зависимостью от размеров НК.

Так, еще в начале исследования por-Si была открыта т.н. «быстрая» (fast, с наносекундным временем спада) коротковолновая *F*-полоса ФЛ. Положение этой полосы не зависело от пористости por-Si, в отличие от положения «медленной» *S*-полосы, обусловленной рекомбинацией носителей с уровней размерного квантования в Si НК [9], о которой уже шла речь выше. Позже выяснилось, что спектры ФЛ Si НК в матрице  $\text{SiO}_2$  также имеют две полосы: низкоэнергетическую (*S*) и высокоэнергетическую (*F*), которые также отличаются по времени спада [58] (рисунок 1.21).

Природа *F*-полосы до настоящего времени не установлена. Одно из предположений связывает эту ФЛ с поверхностными состояниями на границе НК – аморфный  $\text{SiO}_2$  [34]. Это предположение подтверждается тем, что с уменьшением размеров НК, когда

количество атомов Si на поверхности НК становится сопоставимо с количеством атомов в объеме НК, происходит уменьшение интенсивности *S*-полосы и увеличение относительного вклада *F*-полосы ФЛ в общую световую эмиссию.

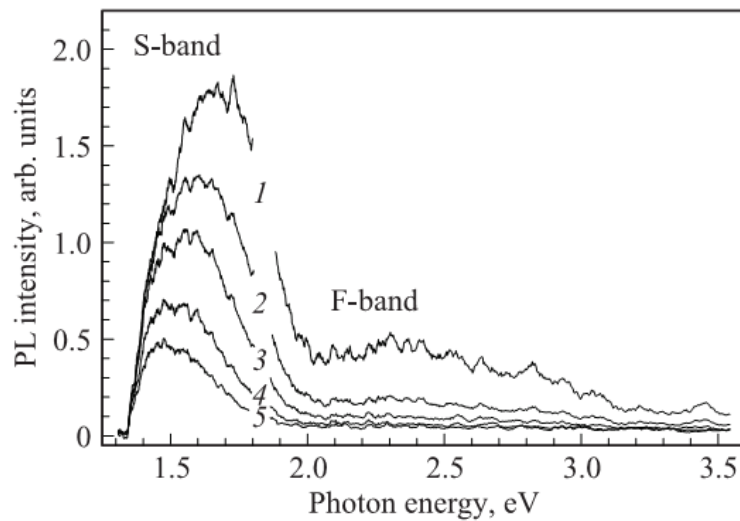


Рисунок 1.21 – Спектры фотолюминесценции  $\text{SiO}_2:\text{nc-Si}$  при импульсном возбуждении азотным лазером на длине волны 337 нм. Окна регистрации, мкс: 0–50 (1), 50–100 (2), 150–200 (3), 200–250 (4), 250–300 (5) [58].

Стоит также отметить, что коротковолновый сдвиг *S*-полосы при уменьшении размеров Si НК наблюдается только для НК размерами более 2 нм [35], этот факт обычно объясняют тем, что люминесцентные свойства НК меньших размеров определяются главным образом поверхностью. Так, для Si НК малых размеров был обоснован механизм излучательной рекомбинации носителей, захваченных на энергетические уровни, обусловленные двойными связями Si=O на поверхности НК [59]. Последние формируются при замыкании оборванных связей и стабилизируют границу раздела Si/SiO<sub>2</sub>. Расчетные зависимости энергий свободных и захваченных носителей от диаметра НК, иллюстрирующие наблюдаемую зависимость оптической щели и, следовательно, энергии излучательной рекомбинации, приведены на рисунке 1.22 а и б.

Фотолюминесценция плотных массивов Si НК обладает некоторыми дополнительными особенностями. Так, оказалось, что положение максимума, форма спектра и кинетика спада ФЛ зависят от расстояния между НК в массиве [60]. С уменьшением среднего расстояния между НК спектр их ФЛ сдвигается в сторону больших энергий. Кроме того, при измерении время-разрешенной ФЛ с увеличением времени задержки после импульса возбуждения максимум ФЛ сдвигается в сторону меньших энергий и наблюдается сужение полосы ФЛ со стороны больших энергий [58]. Это свидетельствует о наличии переноса возбуждения, или «миграции» экситонов, между

НК в плотном массиве [58]. В плотных массивах Si НК могут существовать два механизма переноса: туннелирование носителей заряда и перенос энергии (возбуждения). Оба этих механизма могут носить резонансный и нерезонансный характер [60].

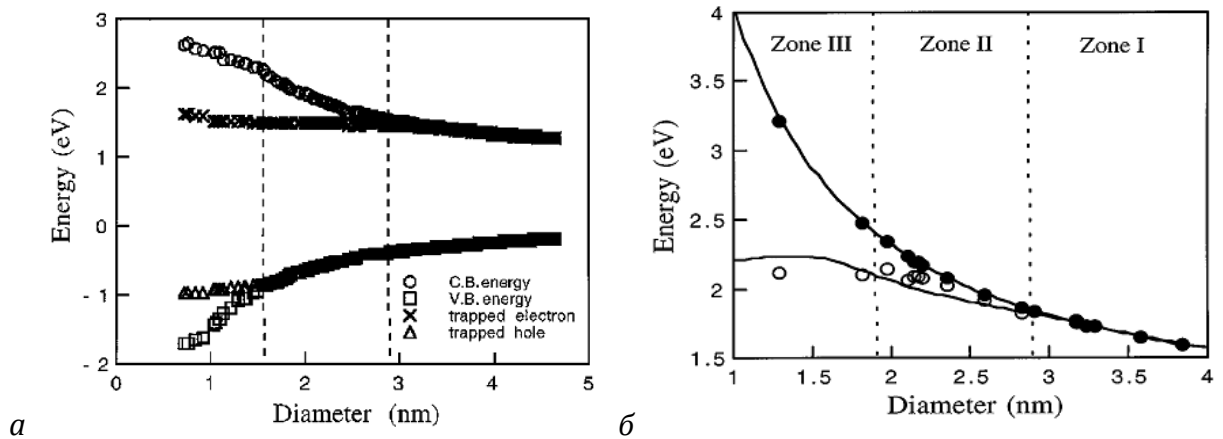


Рисунок 1.22 – (а) Электронные состояния в НК Si в зависимости от размера НК и характера пассивации поверхности; кружки и квадраты – уровни электрона и дырки, обусловленные квантово-размерным эффектом, кресты и треугольники – уровни энергии электронов и дырок, локализованных на Si=O связи на поверхности Si НК. (б) Зависимости положения пика ФЛ от размера Si НК (сплошная линия – теория, точки – эксперимент) для ФЛ неокисленного por-Si (черные точки, верхняя кривая) и ФЛ окисленного por-Si (обусловленной захватом носителей на Si=O связь; пустые точки, нижняя кривая) [59].

В случае, когда размеры соседних НК равны (или один из верхних уровней размерного квантования большего НК совпадает по энергии с одним из нижних уровней меньшего НК), носители заряда могут резонансно туннелировать между такими НК. Вероятность резонансного туннелирования экспоненциально зависит от обратного расстояния между НК и одинакова для туннелирования в обоих направлениях. При несовпадении уровней энергии в соседних НК между ними возможно нерезонансное туннелирование, сопровождающееся испусканием или поглощением фонона [60].

Второй механизм, который может приводить к перераспределению возбуждения в массиве НК, — резонансный (Ферстеровский) или нерезонансный (Декстеровский) безызлучательный перенос энергии между соседними НК. В рамках этого подхода рассматриваются «прыжки», или «миграция», экситонов между соседними НК, обусловленная диполь-дипольным взаимодействием или взаимодействием более высокого порядка мультипольным). Вероятность переноса энергии  $w$  очень сильно зависит от расстояния  $r$  между НК:  $w \sim (1/r)^6$  [60]. Нерезонансный перенос энергии так же, как и в случае нерезонансного туннелирования, обеспечивается поглощением или испусканием фононов. На рисунке 1.23 приведены спектры ФЛ, полученные в результате

компьютерного расчета, для плотного массива Si НК сразу после возбуждения ФЛ и через несколько микросекунд после возбуждения с учетом всех четырех указанных выше механизмов переноса возбуждения. Видно, что с течением времени максимум ФЛ сдвигается в область меньших энергий, т.е. происходит «термализация» экситонов — переход из более мелких НК в НК бóльших размеров.

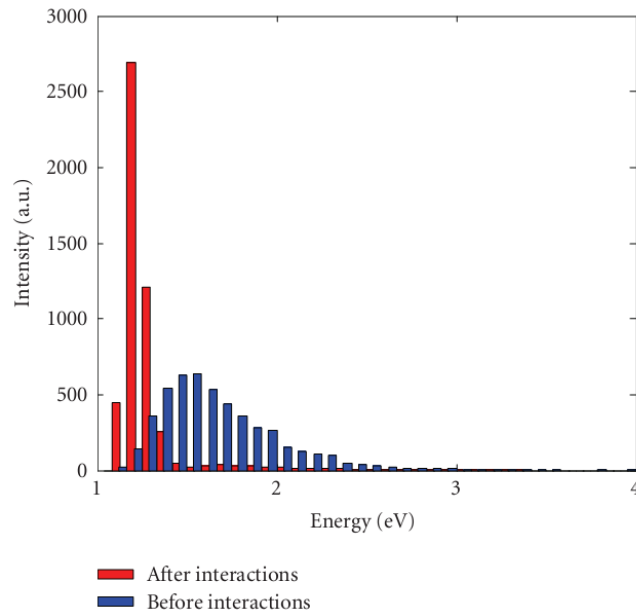


Рисунок 1.23 – Расчет спектров ФЛ плотного массива Si НК сразу после возбуждения и через несколько микросекунд после возбуждения с учетом туннелирования носителей заряда и «миграции» экситонов [60].

## 1.4 Фотоэлектрические свойства структур с кремниевыми наночастицами

### 1.4.1 Спектральная фоточувствительность

Исследования фотоэлектрических свойств структур с кремниевыми наночастицами и изучение возможности их применения в качестве фотодетекторов и солнечных элементов ведутся уже не одно десятилетие. Так, в 1990-ые гг. было опубликовано много работ о фотоэлектрических свойствах структур с пористым кремнием (por-Si) (см., например, [61–64]). Позднее, благодаря развитию технологии, стало возможным изготавливать и изучать фотоэлектрические свойства структур с



кристаллическими и аморфными Si НЧ, полученными другими способами. В последние пять-десять лет в связи с возрастающим интересом к использованию солнечной энергии возникли идеи использования Si НЧ в фотовольтаике [46,65].

Для применения НЧ в фотоэлектрических устройствах необходимо создавать массивы (ансамбли) НЧ. Из массива НЧ может быть сформирована *i*-область *p-i-n*-элементов, НЧ могут быть встроены в область объемного заряда в элементах с барьером Шоттки или мелким *p-n*-переходом [46]. Для применения в фотоэлектрических устройствах НЧ должны быть каким-то образом электрически связаны друг с другом. При этом трехмерный массив Si НЧ сохраняет часть своих квантово-размерных свойств, но, в некоторой степени, в нем должны проявляться коллективные, дальнедействующие эффекты, характерные для твердых тел [46]. Например, в упорядоченном массиве НК с узким распределением по размерам и маленькими расстояниями между НК может появляться сильное электронное взаимодействие между НК и делокализация электронов [66], аналогично тому, как это происходит в сверхрешетках, которые формируются как связанные квантовые ямы.

Одним из главных факторов, определяющих квантовую эффективность полупроводникового фотодетектора и солнечного элемента, является коэффициент поглощения света  $\alpha(\lambda)$  полупроводника. Для данного полупроводника область длин волн, в которой можно получить достаточную фоточувствительность, ограничена. Длинноволновая граница  $\lambda_{гр}$  фоточувствительности, как правило, определяется шириной запрещенной зоны полупроводника, которая для кремния составляет 1.12 эВ, что соответствует  $\lambda_{гр} \sim 1.1$  мкм. Большая скорость рекомбинации на поверхности полупроводника приводит к спаду чувствительности с уменьшением длины волны, когда поглощение света происходит в приповерхностных слоях полупроводника. Это ограничивает диапазон чувствительности со стороны коротких длин волн. Так, для типичного кремниевого фотодиода с мелким *p-n*-переходом максимум спектральной чувствительности приходится на длину волны  $\lambda \sim 1000$  нм, а на  $\lambda \sim 400$  нм чувствительность падает на порядок [67].

Если для создания фотодиода использовать два материала с разной шириной запрещенной зоны, теоретически можно добиться расширения спектра чувствительности. Материал с большей шириной запрещенной зоной ( $E_{g2}$ ) используется в качестве «широкозонного окна». Тогда свет из длинноволновой части спектра ( $E_{g1} < h\nu < E_{g2}$ , где  $E_{g1}$  — ширина запрещенной зоны подложки) поглощается в подложке, а из коротковолновой ( $h\nu > E_{g2}$ ) — в «широкозонном окне», а спектр фотоответа

представляет собой сумму вкладов от слоя и от подложки (рисунок 1.24 а). В качестве «широкозонного окна» можно использовать слой Si НЧ (рисунок 1.24 б), при этом отсутствует проблема согласования постоянных решетки слоя и подложки, как в случае изготовления гетеропереходов.

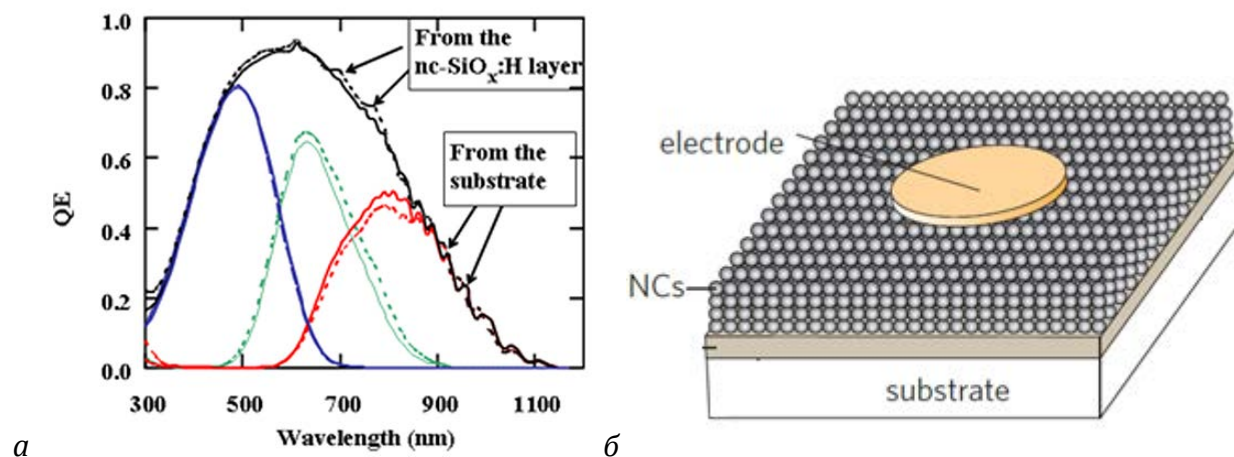


Рисунок 1.24 – (а) Спектры квантовой эффективности трехпереходных солнечных элементов на основе структур a-Si:H/nc-SiO<sub>x</sub>:H/nc-Si:H, где a-Si:H — аморфный гидрогенизированный кремний, nc-SiO<sub>x</sub>:H — наноструктурированный гидрогенизированный SiO<sub>x</sub>, nc-Si:H — гидрогенизированный нанокристаллический кремний [68]. (б) Пример структуры со слоем НК на подложке для создания фотодетектора [69]

Как правило, в разных работах исследуются именно такие структуры: состоящие из полученного тем или иным методом слоя Si НЧ на подложке, причем обычно используется подложка монокристаллического кремния c-Si. В основном подобные структуры обладают выпрямляющими свойствами, что позволяет проводить измерения как в фотовольтаическом (измерение фотоэдс и фототока короткого замыкания), так и в фотодиодном режимах (при приложении напряжения в запиорном направлении).

На рисунке 1.25 представлены примеры спектров квантовой эффективности фототока подобных структур [61,70]. Видно, что в обоих случаях спектр фотоответа представляет собой широкую полосу в диапазоне длин волн от фиолетового до ближнего ИК и может быть интерпретирован, как суперпозиция вкладов от слоя с НЧ и от кремниевой подложки. Вследствие квантово-размерного расширения запрещенной зоны спектры поглощения и, соответственно, фотоответа слоя Si НЧ сдвинуты в коротковолновую область по отношению к спектру фотоответа кремниевой подложки. Приведенные спектры двух структур очень похожи, что может говорить о применимости квантово-размерного эффекта для объяснения свойств обеих структур. Стоит отметить,

что в работе [61] достигнуты высокие значения фоточувствительности — до 0.7 А/Вт на длине волны 900 нм ( $h\nu \sim 1.4$  эВ) и близкий к 100% внутренний квантовый выход. Фоточувствительность структуры со слоем Si НК в матрице обогащенного кремнием оксинитрида (SRON), исследованной в работе [70], значительно меньше — не более 30 мА/Вт.

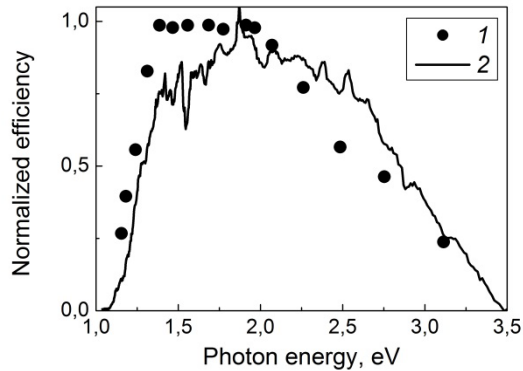


Рисунок 1.25 – Нормированные на единицу спектральные зависимости квантовой эффективности фототока двух структур: 1 – Al/po $\nu$ -Si/p-Si [61], 2 – структуры с Si НК в матрице обогащенного кремнием оксинитрида (SRON) на подложке p-Si [70].

Авторам работы [71] удалось изготовить структуру со слоем Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице, спектр фотоответа которой имеет две полосы: полоса в области  $h\nu \approx 1.0\text{--}2.5$  эВ обусловлена вкладом в фототок c-Si, а коротковолновая полоса  $h\nu \gtrsim 2.5$  эВ – генерацией фотоносителей в слое Si НК (рисунок 1.26). Слой, содержащий Si НК в матрице SiO<sub>2</sub>, толщиной 100 нм изготавливался методом химического осаждения из газовой фазы при низком давлении (LPCVD) с последующим высокотемпературным отжигом; подложкой служил легированный n<sup>+</sup>-Si (0.01 Ом·см). Авторы показали, что полоса с максимумом при  $h\nu \approx 1.7$  эВ обусловлена поглощением света и разделением фотоносителей в области пространственного заряда (ОПЗ) подложки и согласуется со спектром фототока структуры Si/SiO<sub>2</sub> без Si НК (см. рисунок 1.26, темные кружки). Рост фотоответа при  $h\nu \gtrsim 2.5$  эВ обусловлен поглощением света в слое с Si НК, эффективная ширина запрещенной зоны которого больше, чем у c-Si подложки вследствие квантово-размерного эффекта в Si НК. Расчеты, сделанные с учетом коэффициента поглощения слоя, показывают, что при энергии кванта 3.1 эВ 92% падающего на структуру света поглощается в слое.

В статье [16] структуры со слоем Si НК в SiO<sub>2</sub> (рисунок 1.27 а) исследованы с точки зрения возможностей применения в качестве солнечных элементов, поэтому все измерения проводились в фотовольтаическом режиме (без внешнего смещения). В этой

работе слои Si НК были получены поочередным магнетронным распылением  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_x$  с последующим высокотемпературным отжигом, в процессе изготовления слои были легированы фосфором. Толщина слоев составляла  $\sim 100\text{--}200$  нм. Средний размер НК в разных слоях составлял от 3 до 8 нм. В качестве подложки использовался монокристаллический кремний  $p$ -типа ( $5\text{--}20$  Ом·см).

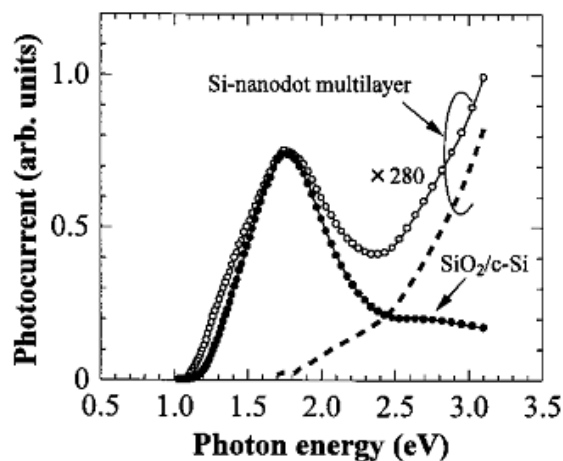


Рисунок 1.26 – Спектр фотоответа структуры, представляющей собой слой Si НК в  $\text{SiO}_2$  толщиной 100 нм на подложке  $n^+\text{-Si}$  (светлые кружки); для сравнения показан спектр подложки со слоем  $\text{SiO}_2$  толщиной 6 нм (темные кружки), а также спектр поглощения слоя Si НК в  $\text{SiO}_2$  (пунктир) [71].

Вольт-амперные характеристики структур выпрямляющие, что свидетельствует о наличии перехода и встроенного электрического поля. Исследовано влияние размеров Si НК и толщины  $\text{SiO}_2$  барьеров на электрические и фотоэлектрические характеристики структур. Перенос заряда через слой происходит в результате туннелирования между Si НК либо по состояниям в  $\text{SiO}_2$  матрице. Показано, что для получения значимого фототока необходимо, чтобы толщина  $\text{SiO}_2$  барьеров не превышала 2 нм, что соотносится с туннельной прозрачностью  $\text{SiO}_2$  указанной толщины.

На рисунке 1.27 б приведены спектры внутреннего квантового выхода структур со слоями Si НК, отличающихся по толщине и по размерам НК. Авторы указывают на то, что генерация фотоносителей в слое Si НК мала и ее вклад в фототок структуры незначителен. Более того, в спектральной области, где начинается поглощение света в слое Si НК, квантовый выход резко падает до нуля. Однако оказалось, что такие характеристики, как напряжение разомкнутой цепи  $V_{oc}$ , фототок короткого замыкания  $J_{sc}$ , фактор заполнения  $FF$ , сильно зависят от параметров слоя. Так, напряжение разомкнутой цепи увеличивалось пропорционально уменьшению размеров Si НК в слое. Это, как полагают авторы, обусловлено увеличением эффективной ширины запрещенной зоны Si

НК при уменьшении их размеров. При солнечном освещении наилучший результат получен для слоя, содержащего Si НК размером 3 нм, разделенные SiO<sub>2</sub> барьерами толщиной 2 нм:  $V_{oc} = 0.556$  В,  $J_{sc} = 29.8$  мА/см<sup>2</sup>,  $FF = 63.8\%$  и эффективность преобразования солнечной энергии 10.6 %.

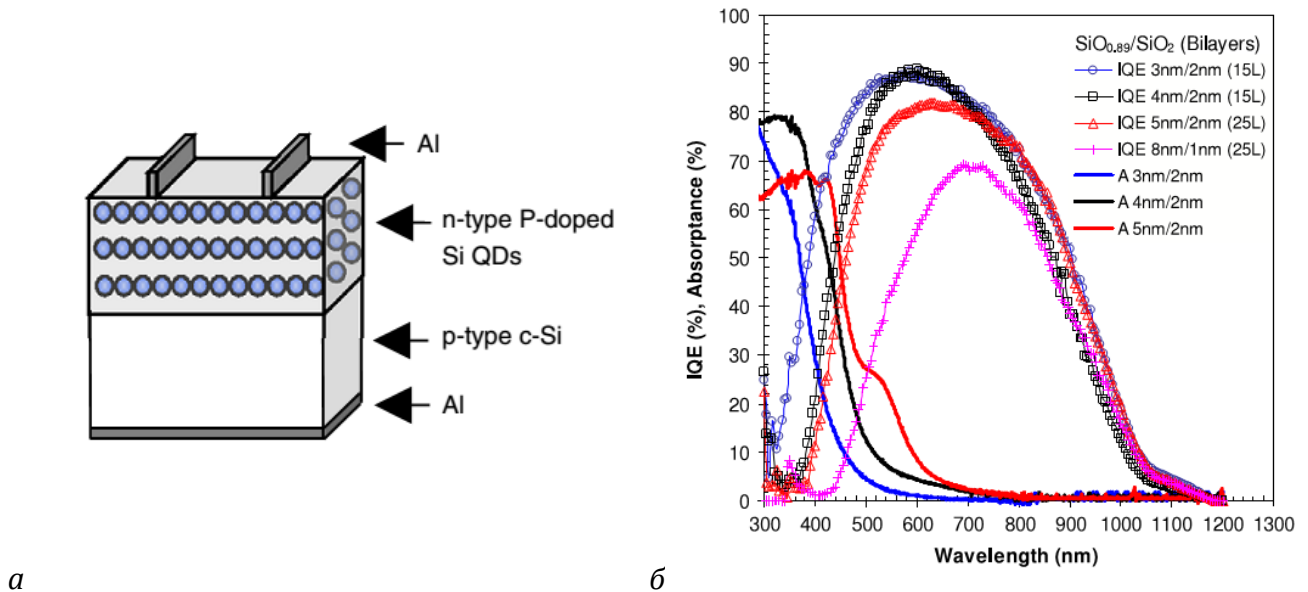


Рисунок 1.27 – (а) Геометрия структуры с легированным фосфором слоем Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице на c-Si подложке *p*-типа. (б) Спектры квантовой эффективности структур со слоями Si НК в SiO<sub>2</sub> (символы), а также спектры поглощения слоев Si НК в SiO<sub>2</sub>, отличающихся условиями изготовления [16].

## 1.4.2 Механизмы усиления фототока

Создание детекторов слабых световых сигналов является одной из базовых задач полупроводниковой оптоэлектроники, которая и по сей день остается крайне актуальной. Для этой цели подходят фотодетекторы с внутренним усилением фототока, обладающие большой спектральной чувствительностью. Усиление фототока в полупроводниковых солнечных элементах способствует увеличению эффективности преобразования солнечной энергии. Можно назвать следующие основные механизмы усиления фототока, которые имеют место, как в объемных фотоэлектрических устройствах, так и в фотодетекторах на основе квантово-размерных структур:

1. образование дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями:

- разогретыми в сильном электрическом поле [72,73];
- возбужденными при поглощении фотонов с большой энергией [3,74,75];

2. транзисторное усиление фототока [76,77];
3. усиление фотопроводимости [78–80];
4. усиление фототока в структурах с металлическими частицами за счет возбуждения поверхностных плазмонов [7,81,82].

Ниже мы последовательно рассмотрим каждый механизм.

### **Ударная ионизация в сильных полях**

Для появления ударной ионизации в электрическом поле носители должны приобрести достаточную кинетическую энергию, так что для получения большого коэффициента умножения необходимы сильные поля:  $\sim 10^5$ – $10^6$  В/см. В отличие от фотодетекторов на основе объемных полупроводников для получения такой напряженности поля в структуре со слоями НЧ нет необходимости прикладывать к структуре большие напряжения. Если слой с НЧ обладает большим по сравнению с подложкой сопротивлением, большая часть приложенного к структуре напряжения будет падать на слое, а если слой тонкий, то напряженность поля в нем может оказаться достаточной для появления ударной ионизации. В работе [72] была реализована именно такая ситуация. Исследованная структура состояла из слоя Si НК (средний размер НК  $\sim 3$  нм) в  $\text{SiO}_2$  матрице на подложке  $n^+\text{-Si}$  (0.01 Ом·см). При энергии кванта света  $h\nu = 3.1$  эВ была получена квантовая эффективность фототока, достигающая 2400 % при напряжении на структуре всего  $\sim 6.5$  В и температуре 77 К (рисунок 1.28).

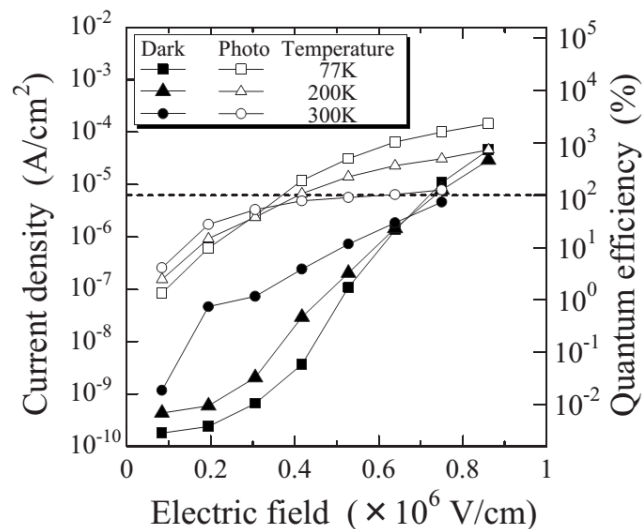


Рисунок 1.28 – Зависимость темнового тока и фототока (левая шкала), а также квантовой эффективности (правая шкала) от напряженности поля в слое Si НК при разных температурах [72].

Авторы [72] показали, что при  $h\nu = 3.1$  эВ в слое Si НК поглощается 92% падающего на структуру света, а значит, фототок в этой спектральной области обусловлен генерацией фотоносителей в слое. При этом расчетная напряженность электрического поля в слое Si НК составила  $9 \cdot 10^5$  В/см. Таким образом, получение большой квантовой эффективности авторы объясняют разогревом фотоэлектронов в электрическом поле в слое Si НК, приводящим к появлению ударной ионизации, умножению носителей и усилению фототока.

В другой работе [73] ударная ионизация и лавинное умножение фотоносителей были получены в Si нанопроволоке длиной  $\sim 6.5$  мкм, выращенной методом CVD (рисунок 1.29 а). Нанопроволока была легирована таким образом, что она представляла собой *p-i-n*-структуру с выпрямляющими вольт-амперными характеристиками, причем при напряжении в запиорном направлении, превышающем  $\sim 25$  В ( $T = 300$  К), наблюдался лавинный пробой. Напряженность поля в *i*-области нанопроволоки при этом достигала  $\sim 4 \cdot 10^5$  В/см. При освещении нанопроволоки наблюдался фототок, величина которого резко возрастала в области пробойных напряжений: наблюдалось усиление фототока, обусловленное ударной ионизацией и лавинным умножением носителей в *i*-области. При этом коэффициент лавинного умножения достигал 100 (рисунок 1.29 б).

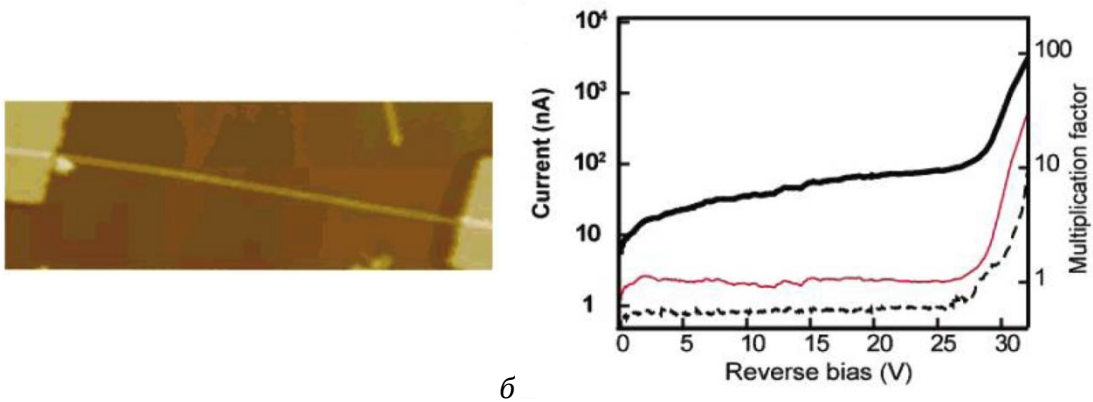


Рисунок 1.29 – (а) Изображение Si нанопроволоки, полученное с помощью атомно-силовой микроскопии. (б) Фототок на длине волны 488 нм (сплошная черная кривая), темновой ток (пунктир) и коэффициент умножения (красная сплошная кривая) Si *p-i-n*-нанопроволоки в зависимости от приложенного напряжения [73].

### ***Ударная ионизация квантами света больших энергий***

Рассмотрим еще один вариант ударной ионизации, приводящей к умножению носителей, — ударную ионизацию горячими фотоносителями, возбужденными при поглощении кванта света большой энергии  $h\nu > E_g$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны).



В объемном полупроводнике избыток энергии  $\Delta E = h\nu - E_g$  распределяется между электроном ( $\Delta E_e$ ) и дыркой ( $\Delta E_h$ ) в соответствии с законом дисперсии:

$$\Delta E_e = (h\nu - E_g) / (1 + m_e^* / m_h^*), \quad (1.5)$$

$$\Delta E_h = (h\nu - E_g) - \Delta E_e, \quad (1.6)$$

где  $m_e^*$  и  $m_h^*$  – эффективные массы электрона и дырки, соответственно. Если избыточная энергия одного из носителей горячей пары (скажем, электрона) превышает  $E_g$  ( $\Delta E_e > E_g$ ), то в результате ударной ионизации (процесса, обратного Оже-рекомбинации) этот носитель может создать вторичную электрон-дырочную пару (рисунок 1.30 а). Если значения эффективных масс электрона и дырки близки, то минимальная энергия электрон-дырочной пары (а, значит, и пороговая энергия кванта света  $h\nu_{thr}$ ), необходимая для ударной ионизации и образования второй пары, приблизительно равна утроенной ширине запрещенной зоны:  $h\nu_{thr} \approx 3E_g$ . Для наночастиц распределение избыточной энергии между электроном и дыркой определяется структурой уровней размерного квантования и правилами отбора для оптических переходов (рисунок 1.30 б).

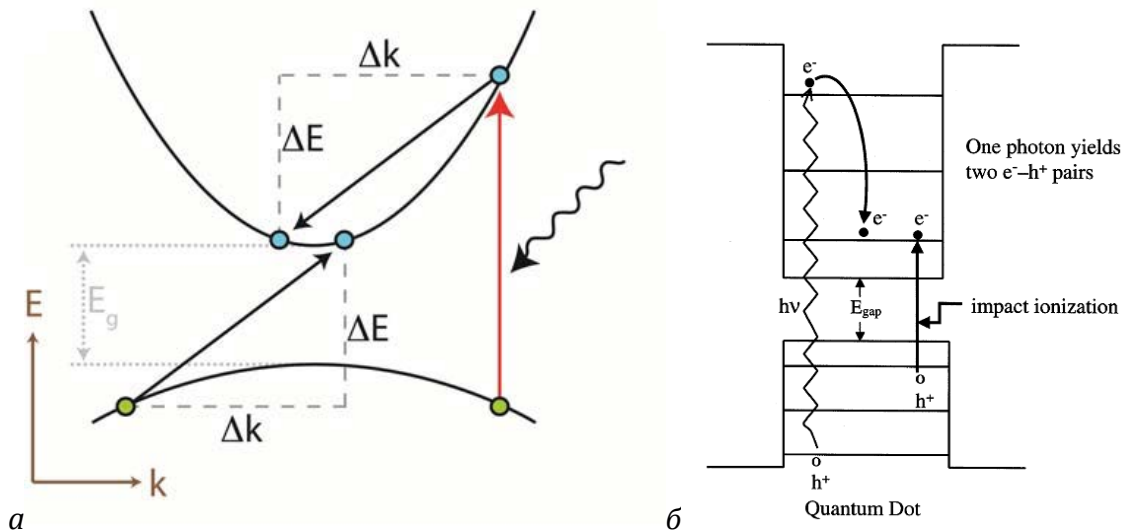


Рисунок 1.30 – Схематичное изображение процесса ударной ионизации горячими фотонносителями, происходящего при поглощении кванта света с большой энергией: а – в объемном полупроводнике [83], б – в наночастице [3].

Описанный выше процесс может существенно повысить эффективность работы солнечных элементов [3]. Известно, что наибольшие потери в однопереходном солнечном элементе (для кремниевого элемента  $\sim 47\%$ ) обусловлены неполным преобразованием энергии фотонов из коротковолновой части спектра солнечного излучения [5]. При поглощении кванта света из коротковолновой части солнечного спектра в солнечном элементе рождается высокоэнергетическая («горячая») электрон-дырочная пара,



избыточная энергия которой теряется за счет испускания фононов. Однако если горячие фотоносители обладают энергией, достаточной для образования вторичных пар путем ударной ионизации, то величина квантового выхода может превысить 100% [84]. В классической работе В.С. Вавилова проведены измерения фотопроводимости объемного кремния и показано, что в области  $h\nu \gtrsim 2.8 \cdot E_g \approx 3.2$  эВ начинается пороговый рост квантового выхода (рисунок 1.31 а) [85].

Для Si НЧ пороговая энергия фотона составляет  $h\nu_{\text{thr}} \approx (2-3) \cdot E_g$  [5,6]. Расстояние между уровнями размерного квантования в НЧ может оказаться больше энергии оптического фонона (т.н. эффект «бутылочного горлышка», см. § 1.2), и процесс термализации носителей оказывается более медленным [3]. Более того, в ряде теоретических работ показано, что в НЧ скорость Оже-процессов (Оже-рекомбинации и обратной ему ударной ионизации) заметно выше, чем в объемном полупроводнике (см., например, [86]). Благодаря этим факторам ударная ионизация носителей в НЧ, сопровождающийся их умножением, должна быть более эффективной, по сравнению с объемными полупроводниками.

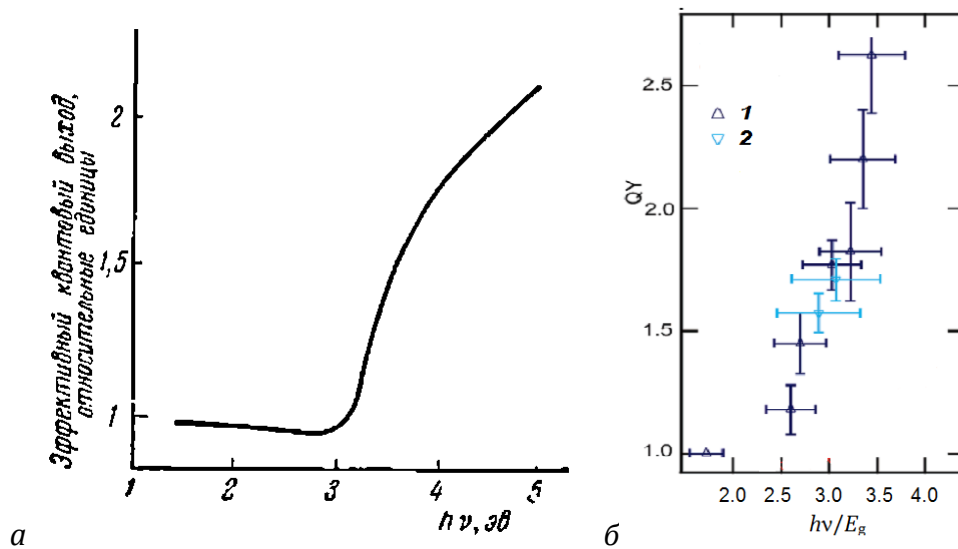


Рисунок 1.31 –Зависимость квантового выхода от энергии кванта света: а – для объемного кремния [85]; б – для коллоидных Si НК размером 9.5 нм (1) и 3.8 нм (2) [5].

За последние десять лет появилось немало теоретических и экспериментальных работ, посвященных т.н. мультиэкситонной генерации (МЭГ) в НЧ — процессу, аналогичному рассмотренному выше и состоящему в образовании нескольких экситонов в результате поглощения одного фотона большой энергии. МЭГ была обнаружена оптическими методами в НК прямозонных полупроводников (PbSe, PbS, PbTe, CdSe, InAs) [87–90]. В работе [5] МЭГ была впервые обнаружена в Si НК (рисунок 1.31 б). Во всех указанных работах проявление МЭГ наблюдали в спектрах нестационарного поглощения

(pump-probe методика) причем на очень коротких ( $\sim 10\text{--}500$  пс) временных интервалах. Дело в том, что дополнительные носители, образовавшиеся в НЧ в результате ударной ионизации, быстро рекомбинируют вследствие прямого Оже-процесса. Для того чтобы увидеть проявление МЭГ в работе солнечных элементах или фотодетекторах, необходимо, чтобы электронно-дырочные пары были разделены раньше, чем они подвергнутся Оже-рекомбинации.

В связи с этим интересна работа [6], в которой показано, что МЭГ может проявляться медленным процессом — ФЛ, с характерными временами  $10\text{--}100$  мкс. В работе исследована зависимость квантового выхода ФЛ Si НК в  $\text{SiO}_2$  матрице от энергии кванта и интенсивности накачки, а также от плотности НК в матрице. На рисунке 1.32 *a* показано обнаруженное пороговое возрастание квантовой эффективности ФЛ (отношения числа испущенных фотонов к числу фотонов, поглощенных в Si НК) при энергии поглощенных фотонов, превышающей удвоенную эффективную ширину запрещенной зоны ансамбля Si НК ( $h\nu > 2E_g^* \approx 3.0$  эВ).

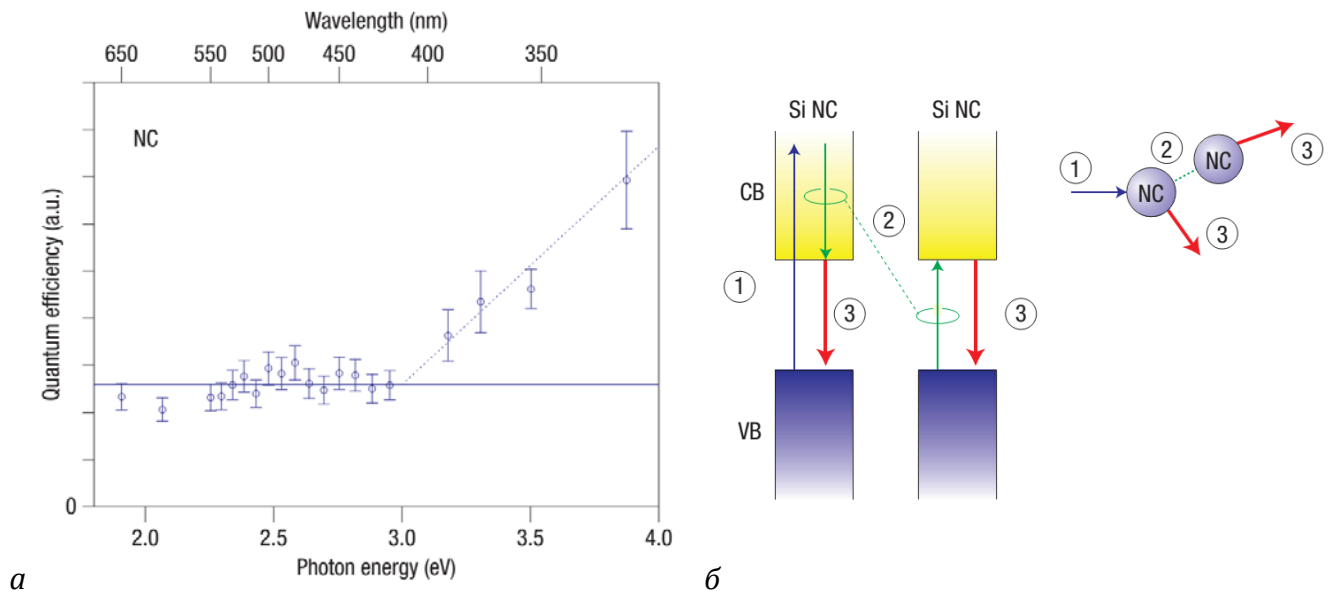


Рисунок 1.32 – (а) Относительная квантовая эффективность ФЛ Si НК в зависимости от энергии накачки. (б) Схематическое изображение процессов передачи энергии между Si НК с возбуждением ФЛ [6].

По сравнению с Оже-процессами излучательная рекомбинация в Si НК является медленным процессом, поэтому для проявления МЭГ в ФЛ Si НК необходимо, чтобы после рождения возбужденного экситона в одном НК часть его энергии была передана в соседний НК (например, по Ферстеровского механизма [60]) с возбуждением в нем второго экситона (рисунок 1.32 б). Таким образом, при поглощении одного фотона в НК образуются два экситона в разных НК. В этом случае время жизни конечного состояния

оказывается велико (фактически это время жизни экситона в НК), а значит, описанный процесс может дать реальный выигрыш в ФЛ. В работе [6] также было показано, что эффективная передача энергии между Si НК в SiO<sub>2</sub> матрице возможна, если расстояния между соседними НК не превышают 1 нм. Образцы, исследованные в работе [6], удовлетворяли этому требованию.

Увеличение квантовой эффективности фототока в результате МЭГ впервые было получено только в 2008–2009 гг. Так, в работах группы S.J. Kim *et al.* проявление мультиэкситонной генерации было обнаружена при измерении фотопроводимости структуры, состоящий из PbSe НК [91]. При этом пороговая энергия МЭГ составила  $2.8E_g^*$  (для исследованных в работе PbSe НК  $E_g^* = 0.704$  эВ). Той же группой авторов были изготовлены и исследованы тандемные солнечные элементы со слоем PbSe НК [92]. Проявление МЭГ в слое PbSe НК при поглощении света из коротковолновой области спектра было подтверждено косвенными измерениями. Нанокристаллы другого узкозонного материала, PbS ( $E_g = 0.4$  эВ), были использованы для создания тонкопленочных фоторезисторов в работе другой группы авторов [93], которые показали, что пороговое увеличение фотопроводимости в УФ области спектра связано с МЭГ в PbS НК. Авторы указывают на тот факт, что МЭГ способствует захвату электронов ловушками на поверхности НК, а это в свою очередь увеличивает время жизни фотодырок и приводит к усилению фотопроводимости (см. описание механизма усиления фотопроводимости ниже). Для НК разных размеров, исследованных в работе, порог МЭГ всегда оказывался равным  $2.7E_g^*$ . В более поздних работах [75,94,95] эффект МЭГ наблюдали в солнечных элементах и структурах фотодиодного типа на основе нанокристаллов PbS, PbSe и PbS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>. Пороговая энергия фотона, соответствующая началу роста квантового выхода, составляла  $\sim (2.5-2.8) \cdot E_g^*$ , что находится в согласии с предыдущими работами.

В структурах с НК более широкозонных материалов обнаружить проявление эффекта МЭГ оказалось сложнее. В первой работе, где проявление МЭГ наблюдали в фототоке структур с Si НК, были исследованы диодные структуры с нанопористым кремнием и обнаружен пороговый рост квантовой эффективности фототока в УФ области с порогом  $\sim 2E_g^*$  [A1]. В более поздней работе [74] были изготовлены солнечные элементы на основе TiO<sub>2</sub> НЧ и Si НК и получен пороговый рост эффективности преобразования света, соответствующий  $h\nu = 2.2E_g^*$  (где  $E_g^* \sim 1.6$  эВ — эффективная ширина запрещенной зоны Si НК), что согласуется с полученными ранее данными по порогу МЭГ в Si НК [5,6], [A1].

### Ударная ионизация примесных уровней

Увеличение квантовой эффективности в коротковолновой области спектра, помимо рассмотренного выше механизма, может быть связано с ионизацией примесных центров горячими фотоносителями. Ударную ионизацию захваченных на ловушках носителей горячими фотоэлектронами наблюдали в МДП-структуре, которая представляла собой слой Si нанокристаллов в матрице обогащенного кремнием оксинитрида (SRON) на подложке c-Si *p*-типа (12–18 Ом·см) [70]. Особенностью фотоответа исследованной структуры являлась сверхлинейная зависимость фототока короткого замыкания от интенсивности падающего на структуру света (рисунок 1.33 *a*). Для объяснения такой зависимости авторы предлагают следующий механизм (рисунок 1.33 *б*). При поглощении фотона в активном слое (SRON) в Si НК рождается электронно-дырочная пара. Дырка с большой вероятностью остается в НК, а электрон может внести вклад в фототок (1), рекомбинировать с дыркой (2) или оказаться захваченным ловушкой на границе Si НК – диэлектрик (3). Третий механизм играет ключевую роль в предложенной модели.

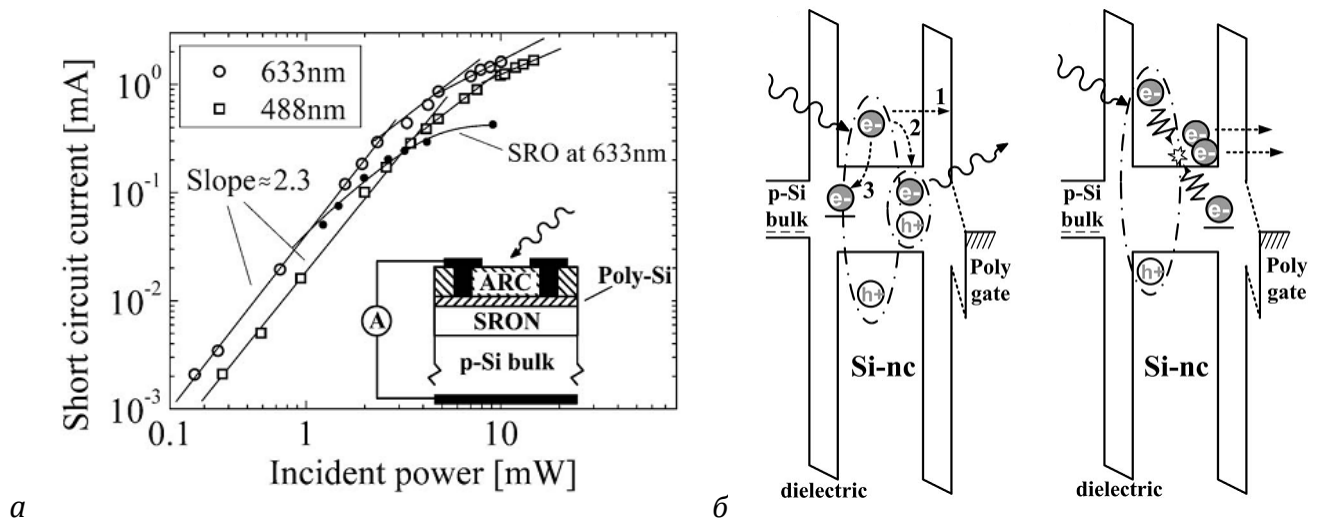


Рисунок 1.33 – (*a*) Зависимость фототока короткого замыкания от интенсивности монохроматического освещения (488 и 633 нм), на вставке — схематичное изображение структуры со слоем SRON. (*б*) Схема механизма, предложенного для объяснения наблюдаемой сверхлинейной зависимости. [70]

При поглощении второго фотона в Si НК снова рождается электронно-дырочная пара, но у электрона появляется дополнительная возможность. Если фотоэлектрон обладает достаточной энергией, он может передать избыток своей энергии электрону, захваченному ловушкой и произойдет ионизация ловушки. Избыточная энергия,

необходимая для ионизации ловушки, меньше  $E_g^*$ , а значит, и пороговая энергия фотонов, нужная для рождения горячих фотоносителей, оказывается ниже, чем при МЭГ. Описанный процесс приводит к появлению дополнительного вклада в фототок структуры за счет «тока вторичных электронов»  $J_{SCG}$  (secondary carrier generation current), который оказывается пропорционален квадрату интенсивности падающего света:

$$J_{SCG} \propto (-dn_{ts}^f/dt) \propto J_{ph} \cdot n_{ts}^f, \quad (1.7)$$

где  $n_{ts}^f$  — плотность заполненных ловушек,  $J_{ph}$  – интенсивность света. При этом  $n_{ts}^f \propto J_{ph}$ , а значит,  $J_{SCG} \propto J_{ph}^2$ . Таким образом, расчет дает наклон  $n = 2$  для кривой  $J_{SCG} \propto J_{ph}^n$ , что в принципе согласуется с результатом эксперимента ( $J_{SCG} \propto J_{ph}^{2.3}$ ) (см. рисунок 1.33 а). Насыщение фототока происходит при такой интенсивности света  $J_{ph}$ , при которой все ловушки оказываются заняты. Наличие ловушек на границе Si НК – SRON было подтверждено в последующей работе той же группы авторов [96].

### **Транзисторное усиление фототока**

Усиление фототока вследствие модуляции высоты барьера для носителей заряда под действием света — транзисторное усиление фототока, или фототранзисторный эффект (transistorlike effect) — лежит в основе работы фототранзисторов. Проиллюстрируем этот эффект на примере МОП структуры Au/SiO<sub>2</sub>/n-SiC с туннельно-тонким диэлектриком [97]. При подаче на такую структуру запирающего напряжения, соответствующего режиму инверсии (положительное смещение на подложке n-SiC), и освещении устанавливается баланс между каналом генерации дырок в инверсном слое n-SiC подложки (в основном это фотогенерация,  $J_{ph}$ ) и каналом их потерь (за счет туннельной утечки через диэлектрик ( $J_p^{tunn}$ ), диффузии в объем ( $J_p^{diff}$ ) и рекомбинации с электронами, туннелирующими через SiO<sub>2</sub> из Au контакта ( $J_R \propto J_n^{tunn}$ )):

$$J_{ph} = J_p^{tunn} + J_p^{diff} + J_R, \quad (1.8)$$

$$J_R = a \cdot J_n^{tunn} \quad (a \leq 1), \quad (1.9)$$

Изменение интенсивности освещения ( $\Delta J_{ph}$ ) приводит к измерению скорости фотогенерации дырок, и концентрация дырок в инверсном слое увеличивается. Избыточный положительный заряд понижает барьер электронов и вызывает увеличение туннельного тока электронов ( $\Delta J_n^{tunn}$ ) из Au контакта:

$$\Delta J_{ph} \approx a \cdot \Delta J_n^{tunn}, \quad (1.10)$$

Если при заданном напряжении туннельный ток электронов существенно больше тока дырок, то небольшое изменение интенсивности света (то есть скорости фотогенерации дырок) приведет к сильному изменению тока электронов (который, в

таким случае, в основном и определяет ток через структуру,  $\Delta J_{\Sigma}$ ). Это и означает усиление фототока:

$$\Delta J_{\Sigma} \approx \Delta J_n^{\text{unn}} \approx 1/a \cdot \Delta J_{\text{ph}} \gg \Delta J_{\text{ph}} \text{ (при } a \ll 1). \quad (1.11)$$

В рассмотренной структуре Au контакт выполняет роль эмиттера электронов, инверсный слой — роль индуцированной светом  $p$ -базы, а обедненная область — роль коллектора. Усиление определяется в том числе рекомбинацией в базе: если она тонкая и время пролета электронов через нее мало, то рекомбинацией в ней можно пренебречь ( $a \ll 1$ ), и коэффициент усиления может быть большим.

На рисунке 1.34 *а* показаны типичные вольт-амперных характеристики (ВАХ) исследованных в работе [97] МОП-структур Au/SiO<sub>2</sub>/n-SiC при разной интенсивности света. Такие семейства ВАХ типичны для биполярного фототранзистора с плавающей базой [1]. Для сравнения на рисунке 1.34 *б* представлены ВАХ структуры без диэлектрического слоя Au/n-SiC.

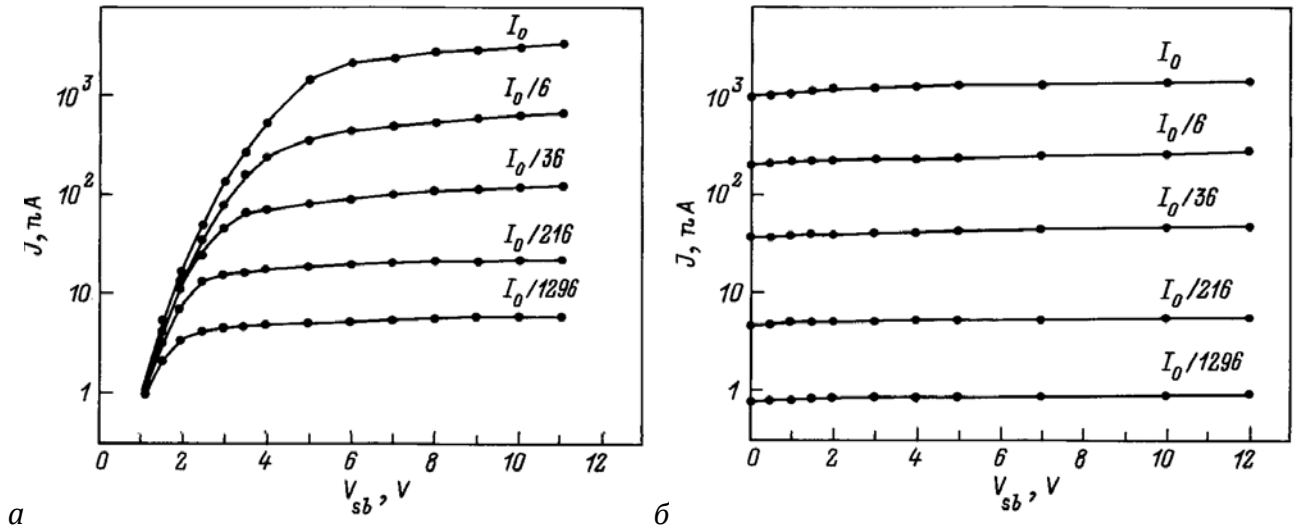


Рисунок 1.34 – ВАХ структуры Au/SiO<sub>2</sub>/n-SiC (*а*) и Au/n-SiC (*б*) при разных интенсивностях подсветки (соседние кривые соответствуют изменению интенсивности в 6 раз) [97].

Особенностями ВАХ МОП-структур является малый фототок короткого замыкания и резкий рост тока при превышении некоторого порогового напряжения с выходом тока на насыщение. При этом величина тока насыщения пропорциональна интенсивности света, а напряжение, при котором происходит выход фототока на насыщение, растет с увеличением интенсивности света. Все указанные особенности хорошо описываются в рамках предложенного механизма транзисторного усиления фототока. Малость фототока короткого замыкания связана с наличием барьера для дырок в виде диэлектрического слоя и, соответственно, с малостью фототока дырок в отсутствие приложенного

напряжения. Резкий рост тока при напряжении выше порогового связан с наступлением режима инверсии и появлением туннельного тока электронов. Насыщение фототока наступает при напряжении, при котором устанавливается баланс между увеличивающимся с напряжением туннельным током дырок и темпом их фотогенерации (см. уравнение (1.8)). При увеличении интенсивности света этот баланс наступает при большем значении напряжения. Авторы [97] отмечают, что фототок насыщения в МОП-структуре в несколько раз превышает соответствующее значение фототока в структуре  $Au/n-SiC$ , что указывает на усиление фототока в МОП-структуре.

Рассмотрим теперь работу [76], авторы которой также исследовали кремниевую МОП-структуру, но слой мезопористого оксида кремния содержал Si НК. Квантовая эффективность фототока такой структуры (ITO/НК Si в мезопористом  $SiO_2/p-Si$ ) при приложении к структуре обратного смещения превышает 100 % (рисунок 1.35 а). В то же время, при нулевом смещении фототок близок к нулю (рисунок 1.35 б).

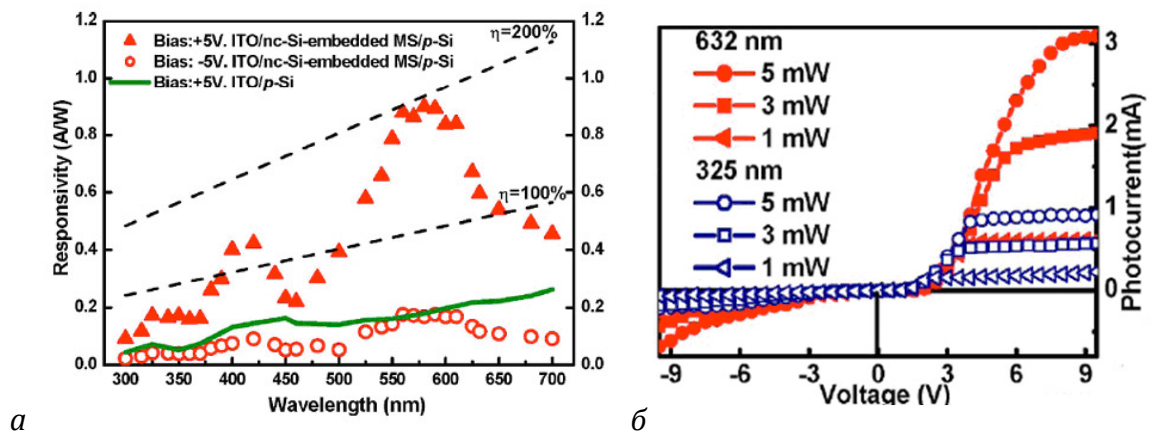


Рисунок 1.35 – (а) Спектр фоточувствительности структуры ITO/НК Si в мезопористом  $SiO_2/p-Si$  при напряжениях  $\pm 5$  В (для сравнения приведен спектр фоточувствительности аналогичной структуры без мезопористого слоя). (б) ВАХ этой же структуры при разной мощности монохроматической подсветки на двух длинах волн (отрицательные значения напряжения отвечают пропускному направлению ВАХ). [76]

По мнению авторов, исследуемая структура работает как фототранзистор. Без подсветки при больших обратных напряжениях темновой ток близок к нулю, при этом в подложке  $p-Si$  на границе с мезопористым  $SiO_2$  образуется инверсионный слой (рисунок 1.36). Поглощение света в Si НК приводит к генерации в НК электронно-дырочных пар, при этом во внешнем электрическом поле электроны туннелируют к ITO-электроду, а дырки захватываются на ловушки на границе кристаллитов. Положительный заряд на ловушках понижает потенциальный барьер, что вызывает дополнительную инжекцию электронов из инверсионного слоя  $p-Si$  через мезопористую

SiO<sub>2</sub> матрицу к ITO-электроду. Таким образом, фототок, как предполагают авторы, состоит из тока фотоэлектронов и тока инжекции из подложки. Наблюдаемое усиления тока аналогично происходящему объемной структуре с туннельно прозрачным диэлектриком, описанной выше. Дальнейшие исследования этих же авторов подтверждают транзисторную модель усиления фототока в исследованной структуре [77].

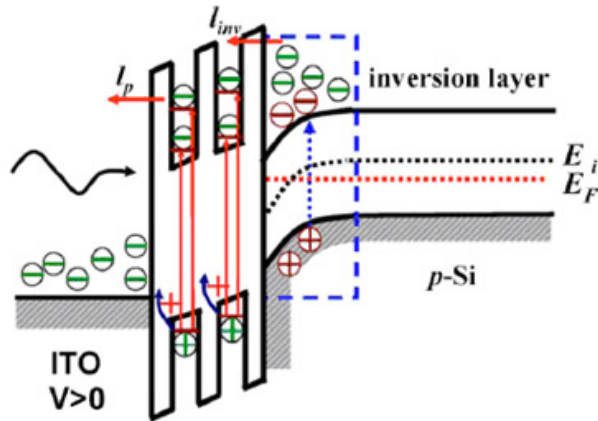


Рисунок 1.36 – Схема механизма, предложенного в работе [76] для объяснения наблюдаемого усиления фототока.

### **Усиление фотопроводимости**

Большой коэффициент усиления в фотодетекторе можно получить, если реализовать усиление фотопроводимости, обусловленное короткими временами пролета носителей заряда через структуру по сравнению с их временем жизни [98]. Пусть, например, время жизни фотодырок ( $\tau$ ) больше, чем время, которое необходимо дырке для достижения контакта под действием приложенного электрического поля ( $T_{tr}$ ). Когда одна из фотодырок достигает контакта, для сохранения электронейтральности другая дырка входит в фотопроводник из противоположного контакта. Этот процесс продолжается до тех пор, пока фотодырка не рекомбинирует с электроном. Таким образом, поглощение одного фотона может послужить причиной прохождения многих носителей через фотопроводник — происходит усиление фотопроводимости с коэффициентом усиления:

$$G = \tau / T_{tr}. \quad (1.12)$$

Время пролета зависит от приложенного поля  $E$  как:  $T_{tr} = d / (\mu \cdot E)$ , где  $d$  – расстояние между контактами, а  $\mu$  – подвижность. Тогда коэффициент усиления  $G$  оказывается пропорционален приложенному напряжению ( $U = E \cdot d$ ) и обратно пропорционален квадрату расстояния между контактами:

$$G = \mu \cdot \tau \cdot U / d^2. \quad (1.13)$$



Таким образом, усиление фототока критически зависит от расстояния между контактами. При этом в объемном полупроводнике  $G > 1$  реализуется, как правило, если имеет место захват на ловушки носителей одного типа — это уменьшает скорость рекомбинации, и время жизни носителей другого типа оказывает большим [98].

В низкоразмерных структурах реализовать условия для усиления фотопроводимости может оказаться проще. Усиление фотопроводимости в тонкопленочных фоторезисторах на основе слоя PbS НЧ было продемонстрировано в работах [93,99]. Толщина слоя составляла 800 нм, а расстояние между контактами — 5 мкм. Были получены рекордные значения обнаружительной способности ( $1.8 \cdot 10^{13}$  см·Гц<sup>1/2</sup>/Вт) и фоточувствительности (1200 А/Вт) на длине волны 1.3 мкм при комнатной температуре [99]. Коэффициент усиления  $\sim 10^8$  был получен при измерении фотопроводимости одиночной InN нанопроволоки в ИК-области спектра [100]. В работе [80] были изготовлены гибридные структуры на основе полимерной матрицы с включениями молекул фуллерена и НК CdTe. Изготовленные структуры обладали выпрямляющими вольт-амперными характеристиками диодного типа, при этом за счет усиления фотопроводимости в слое с CdTe НК квантовый выход на длине волны 350 нм превысил 8000 % при напряжении 4.5 В в запиорном направлении. Усиление фототока по описанному механизму было также продемонстрировано в структурах с InAs и ZnO нанокристаллами и нанопроволоками [101,102], однако о проявлении этого механизма в наноструктурах на основе кремния до сих пор не сообщалось.

### ***Плазмонное усиление***

В последнее время наблюдается растущий интерес к системам, состоящим из полупроводниковых и металлических наночастиц. Известно, что взаимодействие света со свободными электронами металлов приводит к возбуждению поверхностных плазмонных мод [7]. Этот процесс характеризуется сильным рассеянием и возрастанием электрического поля вблизи металлических наночастиц. Взаимодействие между полупроводниковыми и металлическими наночастицами при возбуждении плазмонных резонансов приводит к увеличению поглощения света, а значит, может способствовать увеличению фототока [103,104]. Резонансная частота поверхностных плазмонов благородных металлов лежит в видимой и ИК областях спектра. Параметры резонансов определяются, помимо типа металла, размерами и формой металлических частиц, а также диэлектрическими свойствами окружающей среды [105]. Плазмонное усиление, таким образом, носит резонансный характер и может способствовать увеличению квантовой

эффективности фотодетектора или солнечного элемента только в определенной спектральной области.

В качестве иллюстрации приведем работу [106], в которой были изготовлены фотодетекторы, состоящие из слоя Si НК в матрице нитрида кремния на Si подложке *n*-типа, причем на подложке до нанесения слоя Si НК получали Ag островковую пленку со средним размером Ag островков (частиц) от 12 до 90 нм (рисунок 1.37 *а*). Показано, что фототок таких структур зависит от размеров Ag частиц: чем больше средний размер Ag частиц, тем больше возрастание фототока по сравнению с фототоком структуры без Ag частиц (рисунок 1.37 *б*). При этом максимальное увеличение фототока (наибольшая разница фототоков) наблюдается в области длин волн, соответствующих возбуждению поверхностного плазмона в Ag. Сдвиг положения максимума в длинноволновую область с увеличением размеров Ag частиц находится в соответствии как с результатами проведенного в этой же работе эксперимента по оптическому пропусканию, так и с теоретическими расчетами. Таким образом, благодаря возбуждению поверхностных плазмонов в Ag частицах в спектральной области 480-560 нм удалось получить усиление фототока структуры на основе Si НК до ~ 2 раз.

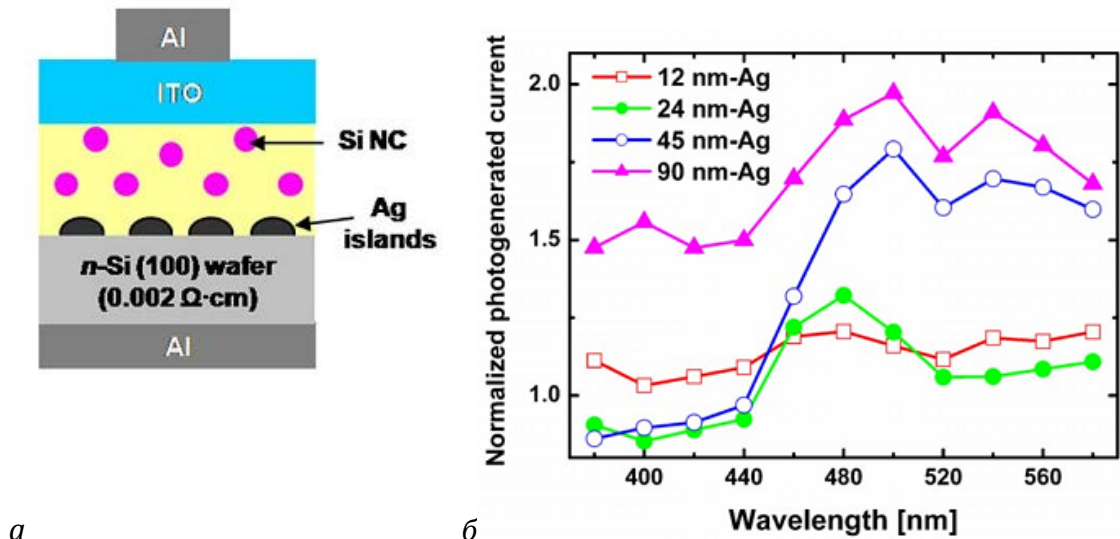


Рисунок 1.37 – (а) Схематичное изображение структуры со слоем Si НК в матрице нитрида кремния на Si подложке и промежуточным слоем Ag частиц. (б) Спектр фототока структуры на основе Si НК с Ag частицами (размеры Ag частиц указаны), нормированный на фототок аналогичной структуры без Ag частиц. [106]

## 1.5 Выводы к Главе 1

1. Рассмотрены основные методы получения слоев, содержащих наночастицы кремния: электрохимическое травление кремния, магнетронное распыление, ионная имплантация, плазмохимическое осаждение из газовой фазы, лазерная абляция, — описаны структурные особенности получаемых слоев, а также указаны достоинства и недостатки каждого метода. Приведено описание двух методов, разработанных в ФТИ им. А.Ф. Иоффе — модифицированного магнетронного распыления и лазерного электродиспергирования — с помощью которых были получены образцы, исследованные в диссертационной работе. С помощью модифицированного магнетронного распыления удастся получать Si наночастицы в SiO<sub>x</sub> матрице без дополнительного отжига. Лазерное электродиспергирования позволяет изготавливать плотноупакованные слои аморфных Si наночастиц с узкой дисперсией по размерам.
2. Рассмотрено влияние квантово-размерного эффекта на оптические свойства аморфных и кристаллических кремниевых наночастиц. Увеличение ширины оптической щели и вероятности излучательной рекомбинации в кристаллических Si наночастицах (нанокристаллах) по сравнению с объемным кремнием, приводит к появлению эффективной ФЛ в видимой или ИК-области спектра, спектральное положение которой определяется размерами наночастиц. Сделан вывод, что оптические свойства аморфных Si наночастиц изучены гораздо меньше, и квантово-размерная природа их ФЛ не доказана окончательно.
3. Слои, содержащие Si наночастицы, могут быть использованы для создания фотодетекторов и солнечных элементов, например, в качестве «широкозонного окна» — для расширения области фоточувствительности указанных устройств.
4. Рассмотрены основные механизмы внутреннего усиления фототока, которые могут реализовываться в фотодетекторах и солнечных элементах на основе объемных и квантово-размерных полупроводниковых структур: ударная ионизация, транзисторное усиление, усиление фотопроводимости, плазмонное усиление. Структуры с Si наночастицами с этой точки зрения исследованы недостаточно, так что создание фотодетекторов и солнечных элементов с внутренним усилением на основе Si наночастиц остается актуальной задачей.

## **Глава 2 Методики изготовления и исследования слоев наночастиц кремния и структур на их основе**

В главе 2 представлено описание модифицированных методик на основе метода лазерного электродиспергирования, которые применялись в данной работе для изготовления слоев кремниевых наночастиц и композитных Si-Au слоев, а также гетероструктур на их основе. Во второй главе также описаны методики исследования оптических, электрических и фотоэлектрических свойств изготовленных образцов. Исследования морфологии и структуры образцов методами атомно-силовой, сканирующей туннельной и просвечивающей электронной микроскопии (описание методик в диссертации не приведено) были проведены в лаборатории оптики поверхности ФТИ им. А.Ф.Иоффе, центре коллективного пользования «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» и в ОАО «НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике».

### **2.1 Введение кислорода в слои кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования**

С целью получения слоев Si наночастиц, поверхность которых пассивирована кислородом, были предложены и реализованы два способа. Во-первых, слои  $\text{nanop-Si}$ , полученные методом ЛЭД, были подвергнуты нескольким последовательным отжигам в атмосфере кислорода. Отжиги проводились в индукционной печи до температуры  $T_{\text{отж}}$ , которая задавалась в интервале от 1000 до 1100 °C. Температура отжига выбиралась вблизи температуры кристаллизации аморфного кремния (например, [107]). Нагрев от комнатной температуры до температуры отжига осуществлялся в течение ~ 45 минут, по достижении требуемой температуры нагрев отключался, и происходило медленное остывание образцов в течение примерно 3–4 часа (рисунок 2.1).

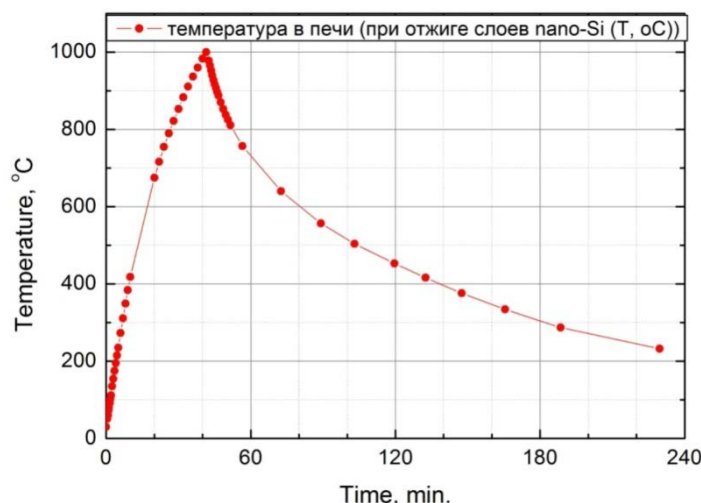


Рисунок 2.1 – Температурный режим отжига в индукционной печи до 1000 °C.

Второй способ заключался в модификации метода ЛЭД для получения кислородной пассивации слоев nano-Si непосредственно в процессе их изготовления. Для этого сначала производилась откачка камеры ЛЭД до остаточного давления в камере 0.7 мПа, а потом в камеру подавался кислород, и лазерное электродиспергирование кремниевой мишени происходило при заданном давлении кислорода (от 5 до 50 мПа). Это позволило получить слои наночастиц кремния, содержащие кислород (nano-Si:O). Часть образцов nano-Si:O, изготовленных данным способом, подвергалась последовательным отжигам в аргоне до 1000–1100 °C. Температурный режим отжигов аналогичен упомянутому выше (см. рисунок 2.1).

## 2.2 Модификация метода лазерного электродиспергирования для создания композитных слоев, содержащих наночастицы кремния и золота

При распылении Au мишени методом ЛЭД удастся изготавливать слои наночастиц золота; средний размер Au наночастиц составляет ~ 2 нм, а дисперсия наночастиц по размерам мала (~ 10 %) [108]. Недавно нами было предложено изготавливать методом ЛЭД композитные слои, состоящие из Si и Au наночастиц. Для этого установка ЛЭД была модифицирована.

Тонкие композитные Si-Au слои (nano-Si-Au) разного состава были изготовлены методом ЛЭД в вакууме, при этом использовались две отдельные мишени (Si и Au) и два идентичных Nd:YAG лазера для их распыления для того, чтобы избежать смешивания паров Si и Au и переосаждения вещества с одной мишени на другую. Схематичное изображение модифицированной установки ЛЭД показано на рисунке 2.2.

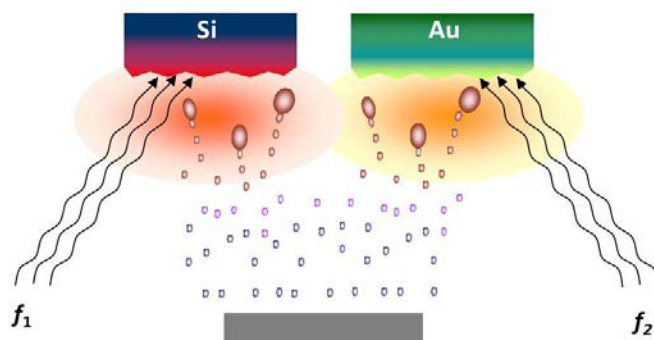


Рисунок 2.2 – Схематическое изображение модифицированной установки ЛЭД для создания композитных Si-Au слоев ( $f_1$  и  $f_2$  – частоты следования импульсов двух Nd:YAG лазеров).

Состав композитных слоев (соотношение Si и Au наночастиц) определялся соотношением скоростей распыления каждого вещества, которые в свою очередь зависели от частот следования импульсов лазеров ( $f_1$  и  $f_2$ ). Изменение соотношения частот лазеров  $f_1/f_2$  позволило изготовить слои с разной объемной долей золота  $\gamma_{Au}$  (см. таблицу 2): от слоя чистого нанокремния ( $\gamma_{Au} = 0\%$ ) до слоя, состоящего только из наночастиц золота ( $\gamma_{Au} = 100\%$ ).

Таблица 2.1. Параметры образцов композитных Si-Au слоев.

№ образца	$\gamma_{Au}$ , % (расчетная)
1	0
2	30
3	40
4	50
5	70
6	100

## 2.3 Изготовление структур со слоями наночастиц кремния

В работе были исследованы фотоэлектрические свойства структур на основе слоев кремниевых наночастиц, полученных несколькими методами: электрохимическим травлением кремния, модифицированным магнетронным распылением, стандартным и модифицированными методами лазерного электродиспергирования. Во всех случаях в качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния (100) *p*-типа с удельным сопротивлением 1-4 Ом·см марки КДБ 1-4 толщиной 460 мкм. На полированную поверхность (100) кремниевой пластины тем или иным способом наносился слой наночастиц кремния.

Структуры со слоями нанопористого кремния (*por-Si*) создавались стандартным методом электрохимического травления монокристаллического кремния, описанным в обзоре литературы (глава 1, п.1.1.1). Использовались пластины кремния *p*-типа проводимости марки КДБ-1–4 ориентации (100) толщиной 460 мкм. За счет изменения времени травления и среднего тока удалось получить различные по толщине и по размеру кристаллитов слои *por-Si*. Толщина пористого слоя составляла от 4 до 12 мкм.

Для создания структур со слоями аморфного субоксида кремния, содержащего НЧ кремния, ( $\text{SiO}_x$ -*np-Si*) использовался метод модифицированного магнетронного распыления, описанный в главе 1, п. 1.1.5. В качестве рабочего газа использовалась смесь 80% Ar + 20% SiH<sub>4</sub> с добавлением кислорода. Концентрация кислорода на входе в рабочий объем магнетрона задавалась в диапазоне от 0.15 до 25 мол.%. Толщина полученных слоев составляла ~ 500 нм.

Для создания структур со слоями наночастиц кремния *nano-Si*, *nano-Si:O*, *nano-Si-Au*, полученными стандартным (глава 1, п. 1.1.7) или модифицированными (глава 2, §§ 2.1–2.2) методами ЛЭД, кремниевые подложки отмывались в органических растворителях (проводилось кипячение в толуоле и ацетоне), промывались в деионизованной воде, после чего они помещались в камеру для напыления. Толщина слоев кремниевых наночастиц, полученных методом ЛЭД, составляла от 20 до 300 нм, а композитный Si-Au слоев — от 20 до 100 нм.

Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств структур, созданных на кремниевых подложках, были изготовлены контакты к подложке и к слою кремниевых наночастиц. Омический задний контакт к подложке изготавливался заранее путем термического напыления Al с последующим вжиганием при температуре 650 °С.

Верхний контакт к слою наночастиц кремния изготавливался методом магнетронного напыления Cr/Au в виде пленки толщиной 60/200 Å или сетки (ширина 0.1 мм, шаг 0.5 мм).

## **2.4 Методики исследования оптических свойств слоев кремниевых наночастиц**

### **2.4.1 Измерение спектров фотолюминесценции**

Измерение спектров фотолюминесценции различных слоев осуществлялось как в импульсном, так и в непрерывном режимах.

Оптическая и электрическая схемы установки для измерения спектров ФЛ при импульсном возбуждении приведены на рисунке 2.3. Возбуждение ФЛ осуществлялось излучением азотного импульсного лазера АИЛ-3 (длина волны излучения  $\lambda = 337$  нм, длительность импульса 10 нс, частота следования импульсов 100 Гц, средняя мощность 3 мВт). Луч лазера проходил через светофильтр УФС-6, пропускающий ультрафиолетовый свет и отсекающий видимое свечение трубки. Кварцевая пластинка отщепляла часть луча (~ 4%) на синхронизирующий быстродействующий фотодиод. Луч, прошедший через диафрагму, с помощью системы зеркал попадал на образец в свободной от золотого контакта области. Люминесцентное излучение образца собиралось и фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-2 с помощью системы линз (конденсора). Во избежание попадания в монохроматор рассеянного излучения лазера между образцом и входной щелью монохроматора помещались светофильтры БС-7 и БС-8.

Выходящее из монохроматора излучение попадало в фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, который преобразовывал его в электрический сигнал. Этот сигнал после усиления подавался на вход стробоскопического преобразователя напряжения В9-5. На вход синхронизации В9-5 поступал сигнал от синхронизирующего фотодиода, что позволяло задавать время задержки между приходом сигнала от фотодиода (т.е. максимумом лазерного импульса) и моментом регистрации сигнала от ФЭУ-79. Для разных образцов измерялись спектры ФЛ в момент прихода лазерного импульса (т.н. «быстрая» составляющая ФЛ) и с задержкой 1 мкс после прихода лазерного импульса (т.н. «медленная», или квазистационарная, составляющая ФЛ). Сигнал ФЭУ-79,



регистрируемый В9-5, далее преобразовывался аналого-цифровым преобразователем (АЦП), поступал на периферийную плату персонального компьютера и обрабатывался программой.

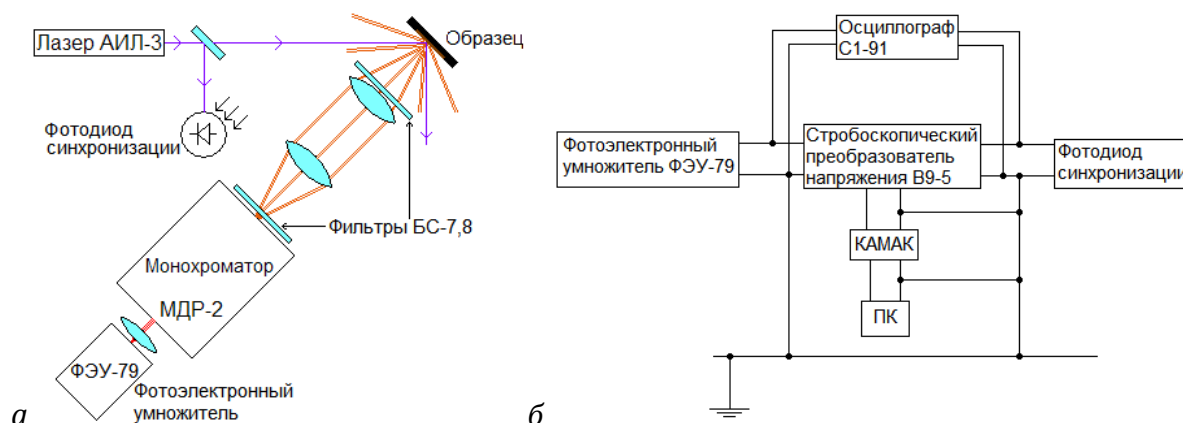


Рисунок 2.3 – Оптическая (а) и электрическая (б) схемы установки для измерения спектров ФЛ при импульсном возбуждении.

Установка могла быть перестроена для измерения спектров ФЛ в стационарном режиме. При этом для возбуждения ФЛ использовался непрерывный GaN лазер с длиной волны  $\lambda = 404$  нм. Излучение лазера модулировалось с помощью механического прерывателя на частоте 600 Гц. Люминесцентное излучение образца собиралось и фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-2 и регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-79. Перед щелью устанавливался светофильтр, отсекающий рассеянный свет лазера. Выходное напряжение с ФЭУ - 79 подавалось на селективный усилитель У2-8, где выделялась составляющая сигнала на частоте модуляции, которая затем поступала через АЦП на персональный компьютер и обрабатывалась программой. Контроль частоты и фазы сигнала с селективного усилителя осуществляется с помощью осциллографа.

Во всех случаях спектры ФЛ измерялись в области линейной зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности накачки. Все спектры ФЛ были измерены при комнатной температуре и корректировались на спектральную чувствительность измерительной системы.

## 2.4.2 Спектроскопия комбинационного рассеяния света и Фурье-спектроскопия ИК-поглощения

Для измерения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) слои наночастиц кремния наносились на сапфировые или кварцевые подложки. Спектры КРС

регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRamHR800, совмещенном с конфокальным микроскопом (производство фирмы Jobin-Yvon Horiba). В качестве источника возбуждения использовались вторая гармоника Nd:YAG-лазера (длина волны излучения 532 нм). Лазерный луч фокусировался в пятно диаметром  $\sim (1-2)$  мкм на поверхности образца. Типичная плотность мощности не превышала  $2.5 \text{ кВт/см}^2$ , чтобы избежать влияния лазерного воздействия на структуру исследуемых объектов.

Спектры ИК-пропускания слоев, нанесенных на кремниевые подложки, измерялись на Фурье-спектрометре Shimadzu FTIR-8400s в интервале волновых чисел  $400-4000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . В области поглощения Si-O-Si связей ( $400 - 1400 \text{ см}^{-1}$ ) спектры ИК-пропускания измерялись с более высоким разрешением ( $1 \text{ см}^{-1}$ ). Измеренные спектры корректировались с учетом спектра пропускания подложки.

### 2.4.3 Измерение спектров оптического пропускания и отражения, определение оптических констант и коэффициента поглощения

Спектры оптического пропускания и зеркального отражения слоев наночастиц кремния были измерены в диапазоне  $200-2000 \text{ нм}$  с помощью спектрометра Varian Cary 5000 UV-Vis-IR. Измерения спектров отражения производились при угле падения  $7^\circ$ .

Измерения проводились для слоев нанесенных на подложки плавленого кварца: nano-Si, nano-Si:O и nano-Si-Au, изготовленных методом ЛЭД, и слоев аморфного субоксида кремния с наночастицами кремния, изготовленными модифицированным магнетронным распылением. Для измерения спектров поглощения слоев нанопористого кремния изготавливались т. н. свободная пленка por-Si (free-standing porous silicon).

По спектрам коэффициентов отражения  $R_{\text{experim.}}(\lambda)$  и пропускания  $T_{\text{experim.}}(\lambda)$  исследованных слоев рассчитывался коэффициент поглощения слоя  $\alpha$ . Расчеты проводились по приближенным формулам [109] для случая  $n^2 \gg k^2$ , где  $n$  – показатель преломления слоя,  $k$  – коэффициент экстинкции (полученные значения  $n$  и  $k$  удовлетворяли этому условию во всем исследуемом спектральном диапазоне). Принималось, что слои однородны по толщине (толщина слоя везде одинакова и его структура однородна по толщине). Для слоя на кварцевой подложке учитывались многократные отражения от обеих границ слоя, при этом отражение от задней границы подложка-воздух считалось пренебрежимо мало ( $\sim 4\%$ ). Было показано, что варьирование показателя преломления подложки  $n_{\text{sub}}$  от 1.4 до 1.5 не приводит к сколько-

нибудь заметному изменению результатов, поэтому  $n_{sub}$  считался не зависящим от длины волны и равным 1.46 [110].

Для каждой длины волны  $\lambda$  решалась система уравнений:

$$T_{\text{experim.}} = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)e^{-\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.1)$$

$$R_{\text{experim.}} = R_1 + \frac{R_2(1 - R_1)^2 e^{-2\alpha d}}{1 - R_1 R_2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.2)$$

где  $d$  – толщина слоя, а  $R_1$  и  $R_2$  – коэффициенты отражения от границы слой–воздух и слой–подложка, соответственно, – выражались через показатели преломления слоя  $n$  и подложки  $n_{sub}$ :

$$R_1 = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2, \quad (2.3)$$

$$R_2 = \left( \frac{n-n_{sub}}{n+n_{sub}} \right)^2. \quad (2.4)$$

Для свободной пленки пористого кремния  $R_2$  считалось равным  $R_1$ .

В результате решения системы уравнений (2.1)–(2.2) совместно с уравнениями (2.3)–(2.4) были найдены значения показателя преломления слоя  $n(\lambda)$  и произведения  $\alpha(\lambda) \times d$ . Коэффициент поглощения  $\alpha(\lambda)$  и коэффициент экстинкции  $k(\lambda) = \alpha(\lambda) \cdot \lambda / 4\pi$  в исследуемом диапазоне были рассчитаны с использованием значений толщин пленок, полученных из эллипсометрических измерений или измеренных с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4.

## **2.5 Методики исследования электрических и фотоэлектрических свойств слоев кремниевых наночастиц и структур с таким слоями**

### **2.5.1 Измерение вольт-амперных характеристик**

В работе исследовались электрофизические характеристики слоев с Si наночастицами и структур с такими слоями: определялось удельное сопротивление слоев

nano-Si, nano-Si:O или nano-Si:Au, вольт-амперные характеристики (ВАХ) структур с такими слоями, а также структур со слоями  $\text{por-Si}$  и слоями  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ .

Для измерения латеральной темновой проводимости слоев, полученных методом ЛЭД, использовались диэлектрические подложки из плавленного кварца. Сначала на кварцевых подложках методом фотолитографии создавался набор контактных площадок Cr/Au, а затем в зазоры между контактами через литографическую маску напылялся слой nano-Si, nano-Si:O или nano-Si:Au. Для обеспечения хорошего омического контакта к слою контактная площадка имела вид клина, утоньшающегося в сторону слоя. Расстояние между контактами  $b$  составляло от 5 до 200 мкм в зависимости от вида используемого шаблона. Для определения темновой проводимости (удельного сопротивления) указанных слоев ВАХ измерялись по двухзондовому методу. ВАХ таких образцов носят линейный (омический) характер, и удельное сопротивление слоя наночастиц  $\rho$  рассчитывалось по формуле:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{a \times d}{b}, \quad (2.5)$$

где  $U$  – приложенное напряжение,  $I$  – ток,  $a$  – ширина Cr/Au контактов,  $d$  – толщина слоя nano-Si,  $b$  – расстояние между контактами.

ВАХ всех изготовленных образцов (слоев кремниевых наночастиц, полученных методом ЛЭД, а также структур с различными слоями кремниевых наночастиц) измерялись в темноте при комнатной температуре с использованием сопряженной с компьютером автоматизированной установки на базе потенциостата Р-8nano. Установка позволяет проводить измерения в диапазоне токов от 0 до 50 мА с разверткой по напряжению от -15 до +15 В. Скорость развертки задавалась в диапазоне от 10 до 100 мкВ/с.

## 2.5.2 Измерение фотоэдс и фототока, определение фоточувствительности и квантовой эффективности

Спектры фототока изготовленных структур измерялись как без смещения (в фотовольтаическом режиме – фотоэдс и фототок короткого замыкания), так и приложении напряжений в заперном направлении в диапазоне от 0.1 до 5 В (на Si подложку  $p$ -типа подавалось отрицательное смещение по отношению к верхнему Au контакту к слою Si наночастиц). Использовались два режима измерений: квазистационарный и импульсный.

Для измерений в квазистационарном режиме использовалась полуавтоматическая установка, сопряженная с компьютером. Схема измерений показана на рисунке 2.4. Модулированный механическим прерывателем свет от галогенной кварцевой лампы (150 Вт) с помощью системы линз фокусировался на входной щели монохроматором МДР-2 с дифракционной решеткой 600 или 1200  $\text{мм}^{-1}$ . Это позволяло изменять спектры фототока в спектральном диапазоне 300–1100 нм. Перед входной щелью МДР-2 устанавливались цветные светофильтры для выделения необходимого участка спектра. Их выходной щели МДР-2 монохроматическое излучение попадало на верхний Au контакт образца через прямоугольную диафрагму размером  $2 \times 2 \text{ мм}^2$ . Сигнал снимался с небольшого (по сравнению с сопротивлением образца) сопротивления нагрузки  $R_n$  и поступал на вход селективного усилителя У2-8. Селективный усилитель выделял составляющую сигнала на частоте модуляции света  $\nu$ , пропорциональную фототоку образца, которая затем поступала через АЦП на персональный компьютер и обрабатывалась программой. Фототок рассчитывался следующим образом:  $I_{ph} = \nu/R_n$ . Форма сигнала фототока образцов контролировалась с помощью осциллографа. Калиброванный кремниевый фотодиод с увеличенной чувствительностью в УФ (порядка 0.1 А/Вт [111]) использовался для измерения спектра мощности прошедшего через монохроматор света  $W(\lambda)$ . Для этого фотодиод устанавливался после выходной щели монохроматора на месте образца. Сигнал фотодиода измерялся таким же способом, как и сигнал образца. Аналогичным образом измерялись спектры латеральной фотопроводимости слоев nano-Si, nano-Si:O и nano-Si-Au, нанесенных на подложки плавленного кварца в зазоры между контактными площадок Cr/Au (см. п. 2.5.1).

Измерялись также зависимости фототока образцов от мощности падающего на образец монохроматического света. Для этого использовалась описанная выше методика, но для возбуждения фототока использовались непрерывные лазеры KLM-405-200 (длина волны 404 нм, мощность до 200 мВт) и ЛГН-302 (длина волны 633 нм, мощностью до 1 мВт). Луч лазера ослаблялся с помощью нейтральных светофильтров. Мощность падающего на образец света также калибровалась.

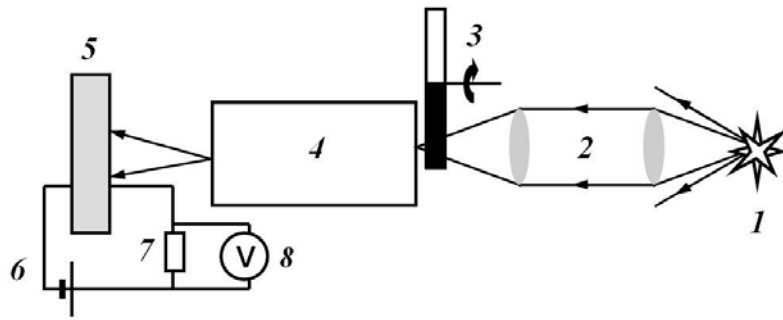


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение установки для измерения фотопроводимости и фототока: 1 – галогенная лампа, 2 – конденсор, 3 – механический модулятор, 4 – монохроматор МДР-2, 5 – образец, 6 – источник питания, 7 – нагрузочное сопротивление, 8 – селективный усилитель У2-8.

Для более точного измерения спектров фототока некоторых образцов в коротковолновой части спектра, где мощность галогенной лампы мала, использовался перестраиваемый импульсный лазер EXPLA NT342/3/UV (используемый диапазон длин волн от 266 до 419 нм, энергия в импульсе от 2 до 200 нДж, длительность импульсов 4–6 нс, частота следования 10 Гц). Сигналы фототока образца и фотодиода сравнения усиливались, а затем усреднялись по нескольким десяткам импульсов. Калибровка проводилась с помощью измерителя энергии Gentec ED100A. Эти измерения проводились в лаборатории С.Д. Ганичева в Университете Регенсбурга (Германия).

Измерения всех спектров фототока производилось в линейном режиме по мощности света. Рассчитывалась ампер-ваттная чувствительность образцов  $S(\lambda)$ , а также их внешняя квантовая эффективность  $\eta(\lambda)$  — отношение числа рожденных при поглощении света электронно-дырочных пар  $N_e$  к числу падающих на образец фотонов  $N_{ph}$ :

$$S(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{W(\lambda)}, \quad (2.6)$$

$$\eta(\lambda) = \frac{N_e}{N_{ph}} = \frac{I_{ph}(\lambda)}{W(\lambda)} \times \frac{h\nu}{e} = S(\lambda) \times \frac{h\nu}{e}, \quad (2.7)$$

где  $I_{ph}$  — фототок;  $e$  — заряд электрона;  $h\nu$  — энергия кванта света с длиной волны  $\lambda$ ;  $W(\lambda)$  — спектр мощности падающего на образец излучения.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

## 2.6 Выводы к Главе 2

1. Рассмотрены модификации метода ЛЭД, которые позволили изготавливать слои аморфных наночастиц кремния с кислородной пассивацией, а также композитные слои, состоящие из наночастиц кремния и золота.
2. Описана технология изготовления структур со слоями кремниевых наночастиц.
3. Представлено описание экспериментальных установок и измерительных методик, которые были использованы для исследования оптических, электрических и фотоэлектрических свойств изготовленных слоев кремниевых наночастиц и структур с такими слоями.

## Глава 3 Оптические свойства слоев аморфных и кристаллических наночастиц кремния

Глава 3 посвящена рассмотрению особенностей оптических свойств слоев Si НЧ, полученных методом ЛЭД и модифицированным магнетронным распылением. Основные результаты касаются люминесцентных свойств указанных слоев, в том числе особенностей, связанных с аморфным состоянием НЧ, а также с влиянием кислородной пассивации и воздействием высокотемпературных отжигов. Кроме того, приведены спектры коэффициента поглощения исследуемых слоев, сделаны оценки таких параметров, как ширина оптической щели, показатель преломления, средний размер НЧ. В главе 3 также описаны морфология, структура и состав исследуемых слоев, охарактеризованы их электрофизические свойства. Результаты, изложенные в главе 3, опубликованы в работах [A2-4, A6, A15, A18].

### 3.1 Введение

Как было показано в главе 1, § 1.3, квантово-размерный эффект по-разному проявляет себя в оптических свойствах кристаллических и аморфных Si НЧ. Так например, зависимость ширины оптической щели  $E_g^*$  от размера для аморфных НЧ идет более полого, чем для кристаллических НЧ (нанокристаллов), и при одинаковых размерах  $E_g^*$  нанокристаллов может оказаться больше, чем для аморфных (a-Si) НЧ. Кроме того, в аморфных НЧ существуют сильно локализованные состояния, или «хвосты зон», связанные с разупорядочением (отсутствием дальнего порядка в аморфном полупроводнике). Влияние квантово-размерного эффекта на такие состояния пока недостаточно изучено.

Фотолюминесценция (ФЛ) является удобным инструментом для исследования подобных эффектов. В главе 1, § 1.3 обсуждалось, как влияет на люминесцентные свойства НЧ тип поверхностной пассивации, а также наличие диэлектрической матрицы вокруг НЧ. Пассивация поверхности Si НЧ приводит к уменьшению количества центров безызлучательной рекомбинации и, соответственно, к росту интенсивности ФЛ НЧ.



Кроме того, в спектрах ФЛ может появляться пик, связанный с излучательной рекомбинацией через поверхностные состояния на границе Si/SiO<sub>x</sub>. Материал матрицы, в свою очередь, определяет высоту барьеров на границе Si НЧ, а значит, и расстояние между уровнями размерного квантования, и влияет на положение пика ФЛ. Эти и другие особенности оптических свойств аморфных и кристаллических Si НЧ будут рассматриваться и обсуждаться ниже на примере слоев Si НЧ, полученных методом ЛЭД и dc-магнетронным распылением в атмосфере аргона, силана и кислорода.

## **3.2 Оптические свойства слоев кремниевых наночастиц, полученных методом лазерного электродиспергирования**

### **3.2.1 Структурные и оптические свойства слоев плотноупакованных аморфных наночастиц кремния**

В главе 1, п. 1.1.7, где приведено описание метода лазерного электродиспергирования (ЛЭД), указывалось, что этот метод позволяет получать слои, состоящие из аморфных некоагулированных частиц нанометровых размеров (nano-Si). На рисунке 3.1 представлено типичное изображение такого слоя, полученное методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Совместный анализ СТМ-измерений и результатов атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал, что слой nano-Si представляет собой ансамбль плотноупакованных наночастиц Si со средним размером чуть менее 2 нм и достаточно узкой дисперсией по размерам [30]. СТМ-изображения отдельных наночастиц даже в толстых слоях nano-Si (много больше одного слоя наночастиц) хорошо различимы [30], что свидетельствует об отсутствии коагуляции наночастиц в процессе осаждения на подложку.

Типичный спектр комбинационного рассеяния света (КРС) слоя nano-Si представлен широкими полосами с максимумами вблизи 150 см<sup>-1</sup>, 310 см<sup>-1</sup>, 400 см<sup>-1</sup> и 480 см<sup>-1</sup> (рисунок 3.2, кривая 2). Аналогичные полосы наблюдаются в спектрах КРС аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H), полученного методом PECVD, [112] (рисунок 3.2, кривая 1). Появление таких широких полос в спектрах КРС связывают с нарушением дальнего порядка (трансляционной симметрии) кристаллической решетки,

что приводит к снятию запрета, накладываемого законом сохранения квазиимпульса. Как следствие, фононы с любыми волновыми векторами разрешены в их спектрах КРС, которые в итоге воспроизводят плотность акустических и оптических колебательных состояний кристаллического кремния. Таким образом, спектры КРС подтверждают, что Si наночастицы в слое nano-Si, полученном методом ЛЭД, находятся в аморфном состоянии.

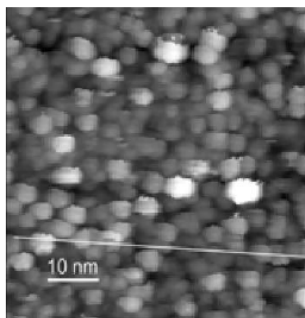


Рисунок 3.1 – СТМ изображение поверхности слоя nano-Si [30].

На рисунке 3.2 и в Таблица 3.1 представлены результаты моделирования спектра КРС с использованием составляющих, пропорциональных плотности ТА, LA, LO и ТО колебательных состояний кристаллического кремния. Полосы с максимумами вблизи частот  $\omega_{TA} = 150 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{LA} = 310 \text{ см}^{-1}$  связывают с областью дисперсии поперечной (ТА) и продольной (LA) акустических фононных мод кристаллического кремния [113–115]. Полосы с максимумами вблизи частот  $\omega_{LO} = 400 \text{ см}^{-1}$  и  $\omega_{TO} = 480 \text{ см}^{-1}$  соответствуют области дисперсии продольной (LO) и поперечной (ТО) оптических фононных мод [116,117].

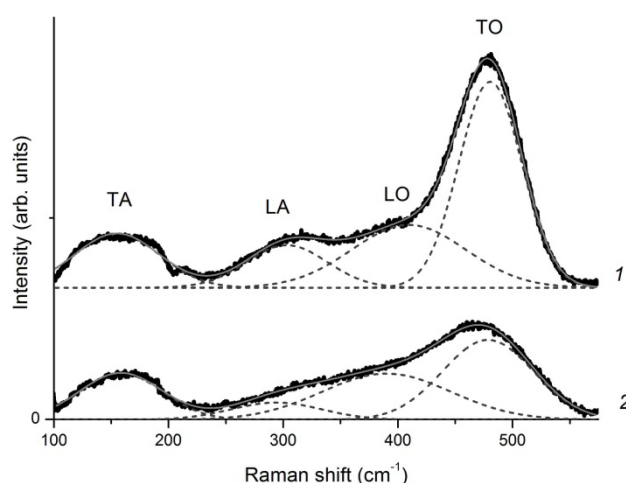


Рисунок 3.2 – Спектры КРС аморфного гидрогенизированного кремния [112] (кривая 1), слоя nano-Si, полученного методом ЛЭД, (кривая 2) и результаты их моделирования (пунктир).

Таблица 3.1 – Результаты моделирования спектров КРС  $\alpha$ -Si:H и nano-Si.

		$\alpha$ -Si:H	nano-Si
Спектральное положение максимума полосы, см <sup>-1</sup>	TA	155	158
	LA	303	297
	LO	405	395
	TO	480	479
Ширина полосы на полувысоте, см <sup>-1</sup>	TA	74	72
	LA	70	79
	LO	99	112
	TO	55	79
$I_{TA}/I_{TO}$		0.35	0.54
$I_{LA}/I_{TO}$		0.27	0.21
$\Delta\theta, ^\circ$		5.54	9.18

Примечание — Здесь  $\Delta\theta$  – среднеквадратичное отклонение угла между валентными связями Si–Si, которое оценено из полуширины полосы TO-фонона по формуле  $\Gamma/2 = 3.3\Delta\theta + 9.2$  [118].

Результаты модельных расчетов помогают выявить некоторые отличия структурных параметров слоя nano-Si от аморфного гидрогенизированного кремния. Так, для слоя nano-Si среднеквадратичное отклонение угла между валентными связями Si–Si  $\Delta\theta = 9.18^\circ$  несколько меньше, чем для  $\alpha$ -Si:H ( $\Delta\theta = 9.5^\circ$  [112]). Это указывает на меньшую степень разупорядочения структуры nano-Si [118]. Отношения интегральных интенсивностей TO и TA фотонных пиков  $I_{TA}/I_{TO} = 0.51$  также оказывается меньше в слое nano-Si, чем в  $\alpha$ -Si:H, для которого  $I_{TA}/I_{TO} = 0.57$  [112]. Это указывает на существенное различие среднего порядка в структуре материалов. Уменьшение отношения интегральных интенсивностей LA и TO фотонных пиков  $I_{LA}/I_{TO}$  с 0.26 для образца  $\alpha$ -Si:H до 0.19 для слоя nano-Si может указывать на различие в количестве структурных дефектов и напряжений. Суммируя результаты анализа спектров КРС, можно утверждать, что структурные характеристики слоев nano-Si, полученных методом ЛЭД, значительно отличаются от аморфного гидрогенизированного кремния, полученного методом PECVD.

Стоит отметить, что слои nano-Si проявили большую стабильность к окислению. Спектры ИК-пропускания в области колебаний Si–O–Si связей, измеренные после длительного хранения образцов на воздухе при комнатной температуре, показывают почти полное отсутствие связанного кислорода в слое nano-Si. Наблюдается лишь незначительное поглощение в области 900-1100 см<sup>-1</sup>, где проявляют себя валентные колебания Si–O–Si в аморфном кремнии [119].

Исследования электрических свойств слоев nano-Si показали, что их проводимость практически не зависит от типа и уровня легирования кремниевой мишени, из которой слой был получен [30]. При 300 К удельное сопротивление слоя nano-Si по порядку величины составляет  $\sim 10^3$  Ом·см, т.е. сопоставимо с удельным сопротивлением монокристаллического кремния с концентрацией носителей на уровне  $10^{12}$  см $^{-3}$ . Стоит отметить, что проводимость слоев nano-Si мало меняется при хранении на воздухе, что еще раз указывает на стабильность таких слоев к окислению.

На рисунке 3.3 приведены спектры показателя преломления и коэффициента экстинкции слоя nano-Si, рассчитанные по спектрам его оптического отражения и пропускания.

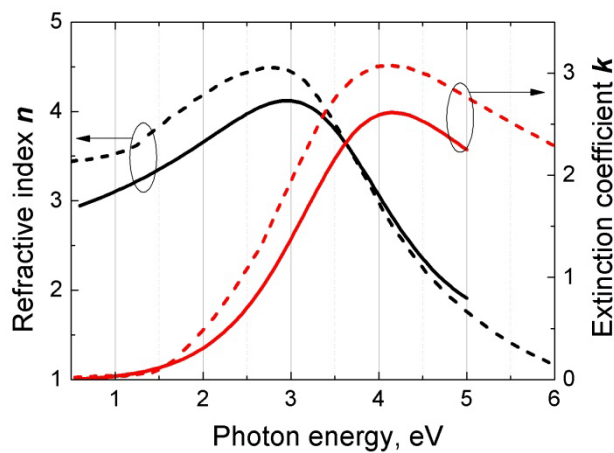


Рисунок 3.3 – Спектры показателя преломления  $n$  и коэффициента экстинкции  $k$  слоя nano-Si (сплошные кривые) и аморфного кремния [120] (пунктир).

Известно, что при энергии кванта света  $h\nu$  вблизи значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  (когда коэффициент экстинкции  $k \ll 1$ ) показатель преломления определяется ближним порядком решетки полупроводника и для кристаллического и аморфного кремния примерно одинаков [121]. В слоях nano-Si вблизи  $h\nu \sim 1$  эВ ( $k \ll 1$ ) показатель преломления меньше, чем у аморфного кремния. Мы объясняем этот факт наличием пустот между наночастицами кремния в слое.

По спектрам отражения и пропускания слоя nano-Si был также рассчитан спектр коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ . В области 1.5–3.5 эВ спектр коэффициента поглощения спрямляется в координатах  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} - h\nu$  (рисунок 3.4). Такой вид края поглощения характерен для аморфных полупроводников, причем отсечка по оси абсцисс дает ширину оптической щели аморфного полупроводника [122]. Для слоя аморфных наночастиц кремния nano-Si определенная таким образом ширина оптической щели оказалась равной 1.3 эВ.

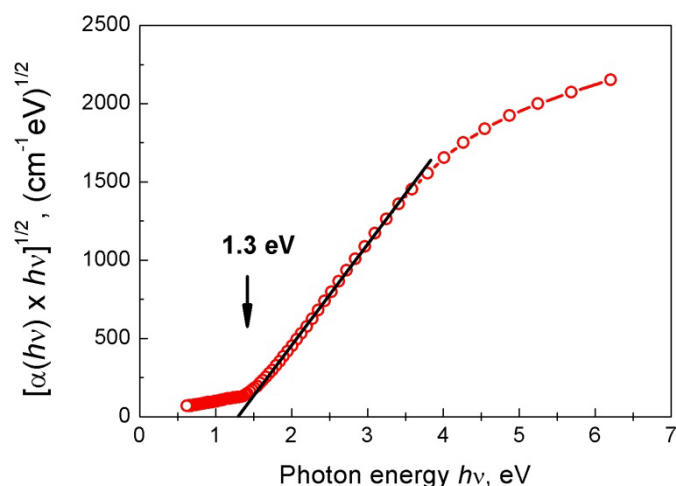


Рисунок 3.4 – Край поглощения слоя нано-Si в координатах  $[\alpha(h\nu) \cdot h\nu]^{1/2} - h\nu$ .

Слои плотноупакованных аморфных наночастиц кремния нано-Si, полученных методом ЛЭД, обладают слабой ФЛ. При возбуждении непрерывным лазером на длине волны  $\lambda = 404$  нм спектр ФЛ таких слоев представляет собой довольно широкую полосу с максимумом на длине волны  $\lambda \sim 600$  нм (2.1 эВ) и шириной на полувысоте  $\sim 180$  нм (рисунок 3.5). Время спада этой полосы составляет менее 100 нс.

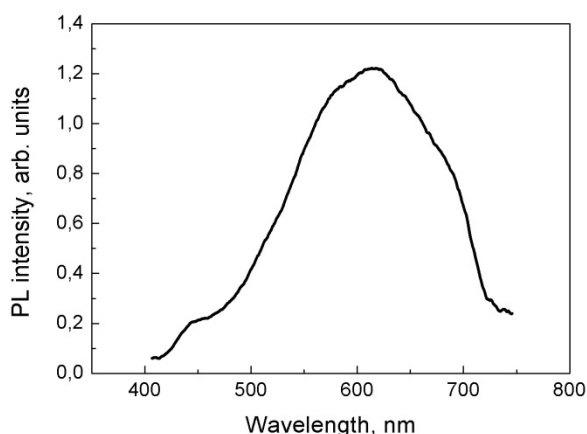


Рисунок 3.5 – Спектр ФЛ слоя нано-Si толщиной 300 нм, полученного методом ЛЭД на кварцевой подложке. Возбуждение непрерывным лазером с длиной волны  $\lambda = 404$  нм.

Следуя расчетам ширины оптической щели, сделанным для аморфных наночастиц в работе [44], мы можем предположить, что положение пика ФЛ соответствует эмиссии света из наночастиц аморфного кремния размерами около  $\sim 2$  нм. Это значение соответствует среднему размеру НЧ в слое нано-Si по данным АСМ и СТМ (см. выше). Сдвиг максимума ФЛ в коротковолновую область по сравнению с ФЛ монокристаллического кремния ( $E_g = 1.12$  эВ) может быть объяснен увеличением ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерного эффекта. Наночастицы кремния представляют собой квазинульмерные объекты. Трехмерное ограничение

движения носителей заряда приводит к квантованию их энергии (квантово-размерный эффект). При рассмотрении ансамбля наночастиц (слоя nano-Si), характеризующегося дисперсией наночастиц по размерам, можно говорить об эффективной ширине запрещенной зоны nano-Si. Она оказывается больше ширины запрещенной зоны объемного кремния на энергию размерного квантования, которая определяется средним размером наночастиц.

Незначительная интенсивность ФЛ и относительно высокая проводимость слоев, по нашему мнению, свидетельствуют о недостаточной локализации носителей в Si наночастицах. Действительно, кремниевые наночастицы в слое nano-Si находятся в плотном контакте друг с другом. Это обеспечивает возможность туннелирования и увеличивает вероятность ухода возбужденных носителей заряда из наночастицы, а значит, уменьшает вероятность их излучательной рекомбинации. Кроме того, Si наночастицы в таком слое не имеют ни водородной, ни кислородной поверхностной пассивации, на что указывает отсутствие соответствующих линий в спектре ИК-поглощения. Присутствие на поверхности наночастиц большого количества центров безызлучательной рекомбинации уменьшает эффективность ФЛ.

### 3.2.2 Влияние высокотемпературных отжигов в кислороде на оптические свойства плотноупакованных слоев наночастиц кремния

С целью увеличить интенсивность ФЛ слоев плотноупакованных Si наночастиц, полученных методом ЛЭД, было предложено ввести в слои кислород. При этом предполагалось, что введение кислорода будет иметь два эффекта: с одной стороны, кислород пассивирует поверхность Si НЧ и уменьшает количество центров безызлучательной рекомбинации, с другой стороны, оксид  $\text{SiO}_x$  на поверхности Si НЧ представляет собой потенциальный барьер для носителей заряда в НЧ – таким образом, появление  $\text{SiO}_x$  барьеров приведет к пространственной локализации электрон-дырочных пар в НЧ и к увеличению вероятности их излучательной рекомбинации.

В главе 2 (§ 2.1) были описаны два метода, использованные для введения кислорода в слои nano-Si. Первый заключается в отжиге слоев nano-Si в атмосфере кислорода при 1000–1100 °С. Второй состоит в том, что лазерное электродиспергирование проводилось при давлении кислорода от 5 до 50 мПа. Часть

образцов, полученных вторым способом, также подвергалась отжигу до 1000–1100 °С, но в атмосфере аргона. Ниже мы последовательно рассмотрим результаты, которые дает каждый метод.

1. Спектр ИК-пропускания отожженного до 1000 °С слоя (рисунок 3.6, кривая 1) демонстрирует сильное поглощение на частоте 1075 см<sup>-1</sup>, соответствующей частоте колебаний Si–O–Si связей в кристаллическом оксидированном кремнии. Это указывает на появление связанного кислорода, т.е. оксида кремния SiO<sub>x</sub>, в слое nano-Si, а также на кристаллизацию кремния после отжига.

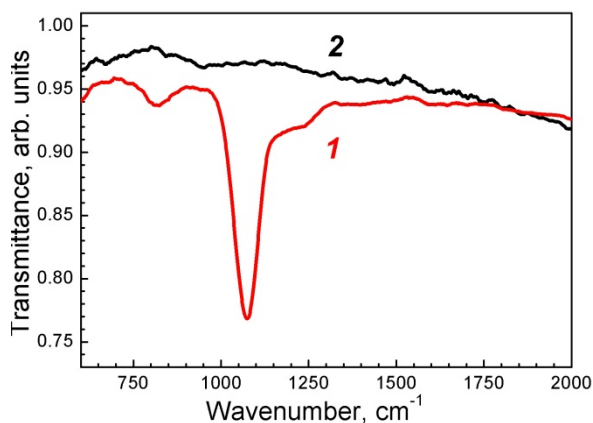


Рисунок 3.6 – Спектр ИК-пропускания слоя nano-Si после отжига до 1000 °С (1), а также спектр исходного слоя nano-Si (до отжига, 2).

Спектроскопия КРС также показывает, что уже после однократного отжига до 1000 °С в слоях nano-Si появляется кристаллическая фаза. Об этом свидетельствует появление в спектре КРС узкого пика в области 518–520 см<sup>-1</sup> на фоне широких полос, характерных для аморфного кремния (рисунок 3.7, кривая 1). Этот пик соответствует трижды вырожденному оптическому колебанию симметрии F<sub>2g</sub>, разрешенному в спектре первого порядка кристаллического кремния. В то же время положение максимума линии кремния сдвинуто в низкочастотную сторону по отношению к ее положению в спектре объемного кристаллического кремния (520.7 см<sup>-1</sup>), а контур линии уширен. Авторами работы [123] было показано, что в спектрах КРС кристаллов кремния размерами менее 30 нм наблюдается сдвиг в низкочастотную область и асимметричное уширение линии F<sub>2g</sub>. Таким образом, узкий пик при 518–520 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС отожженных образцов свидетельствует о том, что в результате высокотемпературного отжига в слое nano-Si образуются Si нанокристаллы.

Итак, совместный анализ спектров КРС и ИК-пропускания позволяет утверждать, что в отожженных слоях nano-Si присутствуют и аморфные, и кристаллические наночастицы.

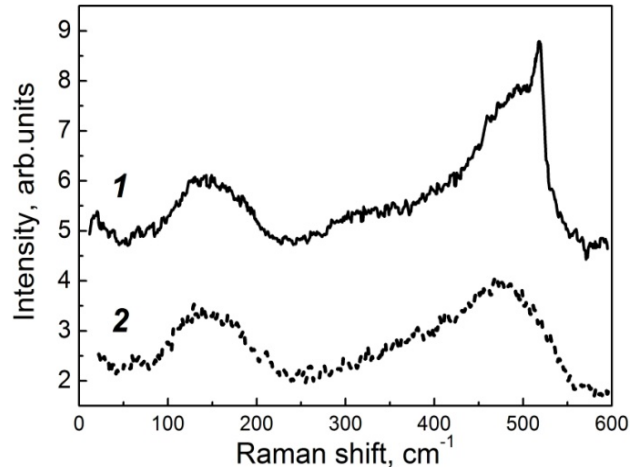


Рисунок 3.7 – Спектр КРС слоя nano-Si после отжига в кислороде до 1000 °С (1) и типичный спектр КРС аморфного кремния (2).

Измерения спектров оптической плотности (рисунок 3.8) показали, что в результате отжигов в кислороде слой nano-Si просветляется. Это свидетельствует об окислении кремния в слое и образовании оптически более прозрачного оксида кремния.

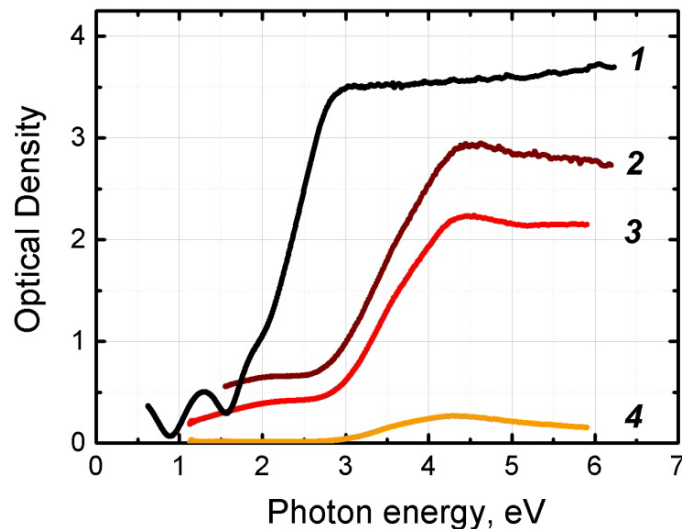


Рисунок 3.8 – Оптическая плотность слоя nano-Si: до отжига (1), после одного (2), двух (3) и четырех (4) отжигов в кислороде до 1000 °С (толщина исходного слоя ~ 300 нм).

Главным результатом отжигов слоев nano-Si в кислороде является увеличение интенсивности их ФЛ. Интенсивности ФЛ возрастает после каждого следующего отжига и после четвертого отжига в 20 раз превышает интенсивность ФЛ неотожженного слоя (рисунок 3.9). В спектрах ФЛ отоженных слоев наблюдаются две полосы с положениями максимумов на длинах волн ~ 480 и ~ 600 нм. Времена спада обеих полос меньше 100 нс. Положение второго максимума практически совпадает с положением полосы ФЛ неотожженного слоя. Это позволяет утверждать, что длинноволновая полоса в спектрах



отожженных слоев, как и в случае неотожженного слоя, обусловлена излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар в *a*-Si НЧ. Увеличение интенсивности этой полосы в результате отжига в кислороде может быть объяснено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации за счет пассивации поверхности НЧ кислородом, а также улучшением пространственной локализации электрон-дырочных пар в НЧ благодаря появлению оксидных барьеров между НЧ в плотноупакованном слое.

Появление в спектрах ФЛ отоженных слоев *nanop*-Si коротковолновой полосы может быть обусловлено двумя причинами. Во-первых, эта полоса может быть связана с излучательной рекомбинацией носителей через уровни на границе Si/SiO<sub>x</sub>. Подобная коротковолновая полоса ФЛ в области 400–500 нм с наносекундным временем спада обычно присутствует в спектрах ФЛ пористого кремния (т.н. «быстрая» полоса ФЛ) [9], а также в спектрах ФЛ нанокристаллов кремния в матрице оксида кремния (см. § 3.3). Природа этой полосы до конца не ясна, однако обычно ее связывают с поверхностными состояниями на границе нанокристалл–оксид кремния [9,34].

Во-вторых, возникновение коротковолновой полосы ФЛ после отжига может быть обусловлено появлением в слое Si нанокристаллов. В §§ 1.2–1.3 главы 1 было продемонстрировано, что спектр ФЛ Si нанокристаллов сдвинут в коротковолновую область по отношению к спектру ФЛ аморфных Si НЧ тех же размеров [43,44]. Расчет для Si нанокристаллов размером ~ 2 нм дает значение ширины оптической щели около 2.7 эВ (см. рисунок 1.13 б) [44], что практически совпадает с положением коротковолнового пика в спектрах ФЛ отоженных слоев (480 нм). Это позволяет предположить, что данный пик обусловлен излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар в Si нанокристаллах, образовавшихся при кристаллизации некоторой части аморфных наночастиц после отжига.

Стоит отметить, что после каждого следующего отжига положение максимума длинноволновой полосы сдвигалось дальше в длинноволновую область. Если считать, что спектральное положение этой полосы определяется расстоянием между уровнями размерного квантования электрона и дырки в *a*-Si НЧ, то логично было бы ожидать коротковолновый сдвиг в соответствие с уменьшением размеров НЧ при окислении их поверхности. Однако в ряде теоретических работ [59,124,125] были сделаны расчеты для Si НЧ с разной поверхностной пассивацией и было показано, что образование Si–O–Si и Si=O связей на поверхности НЧ приводит к изменению плотности состояний и уменьшению оптической щели. Длинноволновый сдвиг спектров ФЛ Si НЧ в результате окисления наблюдался экспериментально в работах [59,126,127]. Таким образом, в нашем

случае длинноволновый сдвиг полосы ФЛ после отжига в кислороде также может быть обусловлен изменением пассивации поверхности Si НЧ.

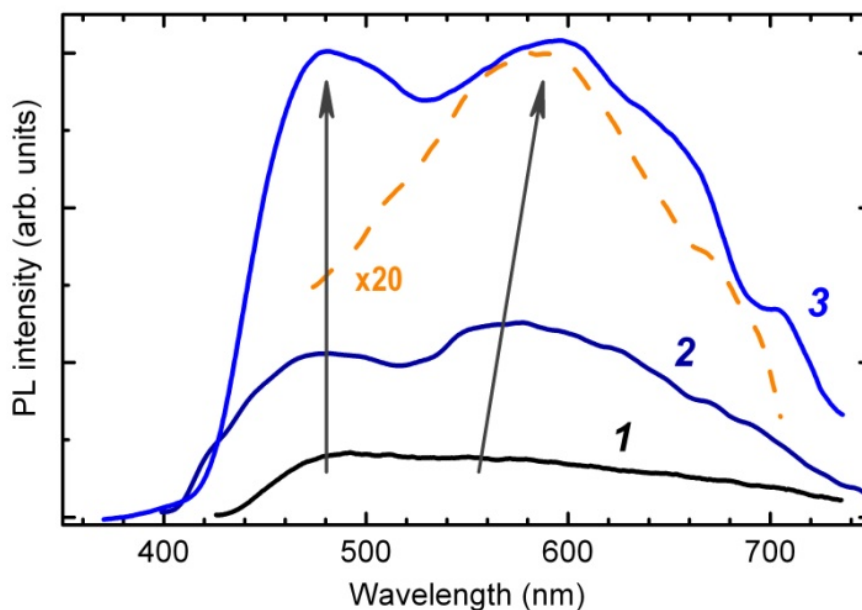


Рисунок 3.9 – Спектры ФЛ слоев nano-Si после одного (1), двух (2) и четырех (3) последовательных отжига в кислороде до 1000 °С. Пунктиром показан спектр ФЛ неотожженного слоя nano-Si, умноженный на 20.

Положение максимума коротковолновой полосы практически не менялось при отжигах. Стоит, однако, отметить, что форма этой полосы со стороны коротких длин волн обусловлена скорее краем пропускания используемого в данных измерениях светофильтра. Это вносит некоторую погрешность в определение положения максимума коротковолновой полосы.

Итак, в результате высокотемпературного отжига слоев nano-Si в кислороде происходит изменение состава слоя, а также его оптических свойств. На основании полученных результатов была предложена следующая модель процессов, происходящих во время отжига. В процессе нагрева кислород проникает в слой nano-Si слой в основном по пустотам между наночастицами и окисляет их поверхность. После достижения  $T \approx 1000$  °С нагрев выключается. В результате нагрева и охлаждения происходит кристаллизация некоторой части аморфных наночастиц, при этом оксидная оболочка, образовавшаяся на поверхности наночастиц, препятствуя их коагуляции и образованию поликристаллического кремния. Таким образом, мы считаем, что после отжига в кислороде слой nano-Si представляет собой ансамбль плотноупакованных аморфных и кристаллических наночастиц кремния размерами около 2 нм, разделенных оксидными барьерами (рисунок 3.10).

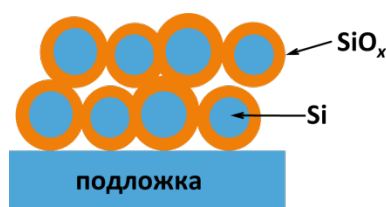


Рисунок 3.10 – Схематичное изображение структуры слоя nano-Si после высокотемпературного отжига в кислороде.

2. Обратимся теперь к слоям nano-Si:O, полученным модифицированным методом ЛЭД — при давлении кислорода в камере от 5 до 50 мПа. Идея метода заключалась в том, что атомы кислорода должны взаимодействовать с поверхностью наночастиц кремния непосредственно в процессе нанесения наночастиц на подложку таким образом, что пассивация поверхности НЧ кислородом происходит непосредственно в процессе изготовления слоев.

Результаты СТМ подтверждают, что, как и в случае диспергирования в вакууме, полученные слои состоят из наночастиц размером  $\sim 2$  нм. Наблюдается нелинейная зависимость удельного сопротивления полученных слоев от давления кислорода, при котором они изготавливались: при увеличении давления кислорода от 5 до 50 мПа удельное сопротивление возрастало на два порядка. Увеличение удельного сопротивления свидетельствует об образовании оксида кремния – более высокоомного материала, чем аморфный Si. Об увеличении концентрации кислорода в слоях при увеличении давления кислорода в процессе напыления свидетельствуют также спектры пропускания слоев в ИК-области (рисунок 3.11).

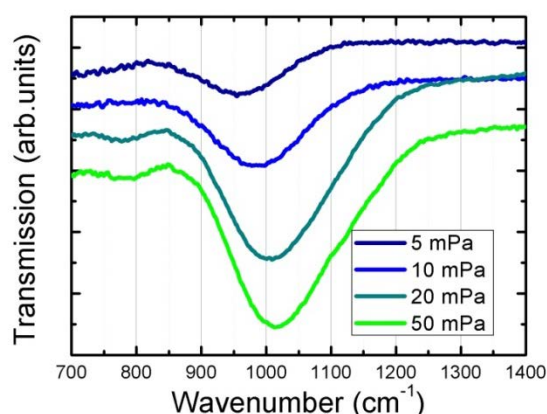


Рисунок 3.11 – Спектры ИК-пропускания, измеренные в области поглощения связей Si–O–Si для слоев nano-Si:O, изготовленных методом ЛЭД при разном давлении кислорода в камере.

Известно, что полоса поглощения в области  $980\text{ см}^{-1}$  обусловлена асимметричными валентными колебаниями атомов в группе Si–O–Si [128]. По рисунку 3.11 видно, что с

увеличением давления кислорода от 5 до 50 мПа минимум пропускания в этой области смещается от 950 до 1015 см<sup>-1</sup> и увеличивается площадь пика поглощения. Оба эти факта свидетельствует о росте концентрации связанного кислорода в слое [129,130].

Спектры пропускания и отражения слоев nano-Si:O также меняются в зависимости от давления кислорода, при котором они изготовлены (рисунок 3.12 а, б). На приведенных рисунках видно, что при введении кислорода коэффициент отражения уменьшается, а прозрачность увеличивается (притом, что толщина слоев несколько увеличивается). Эти факты естественно связать с появлением оксида кремния и, соответственно, с уменьшением оптической плотности слоев.

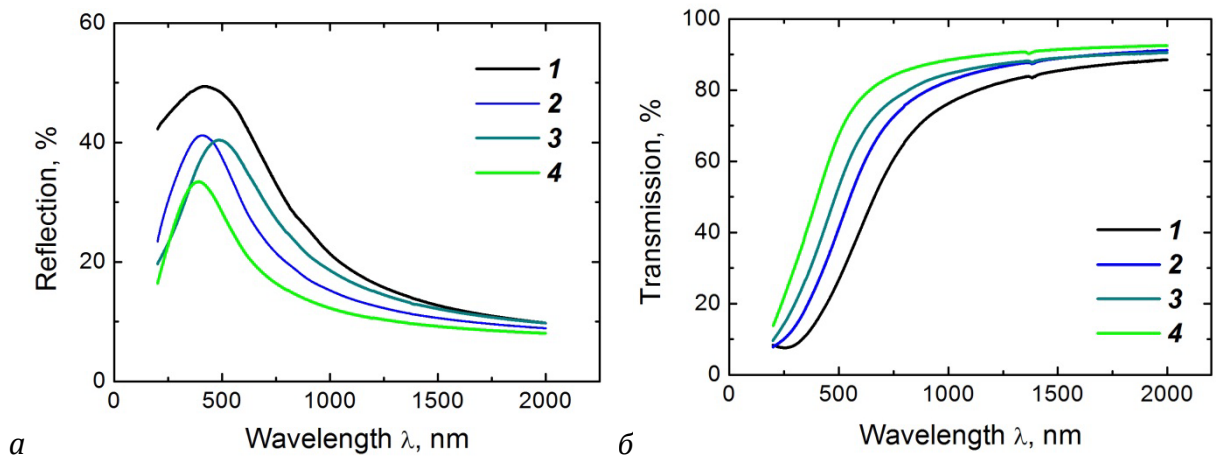


Рисунок 3.12 – Спектры оптического отражения (а) и пропускания (б) слоев nano-Si:O, полученных при следующих давлениях кислорода, мПа: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40. Подложка – плавленый кварц. Толщина слоев, нм: 1 – 20; 2 – 33; 3, 4 – 40.

Слои nano-Si:O обладают ФЛ в видимом диапазоне спектра. В спектрах ФЛ слоев nano-Si:O можно выделить два пика. При возбуждении импульсным лазером на длине волны  $\lambda = 337$  нм и измерении в момент прихода лазерного импульса в спектре ФЛ доминирует коротковолновый пик в области длин волн 400–500 нм (рисунок 3.13 а). Время спада ФЛ, как и в случае слоя nano-Si, составляет менее 100 нс. Короткоживущая полоса ФЛ в этой области спектра уже обсуждалась выше и обычно приписывается излучательной рекомбинации носителей заряда через состояния в оксиде кремния или на границе Si/SiO<sub>x</sub> [9,34]. Кроме того, в спектре присутствует длинноволновый «хвост», простирающийся в область длин волн  $\lambda > 600$  нм. При возбуждении стационарной ФЛ лазером с длиной волны  $\lambda = 404$  нм или  $\lambda = 488$  нм коротковолновая ФЛ исчезает, а в спектре наблюдается более длинноволновый пик, положение которого (~600 нм) практически совпадает с положением максимума ФЛ слоев nano-Si, полученных стандартным методом ЛЭД в вакууме (см. рисунок 3.5). Это позволяет утверждать, что

данный пик в спектре ФЛ слоя  $\text{nanop-Si:O}$  обусловлен излучательной рекомбинацией носителей заряда в аморфных Si НЧ.

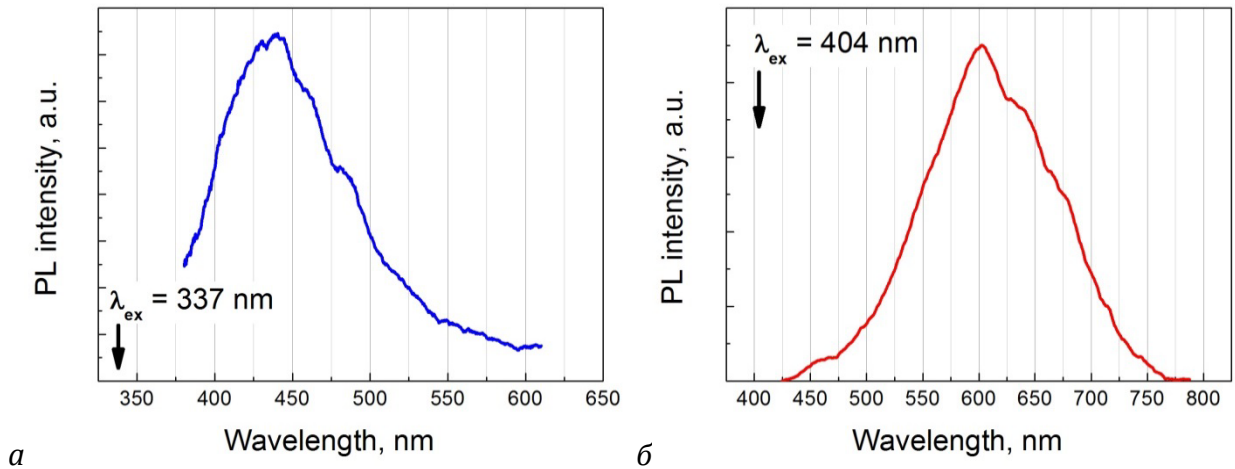


Рисунок 3.13 – Спектры ФЛ слоя  $\text{nanop-Si:O}$ , полученного на кремниевой подложке методом ЛЭД при давлении кислорода 50 мПа. Толщина слоя  $\text{nanop-Si:O}$  составляет  $\sim 250$  нм. Возбуждение ФЛ производилось в импульсном режиме на длине волны  $\lambda = 337$  нм (а) и в непрерывном режиме на длине волны  $\lambda = 404$  нм (б).

С целью увеличить интенсивность ФЛ слоев  $\text{nanop-Si:O}$  были проведены последовательные отжиги слоев  $\text{nanop-Si:O}$  в атмосфере аргона при 1000 и 1100 °С. После первого же отжига до 1000 °С в атмосфере Ar слоя  $\text{nanop-Si:O}$ , полученного при давлении кислорода в камере 50 мПа, спектры ИК-пропускания слоя меняются (рисунок 3.14): положение минимума в области поглощения Si–O–Si связей смещается в коротковолновую область ( $1085 \text{ см}^{-1}$ ) и появляется коротковолновое плечо. При дальнейших отжигах пик поглощения углубляется, не смещаясь. Сужение пика поглощения свидетельствует об уменьшении степени разупорядочения Si–O–Si связей [129], т. е., например, о структурировании оксидного слоя  $\text{SiO}_x$  на поверхности Si НЧ или о появлении кристаллической фазы кремния (кристаллизации Si НЧ).

После каждого следующего отжига интенсивность ФЛ в целом возрастает, однако неоднородно по спектру (рисунок 3.15). Отжиг при 1000 °С в течение 1 часа практически не влияет на форму спектра ФЛ (рисунок 3.15 а и б, кривые 1 и 2). После второго отжига (до 1100 °С) в спектре ФЛ, возбуждаемой импульсным лазером на  $\lambda = 337$  нм, появляется дополнительный коротковолновый максимум при 490–500 нм (рисунок 3.15 а, кривая 3). После отжига при 1100 °С в течение 30 мин происходит резкий рост интенсивности ФЛ при возбуждении импульсным лазером на  $\lambda = 337$  нм (там же, кривая 4). При этом в спектре, полученном при возбуждении в стационарном режиме на  $\lambda = 404$  нм, также наблюдается рост интенсивности ФЛ в коротковолновой части и, кроме того, рост в

длинноволновой части спектра (рисунок 3.15 б, кривая 4). При измерении ФЛ образца после третьего отжига с помощью Ge фотодетектора в ИК-области была обнаружена полоса в области 700–1000 нм.

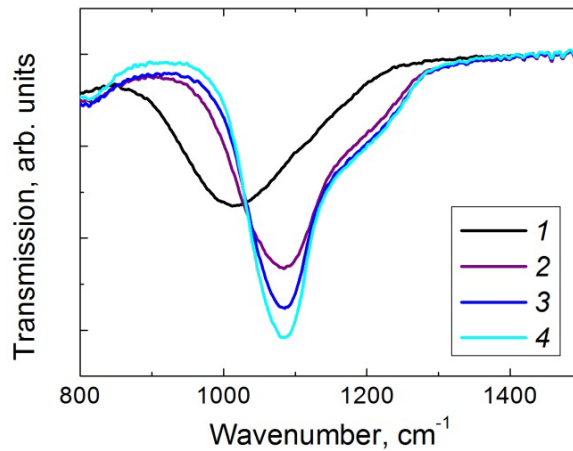


Рисунок 3.14 – Спектры ИК-пропускания в области поглощения связей Si–O–Si слоев  $\text{nanop-Si:O}$ , изготовленных методом ЛЭД при давлении кислорода в камере 50 мПа: до отжига (1); после первого (1000 °С, 1 час) (2), второго (до 1100 °С) (3) и третьего (1100 °С, 30 мин) (4) отжига в аргоне. Толщина слоя  $\text{nanop-Si:O}$  составляет ~ 250 нм.

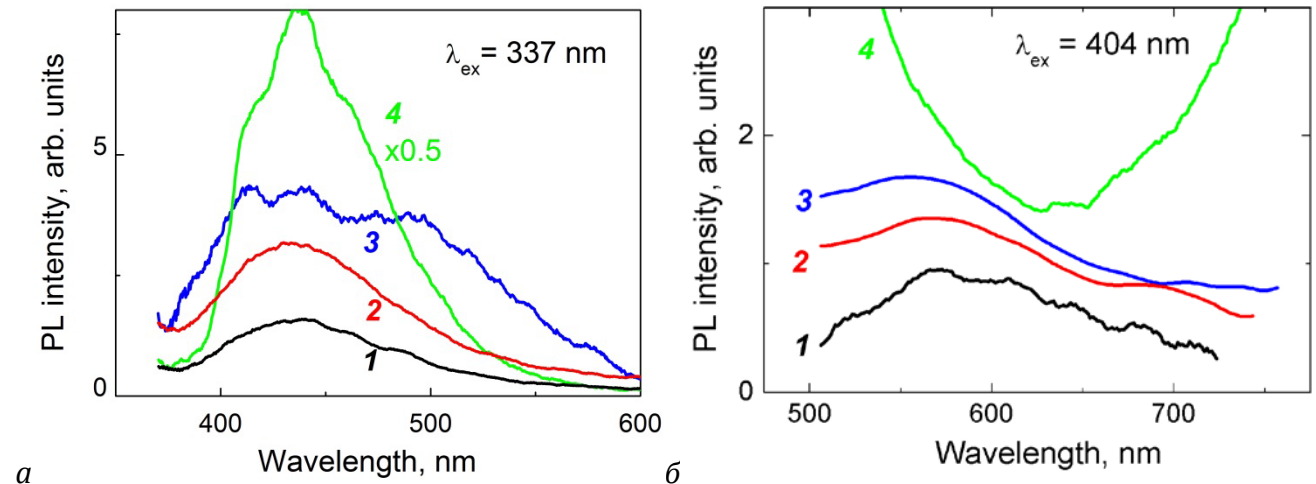


Рисунок 3.15 – Спектры ФЛ слоя  $\text{nanop-Si:O}$ , полученного на кремниевой подложке методом ЛЭД при давлении кислорода 50 мПа, до и после отжига в аргоне: 1 – до отжига, 2 – после первого отжига (1000 °С, 1 час), 3 – после второго отжига (до 1100 °С), 4 – после третьего отжига (1100 °С, 30 мин). Толщина слоя  $\text{nanop-Si:O}$  составляет ~ 250 нм. Спектры ФЛ при возбуждении импульсным лазером на  $\lambda = 337$  нм в полулогарифмическом масштабе (а), при возбуждении непрерывным лазером на  $\lambda = 404$  нм (б).

Возрастание интенсивности ФЛ слоев  $\text{nanop-Si:O}$  в результате отжига в аргоне может объясняться структурированием оксидного слоя  $\text{SiO}_x$  на поверхности Si НЧ, что приводит к уменьшению количества дефектов, являющихся центрами безызлучательной

рекомбинации. Длинноволновая полоса ФЛ, появляющаяся после третьего отжига, может быть обусловлена излучательной рекомбинацией электронно-дырочных пар в Si частицах больших размеров, образовавшихся в результате коагуляции наночастиц.

### 3.3 Структурные и оптические свойства слоев аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния

В главе 1 описан модифицированный метод магнетронного распыления – магнетронное распыление Si мишени в рабочей смеси аргона и силана с добавлением кислорода, позволяющий получать слои, состав и структура которых определяются концентрацией кислорода ( $C_{O_2}$ ) в рабочем газе.

Фурье спектроскопия ИК-поглощения позволяет достаточно хорошо определить состав изготавливаемых слоев. На рисунке 3.16 представлены спектры ИК-пропускания слоев, полученных при четырех разных концентрациях кислорода на входе в рабочий объем магнетрона. Спектр пропускания слоя, полученного при минимальной концентрации кислорода ( $C_{O_2} \sim 0.15$  мол. %), характерен для аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H [131]: полосы поглощения в области  $600 - 650 \text{ см}^{-1}$  и  $2000 - 2100 \text{ см}^{-1}$  (не показана) обусловлены связями Si–H. Спектры слоев, полученных при больших давлениях кислорода, имеют дополнительные полосы поглощения: полоса поглощения в области  $980 \text{ см}^{-1}$  обусловлена асимметричными валентными колебаниями атомов в группе Si–O–Si [128], а в области  $400\text{--}450 \text{ см}^{-1}$  — деформационными колебаниями той же группы [132]. Отметим также, что во всем диапазоне изменения концентрации кислорода мы не наблюдали полосу гидроксильных групп O–H в области  $3000\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ , которые принято считать эффективными центрами безызлучательной рекомбинации.

При увеличении концентрации кислорода поглощение, обусловленное Si–H связями (полоса  $600\text{--}650 \text{ см}^{-1}$ ) уменьшается, а поглощение валентными и деформационными колебаниями Si–O–Si — увеличивается. При этом положение минимума ( $W_{\min}$ ) полосы валентных колебаний смещается от  $980$  до  $1070 \text{ см}^{-1}$ , а полоса деформационных колебаний сужается. Первое характерно для аморфного субоксида кремния  $\text{SiO}_x$  при увеличении параметра  $x$  ( $1 < x < 2$ ), а второе может свидетельствовать об упорядочении  $\text{SiO}_x$ .



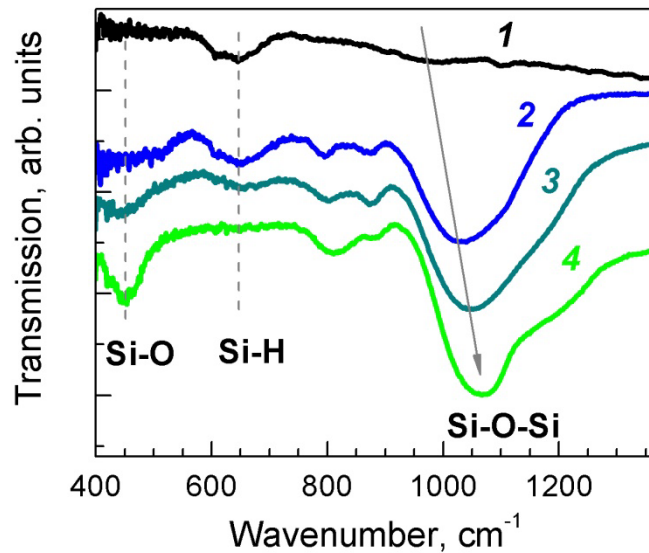


Рисунок 3.16 – Спектры ИК-пропускания слоев, выращенных при  $\text{CO}_2$ , мол. %: 1 – 0.15, 2 – 17, 3 – 23, 4 – 25.

Таким образом, за счет увеличения концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона можно получать слои различного состава: от аморфного гидрогенизированного кремния  $\text{a-Si:H}$  до аморфного субоксида кремния  $\text{a-SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Мы оценили величину параметра  $x$  ( $1 < x < 2$ ) по положению минимума ИК пропускания, обусловленного асимметричными валентными колебаниями  $\text{Si-O-Si}$  связей, по следующей интерполяционной формуле [130]:

$$x = 1 + a \cdot (W_{\min} - 980) + b \cdot (W_{\min} - 980)^2 - c \cdot (W_{\min} - 980)^3, \quad (3.1)$$

где  $a = 2.1 \times 10^{-3}$ ,  $b = 1.05 \times 10^{-4}$ ,  $c = 2.85 \times 10^{-7}$ , а  $W_{\min}$  – положение минимума в обратных сантиметрах. Расчетная зависимость для параметра  $x$  приведена на рисунке 3.17 (сплошная линия, правая шкала). На этом же рисунке приведены экспериментальные данные по концентрации связанного кислорода ( $\text{Si-O-Si}$ ) для нескольких образцов (точки).

Для определения концентрации кислорода в кремнии использовалась методика, основанная на вычислении площади полосы примесного ИК-поглощения в области  $\sim 1070 \text{ см}^{-1}$ . Концентрация кислорода  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  ( $\text{см}^{-3}$ ) связана с площадью этой полосы  $A$  следующим численным соотношением [133]:

$$N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} = 4.25 \times 10^{15} \times A. \quad (3.2)$$

Из рисунка 3.17 видно, что при одном и том же значении волнового числа, соответствующего минимуму полосы ИК пропускания ( $W_{\min}$ ) содержание кислорода в исследуемых слоях меньше, чем в субоксиде кремния  $\text{a-SiO}_x$ . Этот факт свидетельствует о том, что слои представляют собой матрицу  $\text{a-SiO}_x$  содержащую избыточный кремний.



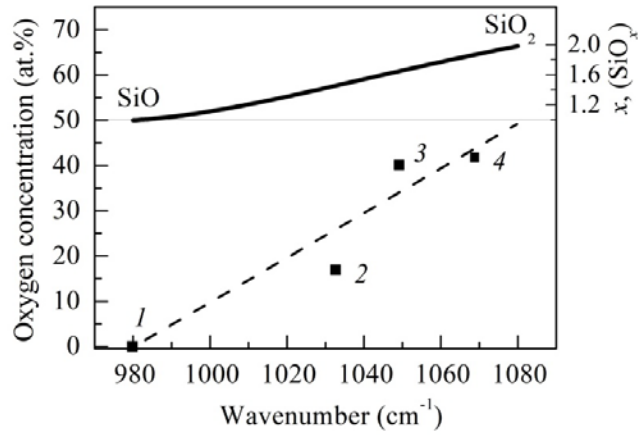


Рисунок 3.17 – Сплошная линия – связь между положением минимума ИК-пропускания  $W_{\min}$ , параметром  $x$  субоксида кремния  $\alpha\text{-SiO}_x$  при  $1 < x < 2$  (правая ось) и концентрацией кислорода в ат. % (левая ось). Точки – концентрация кислорода, полученная из обработки спектров ИК-пропускания слоев, выращенных при  $\text{C}_{\text{O}_2}$ , мол. %: 1 – 0.15, 2 – 17, 3 – 23, 4 – 25.

По величине  $W_{\min}$  для данного образца с помощью формулы (3.1) (сплошная линия на рисунке 3.17) определялся параметр  $x$  и атомные концентрации кислорода и кремния в субоксиде  $\alpha\text{-SiO}_x$ . Полагая, что состав матрицы  $\alpha\text{-SiO}_x$  (для данного значения волнового числа  $W_{\min}$ ) соответствует составу «чистого» субоксида кремния, определенному по формуле (3.1), и используя полученное по формуле (3.2) значение концентрации кислорода, связанного с кремнием,  $N_{\text{O}}^{\text{Si-O}}$  (в ат. %), можно оценить концентрацию избыточного кремния:

$$\Delta N_{\text{Si}} = \left( 1 - N_{\text{O}}^{\text{Si-O}} \cdot \frac{1+x}{x} \right) \cdot 100\% \quad (3.3)$$

Например для образца, полученного при  $\text{C}_{\text{O}_2} = 25$  мол. %,  $x = 1.82$ , а концентрация избыточного кремния в матрице  $\text{SiO}_{1.82}$  составляет примерно 30 ат. %. Принимая во внимание, что плотности  $\alpha\text{-Si}$ ,  $\alpha\text{-SiO}$ , и  $\alpha\text{-SiO}_2$  примерно одинаковы, величина 30 ат. % соответствует объемной доле избыточного кремния примерно 0.18. При увеличении количества кислорода в слое доля избыточного кремния уменьшается.

Наличие избыточного кремния в исследуемых слоях подтвердила просвечивающая электронная микроскопии (ПЭМ). На рисунке 3.18 приведены полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изображения слоя  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , изготовленного при концентрации кислорода в газовой смеси 23 мол.%. Более темные области соответствуют Si наночастицам, размеры которых составляют около 2 нм. Поскольку осаждение слоев происходило при низких температурах подложки (менее

300 °C) и дальнейшему высокотемпературному отжигу слои не подвергались, закономерно ожидать, что наночастицы кремния имеют аморфную структуру.

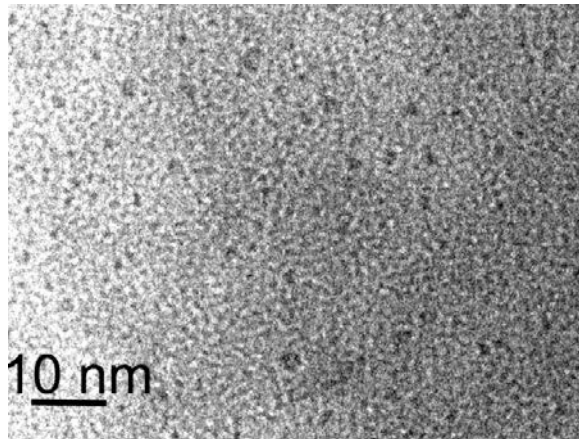


Рисунок 3.18 – ПЭМ изображения слоя  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , полученного при концентрации кислорода в газовой смеси 23 мол.%.

На рисунке 3.19 приведены спектры коэффициентов поглощения исследуемых слоев, полученных при разных  $C_{\text{O}_2}$ . Спектр поглощения слоя, полученного при концентрациях кислорода менее 0.15 мол.%, имеет спрямляющийся в координатах  $(\alpha \cdot hv)^{0.5} - hv$  участок с последующим выходом на насыщение. При этом отсечка на оси ординат в этих координатах дает значение оптической ширины запрещенной зоны, равное 1.6 эВ. Это близко к известным значениям  $E_g$  для аморфного гидрогенизированного кремния a-Si:H [134,135]. С увеличением  $C_{\text{O}_2}$  оптическая плотность получаемых слоев уменьшается и при  $C_{\text{O}_2} > 20\%$  не превышает 0.1 при толщине слоя  $\sim 1$  мкм. Просветление слоев при увеличении  $C_{\text{O}_2}$  согласуется с полученными выше данными об образовании аморфной матрицы  $\text{SiO}_x$ . Рост коэффициента поглощения таких слоев при  $hv \geq 2$  эВ обусловлен поглощением света в Si НЧ, образовавшихся в матрице  $\text{SiO}_x$ .

Слои  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , полученные при промежуточных концентрациях кислорода ( $\sim 12\text{--}25$  мол.%), проявляют довольно интенсивную ФЛ при комнатной температуре. На рисунке 3.20 приведены спектры стационарной ФЛ. Стоит отметить, что слои, полученные как при низкой ( $C_{\text{O}_2} \leq 12$  мол.%), так и при высокой ( $C_{\text{O}_2} \geq 29$  мол.%) концентрациях кислорода проявляют на несколько порядков более слабую ФЛ и только в коротковолновой области спектра.

Как можно видеть из рисунка 3.20, в спектральном диапазоне 400–450 нм присутствует полоса ФЛ, положение которой не зависит от концентрации кислорода в образцах. Эта полоса обычно объясняется излучательной рекомбинацией на границе раздела наночастица кремния – оксид кремния [9,34], и далее рассматриваться не будет.

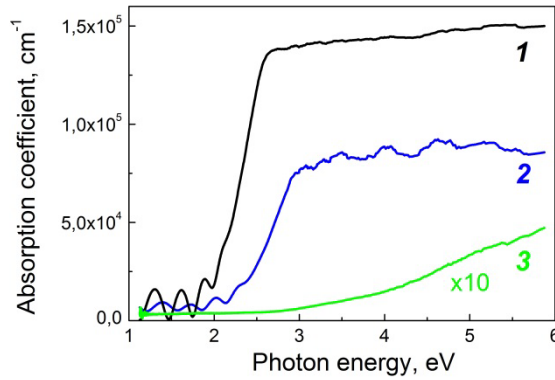


Рисунок 3.19 – Спектры коэффициента поглощения слоев, полученных модифицированным магнетронным распылением при разных концентрациях кислорода  $\text{CO}_2$ , мол. %: 1 – 0.15, 2 – 12, 3 – 22.

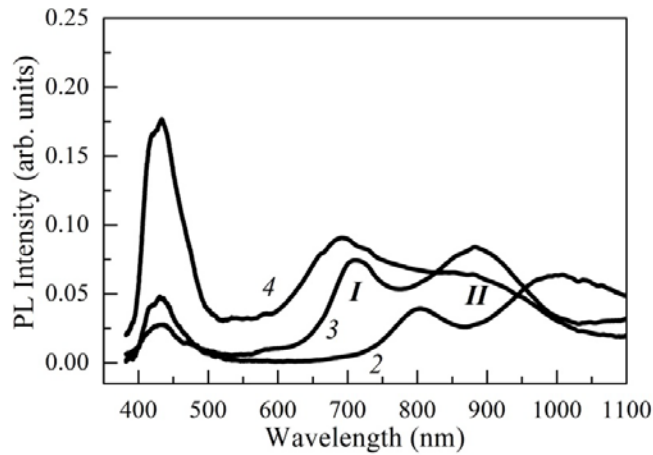


Рисунок 3.20 – Спектры ФЛ слоев, выращенных при концентрации кислорода в рабочем объеме магнетрона, мол. %: 2 – 17, 3 – 23, 4 – 25.

В области 600–1100 нм спектры имеют две полосы ФЛ, положения максимумов которых зависят от концентрации кислорода в слое. ФЛ слоев  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$  в видимой области спектра мы связываем с излучательной рекомбинацией в аморфных Si НЧ, распределенных в матрице аморфного субоксида кремния. Наличие двух максимумов может быть следствием интерференции света в слое. С увеличением концентрации кислорода обе полосы ФЛ смещаются в коротковолновую область. Это можно связать с усилением квантово-размерного эффекта вследствие уменьшения размеров НЧ. Действительно, увеличение количества кислорода в магнетронной камере в процессе изготовления слоя должно приводить к более сильному окислению поверхности образующихся Si НЧ и, следовательно, к уменьшению их размеров.

### 3.4 Выводы к Главе 3

1. Исследованы оптические свойства слоев  $\text{np-Si}$ , полученных методом ЛЭД. Спектр ФЛ слоя  $\text{np-Si}$  представляет собой полосу с максимумом на длине волны  $\sim 600$  нм (2.1 эВ), полушириной  $\sim 180$  нм и временем спада менее 100 нс. Незначительная интенсивность ФЛ свидетельствует о недостаточной пассивации поверхности НЧ.
2. Предложены и реализованы два метода введения кислорода в слои  $\text{np-Si}$ , оба метода включают в себя стадию высокотемпературного отжига. Показано, что в обоих случаях кислород проникает в слой  $\text{np-Si}$ , при этом структура слоя сохраняется. Получено общее возрастание интенсивности ФЛ после каждого следующего отжига, сопровождающееся изменением формы спектра. Увеличение интенсивности ФЛ обусловлено уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации за счет пассивации поверхности Si НЧ кислородом. В результате отжигов происходит кристаллизация некоторой части аморфных Si НЧ, что приводит к образованию в слое кремниевых нанокристаллов.
3. Исследованы оптические свойства слоев, полученных методом магнетронного распыления Si мишени в рабочей смеси аргона и силана с добавлением кислорода в разных концентрациях. Показано, что при концентрациях кислорода более 12 мол.% осажденные слои представляют собой наночастицы аморфного кремния в матрице аморфного субоксида кремния,  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , а в отсутствие кислорода (при концентрации кислорода менее 0.15 мол.%) — аморфный гидрогенизированный кремний a-Si:H.
4. Рассчитан состав  $\text{SiO}_x$  матрицы и определена объемная доля избыточного кремния в слое  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$  путем обработка спектров ИК-пропускания в области полосы поглощения, обусловленной асимметричными валентными колебаниями Si–O–Si связей.
5. Слои  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , полученные при промежуточных концентрациях кислорода ( $\sim 12\text{--}25$  мол.%), обладают яркой ФЛ. В спектре ФЛ можно выделить три полосы, одна из которых (коротковолновая) связана с излучательной рекомбинацией через уровни на границе  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ . Две длинноволновые полосы (в области 600–1100 нм), положения максимумов которых зависят от состава слоя, имеют квантово-размерную природу и обусловлены излучательной рекомбинацией в аморфных Si НЧ, распределенных в матрице аморфного субоксида кремния.

## **Глава 4 Фотоэлектрические свойства структур со слоями аморфных и кристаллических кремниевых наночастиц**

В главе 4 приведены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств структур на основе четырех типов слоев, содержащих Si наночастицы (НЧ): нанопористого кремния, аморфных Si НЧ в матрице субоксида кремния, плотноупакованных аморфных Si НЧ и композитных слоев, состоящих из Si и Au наночастиц. Проанализированы особенности вольт-амперных характеристик указанных структур, сделаны выводы о механизмах протекания тока. На примере структуры с нанопористым кремнием проиллюстрировано расширение спектра фоточувствительности. Во всех исследованных структурах наблюдалось усиление фототока в различных спектральных областях; для каждого случая рассмотрены механизмы, которые могут отвечать за усиление. Результаты, изложенные в главе 4, опубликованы в работах [A1, A3, A5, A7-14, A16, A17, A19-24].

### **4.1 Вольт-амперные характеристики**

Типичные ВАХ большинства исследуемых структур со слоями, содержащими аморфные и кристаллические кремниевые наночастицы, имеют выпрямляющий характер с пропускным направлением, соответствующим приложению положительного смещения к Si подложке *p*-типа. Рассмотрим основные закономерности протекания тока на примере структур со слоем плотноупакованных аморфных наночастиц кремния (nano-Si), полученным методом ЛЭД, в том числе подвергнутых высокотемпературным (1000–1100 °C) отжигам в кислороде, а также структур с нанопористым кремнием (por-Si). Напомним, что в качестве подложек в всех случаях использовался монокристаллический кремний *c*-Si *p*-типа (1–4 Ом·см) с омическим нижним контактом, а в качестве верхнего контакта выступала Cr/Au пленка толщиной 60/200 Å (см. главу 2, § 2.3).

При 300 К удельное сопротивление слоя nano-Si по порядку величины составляет  $\sim 10^3$  Ом·см, т.е. сопоставимо с удельным сопротивлением монокристаллического кремния с концентрацией носителей на уровне  $10^{12}$  см<sup>-3</sup>. Температурная зависимость проводимости слоев nano-Si носит активационный характер с энергией активации  $\sim 200$  мэВ и описывается законом Мотта для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка [30]. Предполагается, что в слоях nano-Si реализуется прыжковая проводимость с участием не примесных состояний, а состояний на поверхности Si наночастиц, не связанных с легированием [30]. Типичная ВАХ структуры Au/nano-Si/*p*-Si приведена на рисунке 4.1 *а*. ВАХ имеет диодный характер с коэффициентом выпрямления  $\sim 50$  при напряжении  $U = \pm 1.4$  В. В области небольших прямых смещений ток линейно зависит от напряжения, а при больших смещениях ток меняется по степенному закону:  $I(U) \propto U^b$  с показателем степени  $b \sim 2$  (рисунок 4.1 *б*). После отжига прямая ветвь сдвигается в сторону больших напряжений, но основные закономерности сохраняются, хотя показатель степени для участка больших напряжений прямой ветви ВАХ возрастает:  $b \sim 3$ .

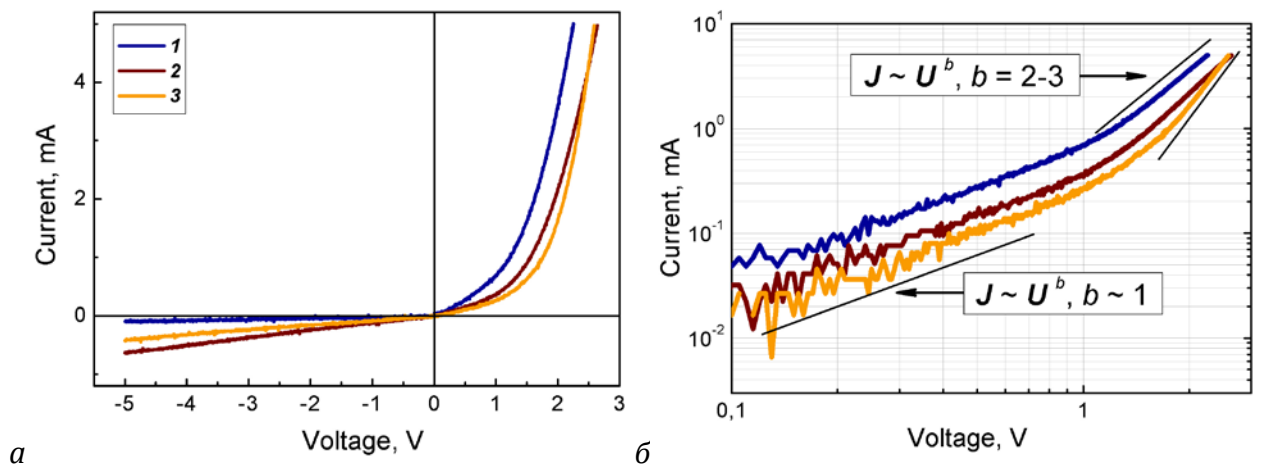


Рисунок 4.1 – ВАХ структуры с толщиной слоя nano-Si  $d = 300$  нм: исходной (1), отожженной один (2) и два (3) раза, — в линейном (а) и двойном логарифмическом (б) масштабе.

Подобная степенная зависимость характерна для токов, ограниченных объемным зарядом, которые возникают в изоляторе при приложении относительно больших напряжений, когда ток обусловлен инжекцией носителей из электрода (контакта) [136]. Можно сделать вывод о том, что протекание тока через структуру Au/nano-Si/*p*-Si при  $U > 1$  В управляется инжекцией носителей из Au контакта в слой nano-Si. Слой nano-Si, который по сравнению с низкоомной подложкой *p*-Si (1-4 Ом·см) обладает относительно высоким удельным сопротивлением ( $\sim 10^3$  Ом·см), можно рассматривать как *i*-слой с

низкой концентрацией свободных носителей заряда. При этом показатель степени  $b > 2$  свидетельствует о наличии уровней захвата носителей (ловушек) [136]. Наличие хвостов плотности состояний в запрещенной зоне характерно для аморфного кремния [135]. Кроме того, уровни захвата (ловушки) могут быть обусловлены состояниями на поверхности наночастиц кремния. Стоит отметить, что при заперном смещении ток не насыщается, а растет с увеличением напряжения.

Если теперь обратиться к структурам с нанопористым кремнием Au/por-Si/p-Si, то окажется, что основные закономерности протекания тока через такие структуры подобны рассмотренным выше для структур Au/nano-Si/p-Si. Как известно, нанопористый кремний представляет собой губчатую структуру и содержит нанокристаллы кремния, а также оксид кремния и аморфный кремний [2,9,137]. Средний размер нанокристаллов и их дисперсия по размерам также зависит от параметров травления, однако для пористого кремния дисперсия всегда оказывается достаточно большой. Известно, что нанопористый кремний обеднен носителями и характеризуется удельным сопротивлением более  $10^7$  Ом·см при значении этого параметра у подложки 1–10 Ом·см [138].

Как и в случае рассмотренных выше Au/nano-Si/p-Si структур ВАХ структур Au/por-Si/p-Si выпрямляющие (рисунок 4.2 а). Однако слой por-Si обладает большим сопротивлением по сравнению с nano-Si, что позволяет прикладывать к структурам с нанопористым кремнием гораздо бóльшие смещения в обоих направлениях. Прямая ветвь ВАХ при малых напряжениях спрямляется в полулогарифмической шкале (рисунок 4.2 б). Такая зависимость может быть связана с протеканием прямого тока через гетеробарьер por-Si/p-Si.

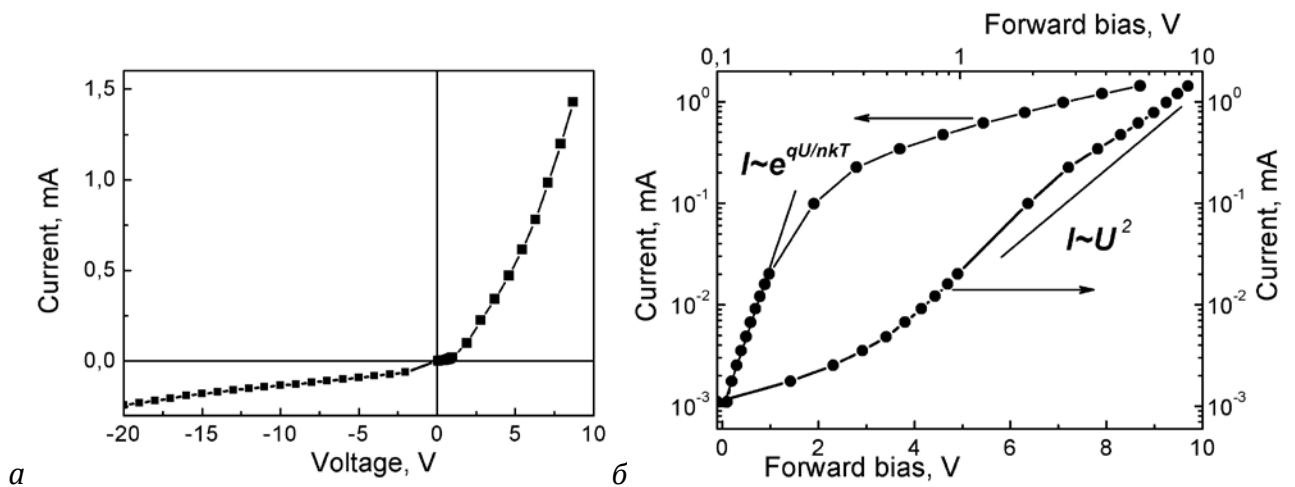


Рисунок 4.2 – ВАХ структуры Au/por-Si/p-Si (а) и прямая ветвь ВАХ, построенная в полулогарифмических и логарифмических координатах (б).

При больших напряжениях прямого смещения ( $U > 5$  В) сопротивление гетероперехода  $\text{por-Si}/p\text{-Si}$  мало и ток определяется сопротивлением слоя  $\text{por-Si}$ . Прямая ветвь ВАХ при этом описывается степенной функцией ( $I \propto U^2$ ). Такая зависимость для структур с  $\text{por-Si}$  описана в литературе [138], она типична для токов, ограниченных объемным зарядом, и, по-видимому, связана с дрейфовым переносом носителей через высокоомный слой  $\text{por-Si}$ . Это также означает, что изгиб зон на границе  $\text{Au}/\text{por-Si}$  мал, и барьером Шоттки можно пренебречь [138].

Итак, на примере структур  $\text{Au}/\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  и  $\text{Au}/\text{por-Si}/p\text{-Si}$  были проиллюстрированы основные закономерности:

1. ВАХ структур со слоем, содержащим наночастицы Si, как правило, выпрямляющие;
2. полярность пропускного и запирающего направлений определяется типом проводимости  $c\text{-Si}$  подложки: для подложки  $p$ -типа пропускное направление соответствует положительному смещению на подложке по отношению к верхнему контакту к слою;
3. слой, содержащий Si наночастицы, является более высокоомным по сравнению с подложкой; его можно рассматривать как  $i$ -слой;
4. в области небольших напряжений прямого и обратного смещений протекание тока обусловлено гетеробарьером на границе слоя наночастиц с подложкой  $c\text{-Si}$ ;
5. в области больших прямых напряжений ВАХ имеет вид, характерный для токов, ограниченных объемным зарядом:  $J \propto U^b$ ,  $b \geq 2$ ; это объясняется инжекцией носителей в слой наночастиц из подложки и/или из верхнего Au контакта.

## 4.2 Расширение спектрального диапазона чувствительности

Увеличение ширины оптической щели кремниевых наночастиц вследствие квантово-размерного эффекта обуславливает сдвиг края поглощения в коротковолновую область по сравнению с объемным кремнием. Если для создания фотодиода использовать два материала с разной шириной запрещенной зоны (объемный кремний и слой кремниевых наночастиц), можно добиться расширения спектра чувствительности. Особенно ярко расширение спектра чувствительности выражено у структур с пористым кремнием ( $\text{por-Si}$ ).



В структурах Au/por-Si/p-Si имеется невысокий барьер Шоттки на границе Au/por-Si, гетеропереход por-Si/p-Si и последовательное сопротивление высокоомного слоя por-Si (сопротивлением легированной подложки можно пренебречь) [138]. На рисунке 4.3 приведена примерная зонная диаграмма структуры Au/por-Si/p-Si.

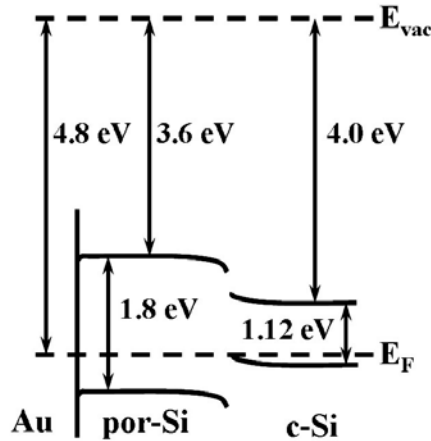


Рисунок 4.3 – Зонная диаграмма структуры Au/por-Si/p-Si в равновесии [138].

Изменение параметров электрохимического травления (времени травления и среднего тока) позволяет получать образцы слоев por-Si, различающиеся такими характеристиками, как толщина слоя, положение полосы ФЛ и т.п. Ниже будут приведены данные для четырех структур Au/por-Si/p-Si (1–4) со слоями por-Si, полученными при разных параметрах травления. Толщина слоя por-Si в этих структурах измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и составляет: 1 – 4, 2 – 5.5, 3 – 9, 4 – 12 мкм.

Результатом исследования оптических свойств пористого кремния и электрических свойств структур Au/por-Si/p-Si, а также анализа литературные данных (п. 1.4.1, 1.4.2) является вывод о том, что por-Si можно рассматривать как широкозонный высокоомный полупроводник. Действительно, спектр коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  свободной пленки por-Si, приведенный на рисунке 4.4, в координатах  $[\alpha(h\nu)]^{0.5} - h\nu$  (для непрямых переходов) дает отсечку на оси ординат (значение эффективной ширины запрещенной зоны,  $E_g^*$ )  $\sim 1.72$  эВ. Как известно, нанопористый кремний содержит кристаллические Si НЧ (нанокристаллы), благодаря квантово-размерному эффекту в которых por-Si обладает яркой ФЛ в видимой и ИК областях спектра [2,9]. Спектры ФЛ por-Si представляют собой широкую полосу в видимой области спектра. На рисунке 4.5 представлены спектры ФЛ образцов 1–4. Принимая положение максимума спектра ФЛ за оценку эффективной ширины запрещенной зоны, получаем значения  $E_g^*$  исследуемых образцов: 1 – 1.85, 2 – 2.0, 3 и 4 – 1.9 эВ, что близко к величине  $E_g^*$ , определенной по краю

поглощения. Большая ширина спектра ФЛ образцов por-Si (полуширина  $\sim 0.5$  эВ) свидетельствует о большой дисперсии размеров НК в por-Si.

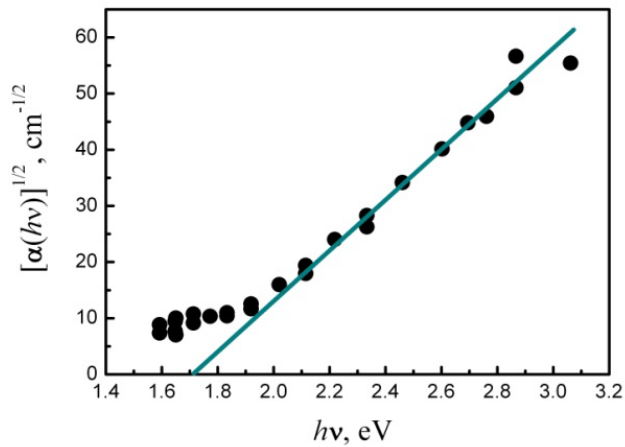


Рисунок 4.4 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  свободной пленки por-Si в координатах  $\alpha(h\nu)^{1/2} - h\nu$ .

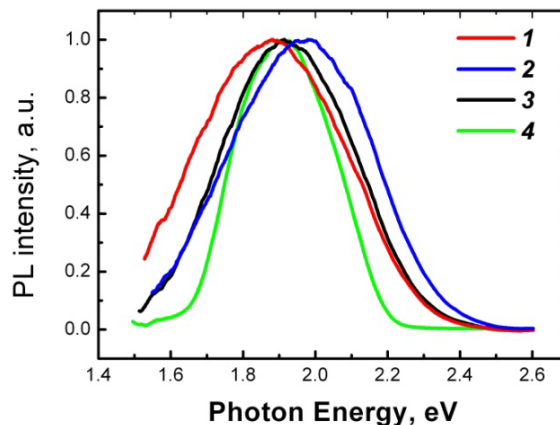


Рисунок 4.5 – Спектры ФЛ образцов с разной толщиной слоя por-Si 1–4.

Таким образом, при исследовании фотоэлектрических свойств структур Au/por-Si/p-Si слой por-Si можно рассматривать как высокоомное фотосопротивление, включенное последовательно с гетеропереходом por-Si/p-Si.

На рисунке 4.6 приведен спектр квантовой эффективности фототока образца 1 при поданном на образец заперном напряжении 10 В (на подложку p-Si подано отрицательное смещение).

Спектры квантовой эффективности фототока структуры Au/por-Si/p-Si представляют собой широкую полосу. Отличительной особенностью спектров исследованных нами образцов является наличие двух максимумов при  $h\nu \approx 1.3$  и  $2.3$  эВ. Длинноволновая граница спектра фототока определяется краем поглощения в

кремниевой подложки при  $h\nu = E_g^{c-Si} = 1.12$  эВ. Возрастание эффективности фототока при бóльших энергиях кванта связано с увеличением поглощения света в ОПЗ c-Si подложки, при этом в этом диапазоне спектра *por*-Si практически прозрачен. При дальнейшем увеличении энергии кванта света в области  $h\nu > 1.3$  эВ свет начинает поглощаться в слое *por*-Si, и появляется вклад в фототок от генерации фотоносителей в слое *por*-Si, таким образом, коротковолновый максимум в спектре эффективности фототока обусловлен поглощением света в слое *por*-Si.

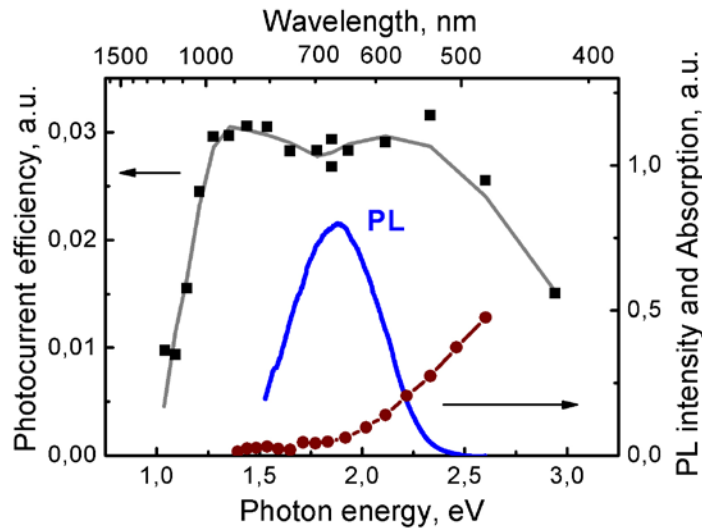


Рисунок 4.6 – Спектр квантовой эффективности фототока образца 1 (толщина слоя *por*-Si 4 мкм) при заперном напряжении 10 В, а также спектральная зависимость ФЛ этого образца и спектр поглощения света в слое *por*-Si толщиной 4 мкм.

На рисунке 4.7 изображено распределение интенсивности света с разной длины волны в структуре *por*-Si/*p*-Si (толщина *por*-Si 4 мкм), рассчитанное по измеренному спектру коэффициента поглощения свободной пленки *por*-Si. В коротковолновой области спектра ( $h\nu > 2.7$  эВ) бóльшая часть света из поглощается в слое *por*-Si, а вклад в фототок от *p*-Si подложки убывает вследствие уменьшения числа фотонов, доходящих до нее.

При дальнейшем уменьшении длины волны все бóльшая часть света поглощается вне области объемного заряда *por*-Si на границе с подложкой, где рожденные светом электронно-дырочные пары эффективно разделяются электрическим полем. Фотоносители, появляющиеся вдали от гетероперехода, также могут вносить вклад с фототок, т.к. вследствие высокоомности *por*-Si часть приложенного к структуре напряжение падает на слое *por*-Si. Однако, электрическое поле в толще *por*-Si должно быть слабее поля обратно смещенного гетероперехода *por*-Si/*p*-Si, поэтому разделение фотоносителей в слое *por*-Si вдали от перехода происходит менее эффективно. По-видимому, это объясняет спад эффективности фототока при  $h\nu > 2.5$  эВ.

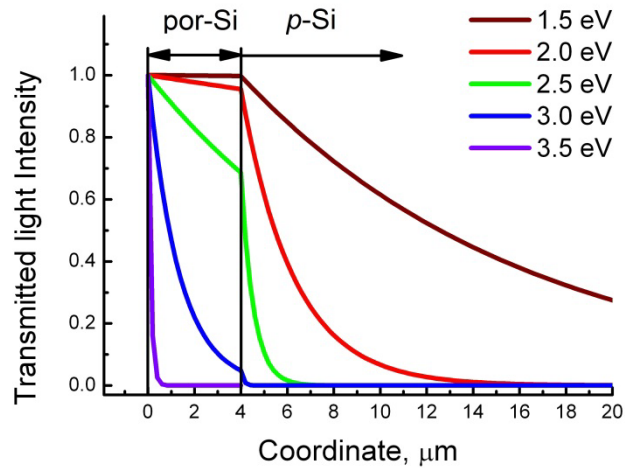


Рисунок 4.7 – Расчет распределения интенсивности света при разном  $h\nu$  в  $\text{por-Si}/p\text{-Si}$  (толщина  $\text{por-Si}$  4 мкм), рассчитанное по измеренному спектру коэффициента поглощения свободной пленки  $\text{por-Si}$ .

Рассмотрим теперь зависимость эффективности фототока от величины приложенного запорного напряжения. При увеличении запорного смещения наблюдается неравномерный по спектру рост фототока (рисунок 4.8). Видно, что длинноволновый максимум эффективности, связанный с поглощением в  $p\text{-Si}$  подложке, растет быстрее, чем коротковолновый, обусловленный поглощением в слое  $\text{por-Si}$ .

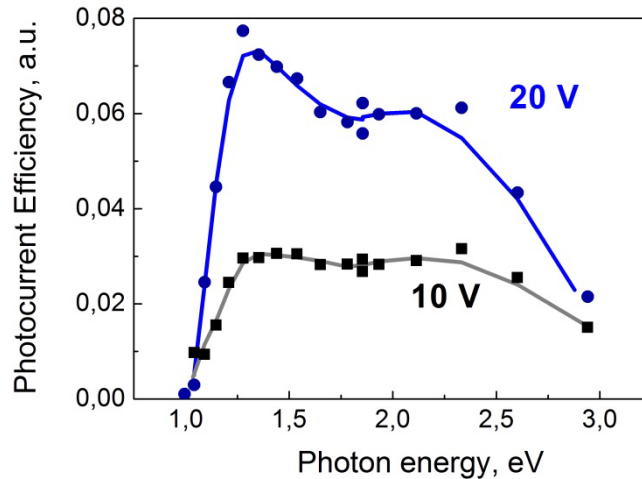


Рисунок 4.8 – Спектры квантовой эффективности фототока структуры при двух значениях запорного напряжения: 10 и 20 В.

Похожие зависимости фототока от приложенного смещения наблюдались в работах [32, 37]. Неодинаковый рост вкладов в фототок от подложки и от слоя  $\text{por-Si}$  при изменении приложенного напряжения может быть связан с перераспределением напряжения между ОПЗ подложки и слоем  $\text{por-Si}$  и расширением ОПЗ.

### 4.3 Усиление фототока

#### 4.3.1 Рост квантовой эффективности фототока структур со слоем нанопористого кремния

В отличие от известных нам работ, посвященных исследованию фотоэлектрических свойств структур с *por-Si*, в нашей работе фототок структур *Au/por-Si/p-Si* измерялся также в ближнем УФ диапазоне спектра. На рисунке 4.9 приведена часть спектра квантовой эффективности фототока трех образцов в области энергий квантов 2.8–4.0 эВ.

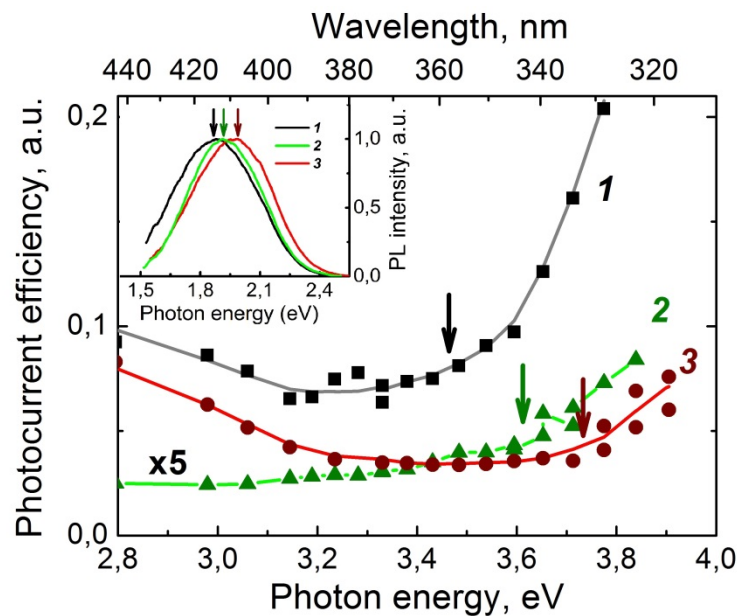


Рисунок 4.9 – Спектральная зависимость квантовой эффективности фототока образцов 1, 2 и 3 в коротковолновой части спектра (при запертом смещении 10 В) и спектры их ФЛ (на вставке). Стрелками показаны пороговые значения энергии фотонов, при которых начинается рост эффективности фототока, и положения максимумов ФЛ (на вставке).

При  $h\nu > 2.9\text{--}3.2$  эВ (для образцов разной толщины) более 90% проходящего сквозь верхний контакт света поглощается в *por-Si* (см. рисунок 4.7). При этом глубина проникновения света оказывается меньше толщины слоя *por-Si* и должен наблюдаться только фотоответ слоя *por-Si* как фотоспротивления. Эффективность фототока, определяемая фотопроводимостью *por-Si*, этом должна оставаться постоянной при условии, что поглощение одного фотона приводит к рождению в *por-Si* одной электронно-дырочной пары. В наших экспериментах в УФ диапазоне (при  $h\nu > 3.5\text{--}3.8$  эВ)

наблюдается рост эффективности фототока исследуемых образцов. При использовании в качестве источника света голубых и УФ светодиодов с узкими линиями также наблюдался рост эффективности фототока с уменьшением длины волны светодиода. Ниже мы рассмотрим возможную природу этого возрастания.

Для объяснения наблюдаемого роста эффективности фототока структур Au/p<sup>+</sup>rog-Si/p-Si/Cu с увеличением энергии кванта света в УФ области спектра была привлечена модель ударной ионизации горячими фотоносителями в ансамбле нанокристаллов (см. главу 1, п. 1.4.2). Суть ее заключается в том, что при поглощении фотона с  $h\nu > 2E_g^*$  (где  $E_g^*$  – эффективная ширина запрещенной зоны ансамбля НК) в НК возбуждается горячая электронно-дырочная пара. В результате процесса, обратного Оже-рекомбинации, часть ее энергии передается на возбуждение второй электронно-дырочной пары. Таким образом, при поглощении одного фотона в НК возбуждаются две электронно-дырочные пары. Проявление такого процесса было обнаружено авторами ряда работ [5,6,87,88] при исследовании оптических свойств ансамблей НЧ различных полупроводников. Покажем, что в наших экспериментах условия для возникновения ударной ионизации также выполняются.

Эффективную ширину запрещенной зоны слоев rog-Si мы оценили по положению максимума полосы ФЛ (см. § 4.2). Тогда для исследуемых образцов  $E_g^*$  составляет от 1.85 до 2.0 эВ. Начало наблюдаемого роста эффективности фототока в наших экспериментах соответствует условию  $h\nu > 3.5\text{--}3.7$  эВ. С учетом большой дисперсии размеров нанокристаллов в rog-Si можно утверждать, что в исследуемых образцах rog-Si для большей части кристаллитов условие возникновения МЭГ выполнено. Таким образом, действительно, поглощение фотона с энергией больше 3.5 эВ может вызывать возбуждение двух электрон-дырочных пар. Более того, существует корреляция между положением максимума ФЛ и пороговой энергией фотонов, при которой начинается рост эффективности фототока (см. рисунок 4.9). Так, образец 2 с максимумом ФЛ около 2 эВ обнаруживает возрастание фототока при больших энергиях фотонов, чем образцы 1 и 3 с  $E_g^* \approx 1.85$  и 1.9 эВ, соответственно.

Следует отметить, что для проявления ударной ионизации в спектрах фототока необходимо, чтобы вторая электрон-дырочная пара рождалась в соседнем нанокристалле. В противном случае время жизни второй электронно-дырочной пары в НК оказывается слишком мало ( $\sim 100$  пс) [6], и вторая пара носителей исчезает вследствие Оже-рекомбинации раньше, чем успевает разделиться электрическим полем и внести вклад в фототок. Возбуждение второй электрон-дырочной пары в соседнем НК в результате ударной ионизации может произойти только, если между нанокристаллами

возможен перенос энергии. Это может быть реализовано в плотном ансамбле НК: согласно оценке, сделанной в работе [6], расстояния между НК не должно превышать 1 нм. Пористый кремний характеризуется достаточно широким распределением НК по размерам и большим разбросом расстояний между НК. Практически при любом способе получения  $\text{por-Si}$  его поверхность покрыта тонким слоем собственного оксида, толщина которого составляет 0.6 – 2 нм [139,140]. Из сравнения с литературными данными следует, что при таких значениях толщины барьеров между кремниевыми НК возможно туннелирование носителей и перенос энергии [16]. Все эти факты подтверждают наблюдение в наших экспериментах умножения носителей в результате ударной ионизации.

### 4.3.2 Рост квантовой эффективности фототока структур со слоем аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния

В данном пункте рассмотрены спектральные особенности фотоответа структур со слоями, полученными модифицированным методом магнетронного распыления, описанным в главе 1. Как было показано в главе 3 (§ 3.3) при концентрациях кислорода в рабочей газовой смеси  $\text{C}_{\text{O}_2} > 12$  мол.% осажденные слои представляют собой матрицу аморфного субоксида кремния, содержащую наночастицы (НЧ) аморфного кремния, —  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ . Размеры НЧ и состав матрицы зависят от концентрации кислорода в рабочей смеси. В отсутствие кислорода в рабочей газовой смеси осажденный слой представляет собой аморфный гидрогенизированный кремний  $\text{a-Si:H}$ . Слои осаждались на подложки монокристаллического кремния  $p$ -типа проводимости (1-4 Ом·см, (100)) с предварительно изготовленным задним омическим Al контактом. Толщина слоев составляла около 0.5 мкм. Верхним контактом к слою служила полупрозрачная Au пленка. Мы приведем результаты только для трех образцов (**1**, **2** и **3**), полученных при  $\text{C}_{\text{O}_2}$ , равных, соответственно, 0.15, 22 и 30 мол.%. Образец **1** представляет собой  $\text{Au/a-Si:H/p-Si}$  структуру, а образцы **2** и **3** —  $\text{Au/SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle/p\text{-Si}$  структуры. Представленные ниже результаты являются типичными и иллюстрируют основные закономерности, наблюдающиеся для всех исследованных структур этого типа.

Как было показано в главе 3 (§ 3.3),  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$  и  $\text{a-Si:H}$  являются более широкозонными по отношению к  $\text{c-Si}$  подложке, поэтому в исследуемых структурах эти слои играли роль «широкозонного окна», пропускающего длинноволновое излучение в подложку и поглощающего свет из коротковолновой части спектра. В отсутствие

внешнего электрического поля освещение верхнего контакта каждой из исследованных структур приводит к появлению фотоэдс (положительный заряд аккумулируется на стороне подложки). На рисунке 4.10 *а* приведены спектры фотоэдс структур **1**, **2** и **3**. Видно, что коротковолновый край фотоэдс структуры **1** (Au/a-Si:H/p-Si) лежит при  $\lambda \approx 500\text{--}550$  нм. Это соответствует энергии  $h\nu \sim 2.25\text{--}2.5$  эВ и коррелирует с началом роста  $\alpha d$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина слоя) слоя a-Si:H (кривая **1**, рисунок 4.10 *б*). Таким образом, в структуре **1** фотоэдс возникает в длинноволновой области, т.е. тогда, когда свет в основном поглощается в подложке и фотоносители разделяются полем ОПЗ подложки и слоя a-Si:H. Вклад в фотоэдс от перехода Au/a-Si:H (в области  $h\nu > 2.5$  эВ) отсутствует. На рисунке 4.11 *а* схематично представлена зонная диаграмма структуры **1** [141,142].

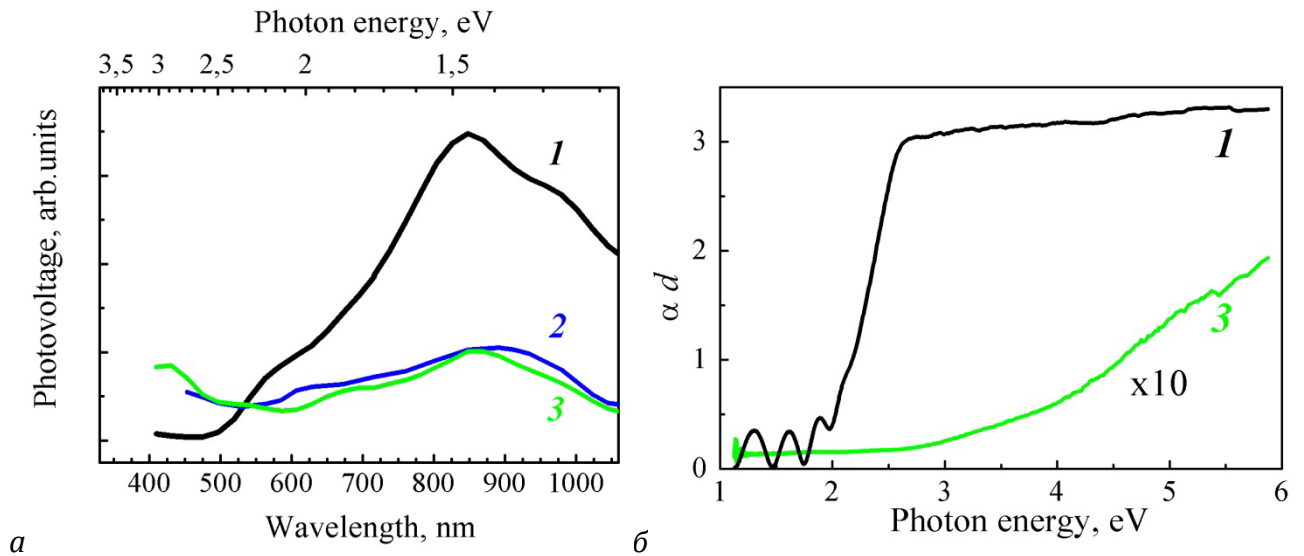


Рисунок 4.10 – (а) Спектры фотоэдс структур Au/a-Si:H/p-Si (**1**) и Au/SiO<sub>x</sub>/np-Si/p-Si (**2**, **3**). (б) Спектры  $\alpha d$  ( $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина слоя) соответствующих слоев **1** и **3**.

Слой SiO<sub>x</sub>/np-Si, полученный при большой концентрации кислорода по своим свойствам, по-видимому, ближе к диэлектрику (SiO<sub>x</sub>) чем к полупроводнику (a-Si:H), а перенос носителей заряда через него осуществляется за счет туннелирования между Si НЧ через SiO<sub>x</sub> барьеры. Примерная зонная диаграмма структуры Au/SiO<sub>x</sub>/np-Si/p-Si приведена на рисунке 4.11 б. Предполагается, что вследствие диэлектрических свойств слоя SiO<sub>x</sub>/np-Si встроенное поле перехода охватывает весь слой, как в случае барьера Мотта [143]. Действительно, если обратится к спектрам фотоэдс структур **2** и **3**, то можно отметить две особенности. Во-первых, фотоэдс структур **2** и **3** намного меньше, чем фотоэдс структуры **1**. Это, видимо, связано с бóльшим сопротивлением слоя SiO<sub>x</sub>/np-Si по сравнению с a-Si:H. Во-вторых, фотоэдс не равна нулю и практически постоянна в



широком диапазоне длин волн, что свидетельствует об эффективности разделения фотоносителей полем перехода  $\text{SiO}_x\langle np\text{-Si}\rangle/p\text{-Si}$ .

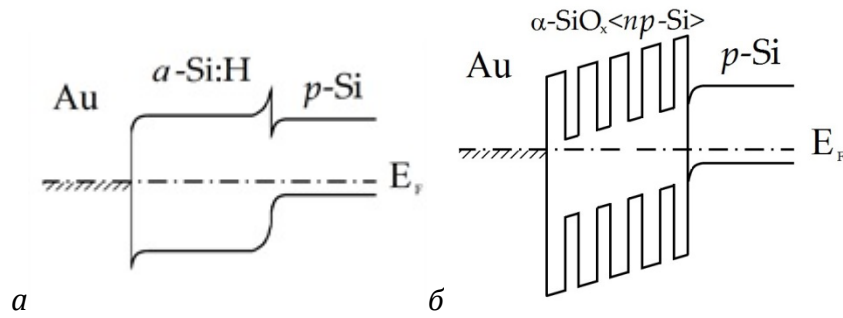


Рисунок 4.11 – Примерные зонные диаграмма структур  $\text{Au}/a\text{-Si:H}/p\text{-Si}$  (а) и  $\text{Au}/\text{SiO}_x\langle np\text{-Si}\rangle/p\text{-Si}$  (б).

На рисунке 4.12 а приведены спектры квантовой эффективности фототока структур **1**, **2**, **3** при приложенном запиорном смещении 1.3 В (на верхний контакт подано положительное смещение по отношению к подложке). Спектр эффективности структуры **1** по форме напоминает спектр ее фотоэдс и типичен для гетеропереходов аморфный – кристаллический кремний (ср., например, [144]). Запорное смещение увеличивает ширину ОПЗ перехода  $a\text{-Si:H}/p\text{-Si}$  и эффективность разделения фотоносителей, рождающихся на  $a\text{-Si:H}$  стороне перехода. Это обуславливает наличие более сильного коротковолнового плеча в спектре квантовой эффективности по сравнению со спектром фотоэдс.

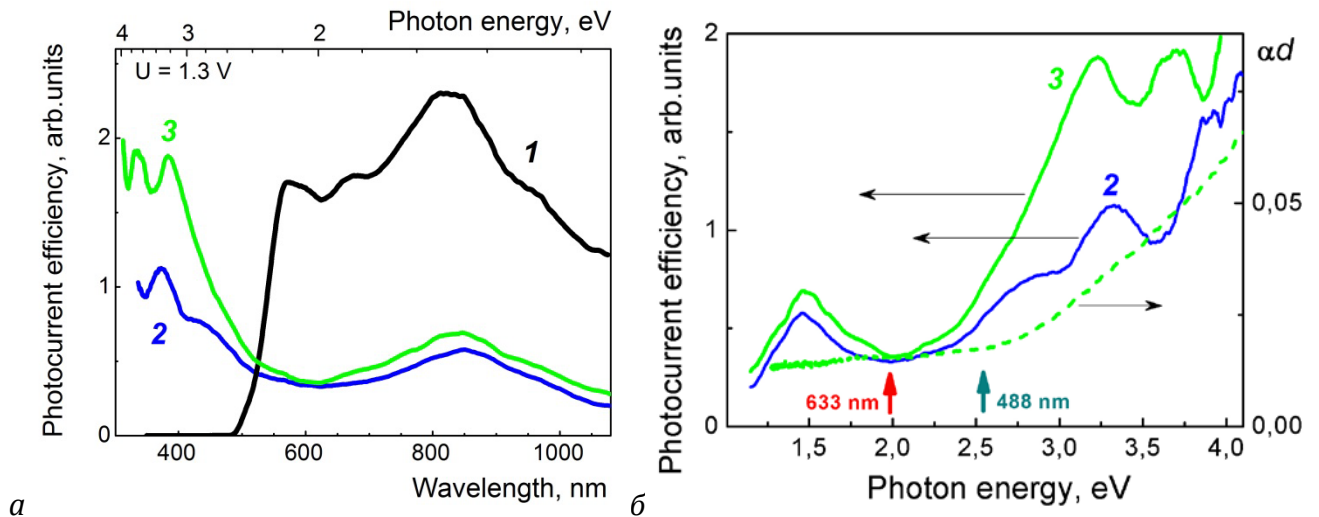


Рисунок 4.12 – Спектры фототока структур  $\text{Au}/a\text{-Si:H}/p\text{-Si}$  (**1**) и  $\text{Au}/\text{SiO}_x\langle np\text{-Si}\rangle/p\text{-Si}$  (**2**, **3**) при приложенном запиорном смещении 1.3 В. Пунктирная линия – спектр  $\alpha d(h\nu)$  слоя **3**, где  $\alpha$  – коэффициент поглощения,  $d$  – толщина слоя.

Спектры квантовой эффективности структур  $\text{Au}/\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle/\text{p-Si}$  заметно отличаются от соответствующих спектров фотоэдс в коротковолновой области ( $h\nu \gtrsim 2.4\text{--}2.5$  эВ):

- (1) при увеличении энергии фотона  $h\nu$  происходят рост квантовой эффективности;
- (2) наблюдаются осцилляции квантовой эффективности.

Последнее, по-видимому, связано интерференцией падающего на образец света в слое  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ . Интерференционная природа осцилляций подтверждается зависимостью положения максимумов и минимумов от угла поворота образца по отношению к направлению падения света.

Наиболее интересный результат — обнаруженный резкий рост квантовой эффективности при энергии кванта света выше пороговой  $h\nu_{\text{thr}} = 2.4\text{--}2.5$  эВ. Очевидно, что рост квантовой эффективности не связан с увеличением поглощения в слое  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , т.к. резкое возрастание коэффициента поглощения начинается при бóльших энергиях фотона —  $h\nu > 2.7$  эВ (рисунок 4.12 б). Пороговый рост в коротковолновой области может быть, как и в случае структур с нанопористым кремнием, обусловлен ударной ионизацией горячими фотоносителями (см. п. 4.3.1). Минимальную энергию фотона, необходимую для появления ударной ионизации в слоях  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ , можно оценить как  $h\nu_{\text{ioniz}} = 2E_g^*$ , где  $E_g^*$  — эффективная ширина оптической щели слоя. Оценка  $E_g^*$  дает значения 1.6 и 1.7 эВ для слоев **2** и **3**, соответственно. Таким образом, пороговая энергия  $h\nu_{\text{thr}}$ , при которой наблюдается резкий рост квантовой эффективности, на 1.2–1.4 эВ меньше  $h\nu_{\text{ioniz}}$ , равной 3.6 и 3.8 эВ соответственно для слоев **2** и **3**. Что касается ударной ионизации в *c-Si* подложке, то пороговая энергия фотона для рождения горячих носителей в этом случае известна [84,85] и составляет при  $T = 300$  К около 3.2 эВ, что также заметно больше  $h\nu_{\text{thr}}$ . Таким образом, рост квантовой эффективности в области  $h\nu > 2.4$  эВ не может быть объяснен образованием дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации, вызванной горячими фотоносителями, т.к. порог ударной ионизации выше, чем наблюдаемый в эксперименте.

Для объяснения обнаруженного роста квантовой эффективности мы использовали описанный в литературе механизм, связанный с ударной ионизацией примесных центров (см. главу 1, п. 1.4.2). Ударная ионизация в сильных электрических полях хорошо исследована для различных примесных атомов в объемном кристаллическом кремнии [145]. Ударную ионизацию захваченных на ловушках носителей горячими фотоэлектронами наблюдали в МДП-структуре, аналогичной исследованной в данной

работе, которая представляла собой слой Si нанокристаллов в матрице оксинитрида кремния на подложке c-Si p-типа (12–18 Ом·см) [70].

Процессы, происходящие при ударной ионизации примесных центров в слое  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$  горячими фотоэлектронами, схематично изображены на рисунке 4.13 и могут быть описаны следующим образом. В результате поглощения фотона с энергией  $h\nu > h\nu_{\text{thr}}$  в Si НЧ возбуждается горячая электрон-дырочная пара (процесс 1 на рисунке 4.13). После этого фотоносители могут, во-первых, рекомбинировать (2), во-вторых, туннелировать в приложенном поле через оксидные барьеры и таким образом внести вклад в фототок (4). Кроме того, горячий фотоэлектрон может либо сам захватиться ловушкой (3), либо в результате Оже-процесса ионизовать другой захваченный ловушкой электрон (5). В последнем случае горячий фотоэлектрон передает захваченному электрону избыток своей энергии, в результате чего последний переходит в зону проводимости и может внести вклад в ток. Величина фототока определяется балансом между перечисленными выше процессами. При наличии ударной ионизации (процесса 5) происходит умножение носителей и увеличение квантовой эффективности фототока.

Приведем аргументы в пользу выбранной модели. Во-первых, рассмотрим вопрос о наличии ловушек в слое  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$ . Хорошо известно, что на границе Si/SiO<sub>x</sub> имеется целый континуум состояний в запрещенной зоне (см., например, [1]). В аморфном Si в щели подвижности имеется зона  $E_i \approx 0.8\text{--}0.9$  эВ, связанная с дефектами упаковки. Роль ловушек могут играть сильно локализованные состояния в хвостах плотности состояний аморфных Si НЧ. Кроме того, наличие в слоях  $\text{SiO}_x\langle\text{np-Si}\rangle$  уровней с энергией ионизации  $E_i \approx 0.8\text{--}0.9$  эВ подтверждается экспериментально. В спектрах фототока структур Au/SiO<sub>x</sub>⟨np-Si⟩/p-Si нами обнаружено появление фототока под действием ИК-излучения с энергией кванта в диапазоне 0.8–0.9 эВ, т.е. меньше ширины запрещенной зоны и c-Si подложки, и SiO<sub>x</sub>⟨np-Si⟩ слоя. Фототок в этой области спектра может быть связан с оптическим возбуждением носителей, захваченных на ловушки, аналогично примесной фотопроводимости. Сумма ( $E_g^* + E_i$ ) для слоев **2** и **3** равна, соответственно, 2.4–2.5 и 2.5–2.6 эВ и коррелирует с энергией фотона, при которой начинается резкий рост квантовой эффективности в структурах **2** и **3**  $h\nu_{\text{thr}} = 2.4\text{--}2.5$  эВ.

В работе [70] было показано, что фототок при наличии ловушек и ударной ионизации захваченных на них носителей должен быть пропорционален квадрату интенсивности света. Для структур **2** и **3** были измерены зависимости фототока от мощности падающего на структуру монохроматического света на двух длинах волн 633 и 488 нм – то есть ниже и выше порога роста квантовой эффективности (см. рисунок 4.12 б).

Оказалось, что зависимость фототока от мощности света при  $\lambda = 633$  нм сублинейная, а при  $\lambda = 633$  нм – хоть и не квадратичная, но сверхлинейная, что также говорит в пользу описанного выше механизма.

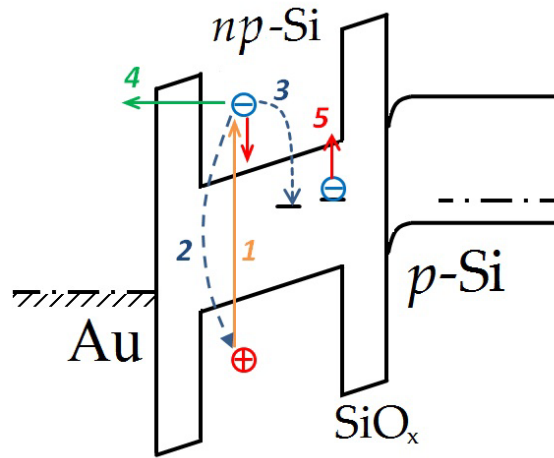


Рисунок 4.13 – Модель ударной ионизации примесных уровней в слое  $\text{SiO}_x\langle np\text{-Si} \rangle$  (показана одна Si НЧ с оксидными барьерами): 1 – рождение горячей электрон-дырочной пары в результате поглощения света в Si НЧ, 2 – рекомбинация электрон-дырочной пары, 3 – захват фотоэлектрона на уровень в запрещенной зоне, 4 – туннелирование фотоэлектрона через оксидный барьер, 5 – ионизация примесного уровня горячим фотоэлектроном.

### 4.3.3 Увеличение фоточувствительности структур со слоем плотноупакованных наночастиц кремния

В главе 3, § 3.2 были описаны оптические свойства слоев nano-Si, состоящих из плотноупакованных аморфных Si НЧ, полученных методом ЛЭД, а также рассмотрено влияние высокотемпературных отжигов в кислороде на оптические свойства слоев. Было показано, что слой nano-Si является более широкозонным по сравнению с объемным c-Si. Отжиг в кислороде при температуре  $\sim 1000$  °C приводит к просветлению слоя nano-Si за счет окисления поверхности Si НЧ и образования  $\text{SiO}_x$  барьеров между НЧ, а также к сдвигу края поглощения в область бóльших энергий кванта (1.8 эВ).

На рисунке 4.14 приведен спектр фотопроводимости неотожженного слоя nano-Si (толщиной 300 нм), который представляет собой широкую полосу с максимумом около 640 нм ( $\sim 2.0$  эВ). Величина фотопроводимости линейно возрастает с увеличением интенсивности света. Форма спектра практически не зависит от приложенного напряжения и идентична для слоев разной толщины. На рисунке также приведен

коэффициент поглощения света в кремниевой подложке (толщиной 400 мкм). Сдвиг спектра ФП в коротковолновую область по отношению к краю поглощения объемного кремния согласуется упомянутой выше эффективной шириной запрещенной зоны слоя nano-Si.

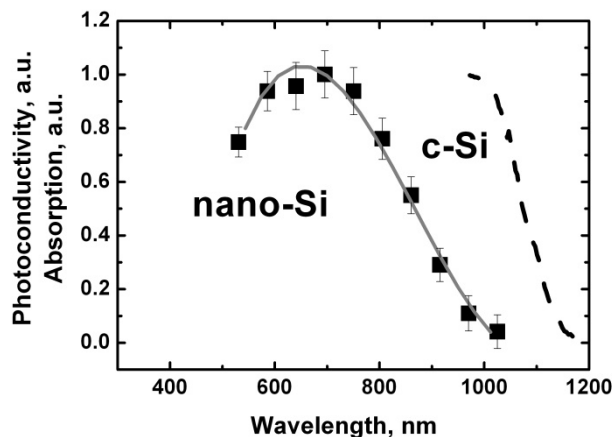


Рисунок 4.14 – Спектральная зависимость фотопроводимости слоя nano-Si толщиной 300 нм (точки) и спектр поглощения света в кремниевой подложке толщиной 400 мкм (пунктир), рассчитанный по данным работы [146].

На рисунке 4.15 а представлены спектры fotocувствительности неотожженной структуры Au/nano-Si/p-Si и стандартного кремниевого фотодиода [67]. На рисунке 4.15 б показаны спектры квантовой эффективности фототока неотожженной и отожженных в кислороде до 1000 °C структур Au/nano-Si/p-Si, при двух смещениях в запиорном направлении.

Форма спектральных кривых всех исследованных образцов отличается от спектральной кривой фабричного кремниевого фотодиода (с мелким *p-n* переходом), особенно это относится к отожженным образцам. Надо отметить следующие особенности полученных спектров. Спектральная полоса чувствительности всех исследованных структур сдвинута в коротковолновую область по сравнению со стандартным кремниевым фотодиодом [67]. У отожженных образцов по сравнению с не отожженным наблюдается расширение спектрального диапазона чувствительности в коротковолновую область и возрастание чувствительности в этой области. В интервале длин волн 350–500 нм (2.5–3.5 эВ), спектральная чувствительность отожженных структур (при смещении 2.7 В) на порядок превышает чувствительность неотожженных. При этом чувствительность неотожженных структур практически не меняется при изменении приложенного смещения, в то время как для отожженных структур зависимость чувствительности от смещения достаточно сильная.

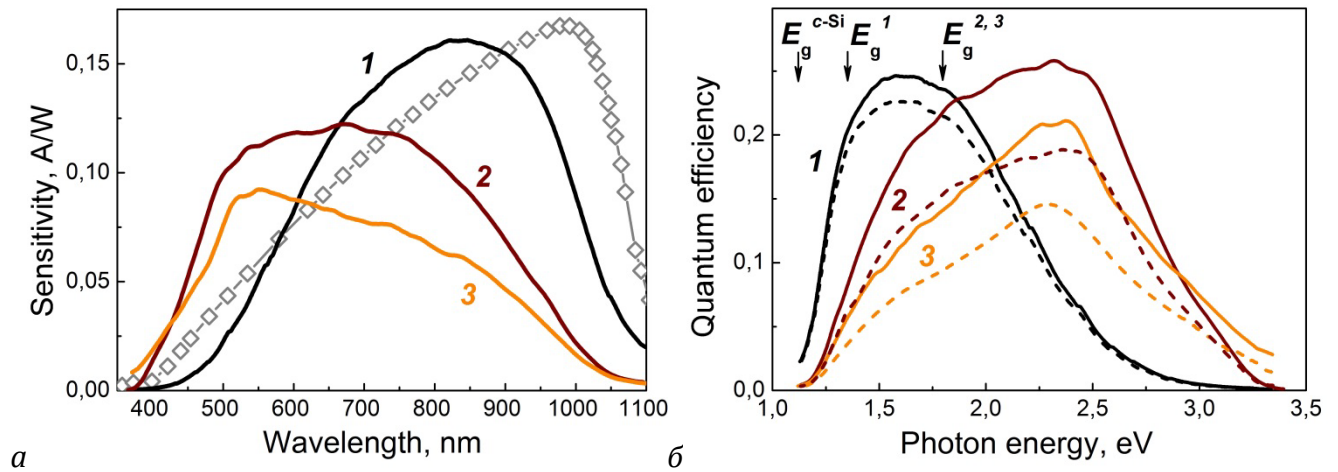


Рисунок 4.15 – Спектры фоточувствительности (а) и квантовой эффективности фототока (б) структур Au/nano-Si/p-Si: 1 – неотожженной; 2 – отожженной до 1000 °С; 3 – дважды отожженной до 1000 °С, – при приложенном запорном напряжении 1.3 (пунктир) и 2.7 В (сплошные линии). Для сравнения приведен спектр чувствительности стандартного кремниевого фотодиода при смещении 10 В [67], умноженный на 0.25 (дискретные символы, а). Стрелками отмечены ширина запрещенной зоны Si подложки ( $E_g^{c-Si} = 1.12$  эВ), край поглощения неотожженного ( $E_{gl} = 1.3$  эВ) и отожженных ( $E_{g2,3} = 1.8$  эВ) слоев nano-Si.

Естественно предположить, что все отмеченные особенности связаны с присутствием слоя nano-Si и изменениями структуры этого слоя, происходящими при отжиге. При рассмотрении этих особенностей нужно учитывать: а) поглощение света в слое nano-Si и изменение спектра поглощения после отжига; б) механизмы переноса носителей в слое; в) изменения на интерфейсе слой – подложка, связанные с отжигом.

Относительно низкая фоточувствительность структур Au/nano-Si/p-Si по сравнению с фабричным Si фотодиодом объясняется рядом факторов технологического характера (отсутствие охранного кольца и, соответственно, большой ток утечки, неоптимальный верхний контакт, сильное поглощение света в котором уменьшает внешний квантовый выход, и т.п.). Однако практический интерес представляет расширение спектрального диапазона чувствительности и практически постоянная чувствительность отожженных структур в широком интервале длин волн (500–800 нм).

В длинноволновой области, когда энергия фотонов превышает ширину запрещенной зоны кремния  $E_g^{c-Si} = 1.12$  эВ, но ниже края поглощения nano-Si, фоточувствительность структур Au/nano-Si/p-Si обусловлена поглощением света в области объемного заряда кремниевой подложки вблизи границы со слоем. Сдвиг длинноволнового края чувствительности в область более коротких длин волн, по нашему

мнению, связан с особенностями транспорта носителей через границу  $\text{nano-Si}$  – подложка. Так, для фотоэлектронов в подложке существует потенциальный барьер на границе с более широкозонным слоем  $\text{nano-Si}$ , который препятствует прохождению электронов с кинетической энергией, недостаточной для преодоления этого барьера. В итоге, такие электроны в основном рекомбинируют в подложке, не внося вклад в фототок. Уменьшение фоточувствительности структур в длинноволновой части спектра после отжига в кислороде, по-видимому, связано с увеличением барьера на границе  $\text{nano-Si}/p\text{-Si}$ .

С увеличением энергии фотонов увеличивается доля света, поглощенного в слое  $\text{nano-Si}$ . Таким образом, фоточувствительность в коротковолновой части спектра обусловлена свойствами более широкозонного по сравнению с подложкой слоя  $\text{nano-Si}$ . Как было показано в главе 3, § 3.2, отжиг в кислороде приводит к сдвигу края поглощения слоя  $\text{nano-Si}$  с 1.3 до 1.8 эВ (см. рисунок 3.8), что качественно объясняет сдвиг спектра фоточувствительности в коротковолновую область. Однако в результате отжигов происходит просветление слоя во всей спектральной области, что противоречит увеличению фоточувствительности в этой области после отжигов.

Были измерены зависимости фототока структур от приложенного запорного напряжения при различной мощности освещения с длиной волны 404 нм (рисунок 4.16). Отличительной особенностью этих кривых является рост фототока с увеличением приложенного напряжения. Выход на насыщение фототока происходит при напряжениях, значения которых растут с увеличением интенсивности освещения. Подобные закономерности наблюдались в структурах с туннельно-тонким диэлектриком (см. рисунок 1.34 *a* в главе 1) [97] и в структурах со слоем нанокристаллов, внедренных в диэлектрическую матрицу [76], и были объяснены транзисторным эффектом (см. главу 1, п. 1.4.2).

Применительно к исследуемым структурам этот эффект может быть описан следующим образом. Отожженный слой  $\text{nano-Si}$  можно представляет собой наночастицы кремния (аморфные и кристаллические), разделенные  $\text{SiO}_x$  барьерами (рисунок 4.17). При достаточно больших смещениях на границе слой – подложка благодаря барьеру для электронов в подложке образуется инверсный слой. При этом темновой ток через структуру определяется неосновными носителями – электронами, которые туннелируют из подложки через  $\text{SiO}_x$  барьеры в слое  $\text{nano-Si}$ .

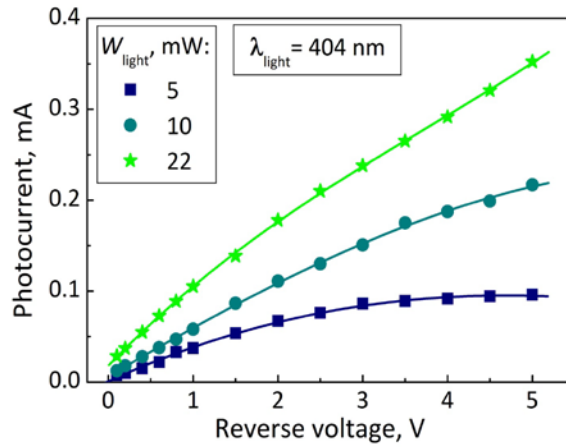


Рисунок 4.16 – Зависимость фототока дважды отожженной структуры Au/nano-Si/p-Si от величины запорного смещения при различной мощности света  $W_{\text{laser}}$  ( $\lambda = 404$  нм).

При поглощении света в слое часть появившихся фотодырок захватывается на ловушки в слое nano-Si, образуя положительный заряд в слое nano-Si. Положительный заряд может также образовываться из-за неодинаковых подвижностей электронов и дырок в слое. Этот заряд понижает барьер на границе раздела слой – подложка и вызывает дополнительную инжекцию электронов из инверсионного слоя через барьер в слой nano-Si и далее в металлический контакт. В этом случае полный фототок состоит из тока фотоэлектронов и тока электронов, инжектированных за счет понижения барьера, т.е. наблюдается усиление фототока (транзисторный эффект).

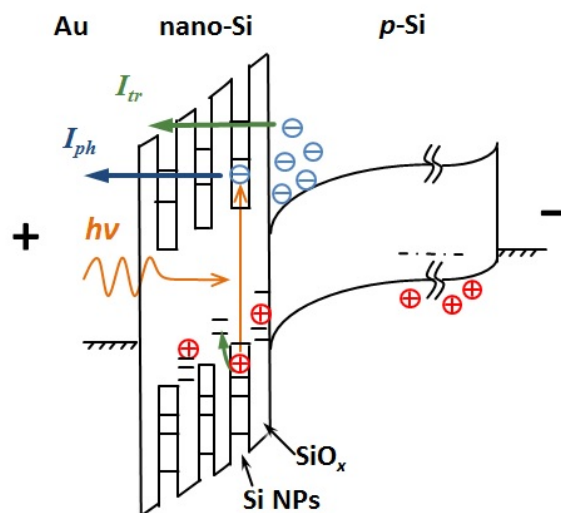


Рисунок 4.17 – Иллюстрация транзисторного эффекта в отожженной структуре Au/nano-Si/p-Si при подаче запорного смещения;  $I_{ph}$  – ток фотоэлектронов,  $I_{tr}$  – дополнительный ток электронов из подложки, возникающий в результате понижения барьера на границе подложка – слой за счет захвата дырок ловушками в слое nano-Si.



Существенный коротковолновый сдвиг чувствительности отожденных потребовал расширения измерений в ближнюю УФ область спектра (3.5–4.6 эВ). На рисунке 4.18 *а* приведены спектры квантовой эффективности структур Au/nano-Si/p-Si, причем дискретными значками показаны значения квантовой эффективности в УФ области спектра, полученные из измерений в импульсном режиме. В этой области фототок оказался чрезвычайно малым — на 2–2.5 порядка меньше, чем в максимуме сигнала, в частности, из-за сильного поглощения света в Au контакте (см. рисунок 4.18 *б*). Однако наблюдаемое постоянство квантовой эффективности и даже небольшой рост при энергиях кванта  $h\nu > 4.5$  эВ свидетельствуют о появлении нового механизма образования фототока. Можно предположить, что при таких энергиях квантов света наблюдается ударная ионизация носителей, т.к. выполняется условие  $h\nu > 2E_g^{2,3}$ , необходимое для существования умножения носителей в кремниевых квантовых точках [6].

В УФ области спектра квантовая эффективность значительно меньше, чем в видимой, но после отжигов она увеличивается. Спектральная зависимость квантовой эффективности в УФ области «выполаживается» и демонстрирует некоторое возрастание при  $h\nu > 4.5$  эВ (см. рисунок 4.18 *а*), что свидетельствуют о появлении нового механизма образования фототока. Можно предположить, что при таких энергиях фотонов ( $h\nu > 2E_g^*$ ) проявляет себя ударная ионизация носителей (см. п. 4.3.1). Однако это предположение требует дополнительных экспериментов, для чего необходимо, во-первых, усилить сигнал в этой области, заменив, например, Au контакт на более прозрачный в этой области спектра, и во-вторых, исследовать эффект в слоях с НЧ различных размеров.

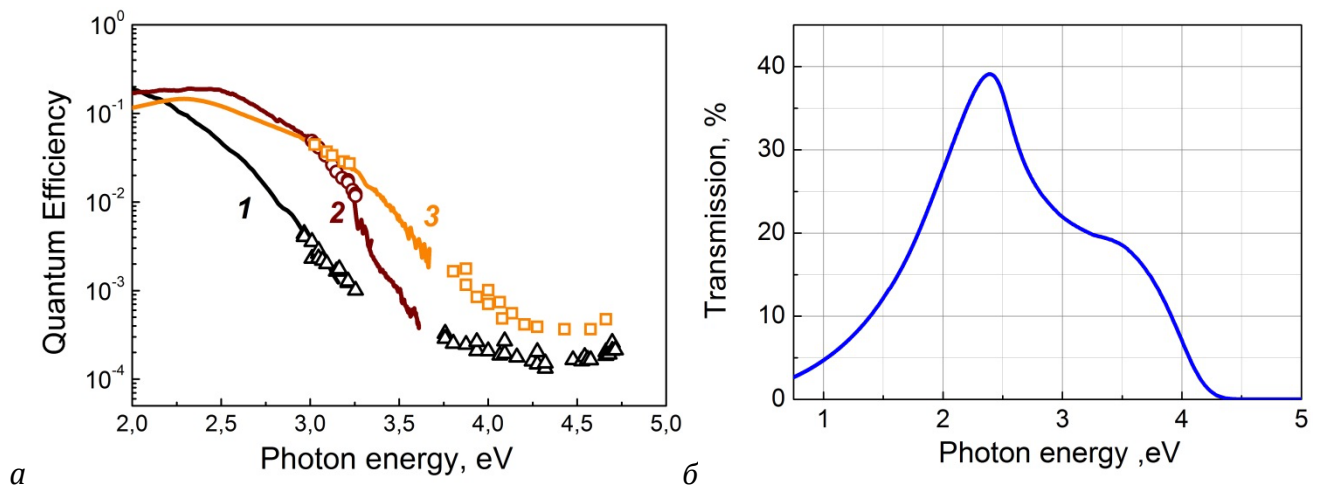


Рисунок 4.18 – (а) Спектры квантовой эффективности структур Au/nano-Si/p-Si: неотожженной (1); отоженной один (2) и два (3) раза до 1000 °С в кислороде. Запорное напряжение 1.3 В. Дискретными символами показаны данные, полученные в импульсном режиме. (б) Спектр пропускания Cr/Au контакта (толщина 60/200 Å).

### 4.3.4 Усиление фототока в структурах с композитными Si-Au слоями

#### *Структурные и оптические свойства композитных Si-Au слоев*

Совместный анализ результатов атомно-силовой и оптической микроскопии показал, что композитные слои nano-Si-Au, полученные модифицированным методом ЛЭД (см. главу 2, § 2.2), однородны по площади образца и не содержат микро- и макроскопических включений. Результаты АСМ подтвердили, что полученные композитные Si-Au слои состоят из наночастиц. АСМ-изображение композитного Si-Au слоя с расчетной объемной долей золота  $\gamma_{Au} = 50\%$  представлено на рисунке 4.19.

Как было указано в главе 1, п. 1.1.7, распыление стандартным методом ЛЭД Si или Au мишени позволяет получать, соответственно, Si или Au наночастицы, средний размер которых составляет около 2 нм [30,108]. Логично предположить, что средний размер Si и Au наночастиц, полученных модифицированным методом ЛЭД, описанным в главе 2, § 2.2, должен быть также около 2 нм, т.к. он определяется только свойствами распыляемого материала (Si и Au, соответственно).

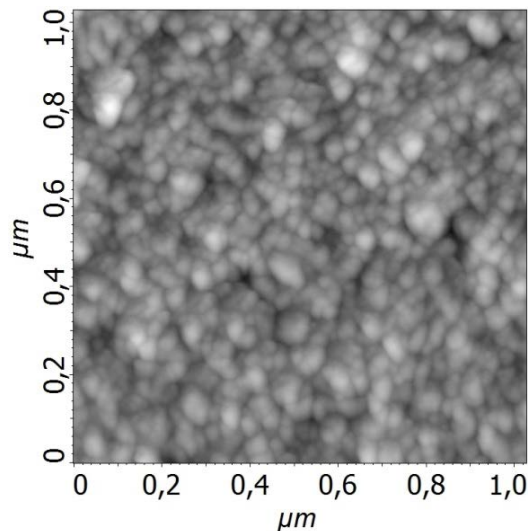


Рисунок 4.19 – АСМ-изображение композитного Si-Au слоя с  $\gamma_{Au} = 50\%$ .

На рисунке 4.20 представлены спектры поглощения света в слоях nano-Si-Au с разной объемной долей Au. В спектре слоя nano-Si ( $\gamma_{Au} = 0\%$ ) вблизи  $\lambda = 900$  нм виден край поглощения, связанный с эффективной шириной запрещенной зоны Si НЧ. В спектрах поглощения слоев с  $\gamma_{Au} > 0\%$  наблюдается ненулевое поглощение в ближнем ИК диапазоне, где кремний становится прозрачным. Поглощение композитных слоев в области прозрачности кремния, видимо, обусловлено присутствием в слоях золота.

Отметим, что поглощение слоев с большими  $\gamma_{Au}$  практически перестает зависеть от длины волны в исследуемом спектральном диапазоне.

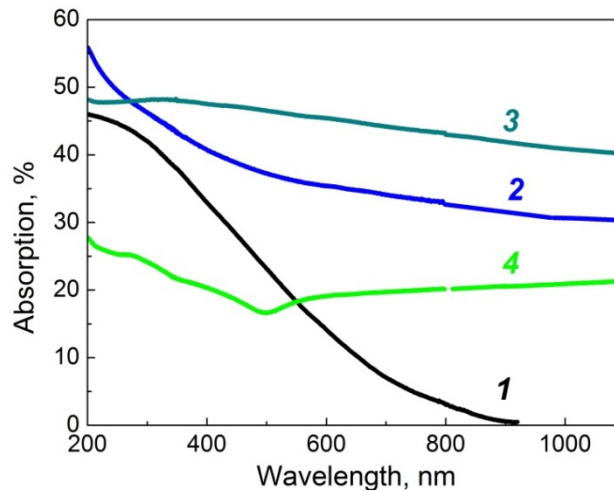


Рисунок 4.20 – Спектры поглощения света в композитных слоях nano-Si-Au толщиной  $\sim 20$  нм с разной объемной долей Au  $\gamma_{Au}$ , %: 1 – 0, 2 – 8, 3 – 35, 4 – 50.

Стоит также отдельно отметить, что композитные слои обладают фотопроводимостью в видимой области спектра. Так, была измерена фотопроводимость композитного слоя толщиной 20 нм с  $\gamma_{Au} = 50\%$  в латеральной геометрии при освещении на длинах волн 404 и 633 нм. Оказалось, что величина фотопроводимости не зависит от приложенного напряжения в диапазоне 0.1–0.9 В и имеет корневую зависимость от мощности света. Очевидно, что фотопроводимость слоев nano-Si обусловлена поглощением света в Si НЧ, т.к. поглощение света в Au НЧ не приводит к рождению дополнительных носителей заряда.

#### ***Зависимость ВАХ и фоточувствительности от соотношения Si/Au в композитном слое***

Анализ зависимости формы ВАХ от состава nano-Si-Au слоя оказался затруднен вследствие достаточно большого разброса экспериментальных данных даже среди структур со слоями одного состава. Причины такого разброса будут обсуждаться ниже. Однако полученные результаты позволяют утверждать, что, по крайней мере, в диапазоне  $\gamma_{Au}$  от 0 до  $\sim 50\%$  существует закономерность: с увеличением содержания золота в композитном слое  $\gamma_{Au}$  коэффициент выпрямления ВАХ структур уменьшается. Типичные ВАХ структур с композитными nano-Si-Au слоями различного состава представлены на рисунке 4.21.

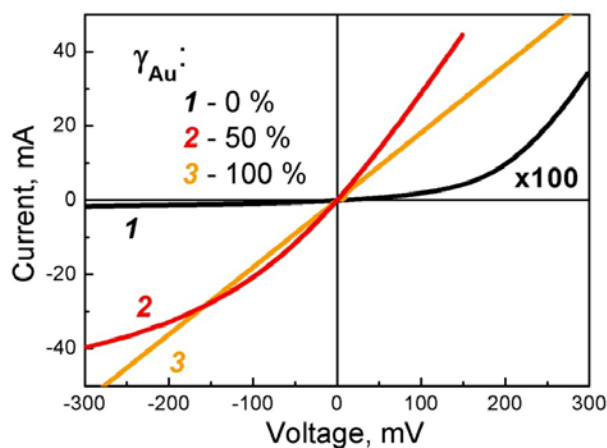


Рисунок 4.21 – Типичные ВАХ структур с композитными nano-Si-Au слоями различного состава.

Видно, что ВАХ структуры со слоем, состоящим только из Au наночастиц (nano-Au) ( $\gamma_{Au} = 100\%$ ), – линейная. Это позволяет утверждать, что слой nano-Au образует невыпрямляющий контакт с подложкой. При этом было показано, что нанесение на подложку Au пленки другими методами (термическое и магнетронное напыление) дает выпрямляющий контакт (и ВАХ, характерную для диода Шоттки). Известно [143], что высота барьера на границе металл–полупроводник определяется соотношением их работ выхода, а также наличием промежуточного слоя и плотностью поверхностных состояний. В идеальном случае тесного контакта между металлом и полупроводником *p*-типа (промежуточный слой и поверхностные состояния отсутствуют) высота барьера  $q\phi_{Vp}$  определяется разницей работы выхода металла  $q\phi_m$  и сродства к электрону полупроводника  $q\chi$ :  $q\phi_{Vp} = E_g - q(\phi_m - \chi)$ , где  $q$  – заряд электрона. Барьер на границе Au/*p*-Si настолько низок ( $q\phi_{Vp} = 0.34$  эВ), что при комнатной температуре контакт проявляет омические свойства [147]. В противоположном случае, если плотность поверхностных состояний достаточно велика, высота барьера определяется состоянием поверхности и практически не зависит от работы выхода металла [143].

На поверхности кремния всегда существует слой т.н. собственного или естественного оксида кремния толщиной несколько нанометров, а также достаточно большая плотность поверхностных состояний с захваченным зарядом. В результате напыление Au магнетронным или термическим методом практически не влияет на изгиб зон подложки, обусловленный плотностью захваченного заряда, и контакт Au/*p*-Si получается выпрямляющим. В процессе лазерного электродиспергирования наночастицы Au, по-видимому, модифицируют поверхность подложки *p*-Si, пробивая тонкий собственный оксид. В результате образуется омический контакт, как это должно быть для Au и *p*-Si в случае тесного контакта.

Нанесение методом ЛЭД наночастиц кремния не так сильно влияет на состояние поверхности подложки, и переход на границе  $\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  обладает выпрямляющими свойствами (кривая 1 на рисунке 4.21). В пользу предложенной интерпретации свидетельствуют результаты исследования влияния толщины промежуточного слоя  $\text{nano-Si}$  на вид ВАХ. На рисунке 4.22 представлены ВАХ структур  $\text{Au}/\text{nano-Si-Au}/\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  с композитным слоем  $\text{nano-Si-Au}$  ( $\gamma_{\text{Au}} \sim 50\%$ ) толщиной  $\sim 100$  нм и промежуточным слоем  $\text{nano-Si}$  толщиной от 0 до 20 нм. Видно, что с увеличением толщины промежуточного слоя уменьшаются токи и в прямом, и в обратном направлениях, при этом коэффициент выпрямления ВАХ увеличивается.

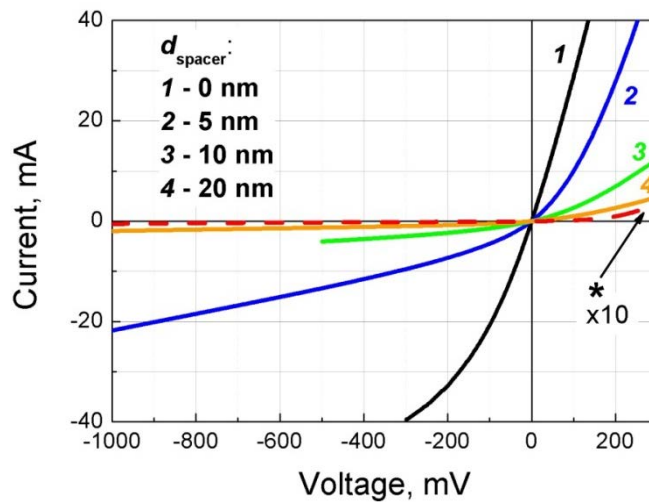


Рисунок 4.22 – ВАХ структур  $\text{Au}/\text{nano-Si-Au}/\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  с композитным слоем  $\text{nano-Si-Au}$  ( $\gamma_{\text{Au}} \sim 50\%$ ) толщиной  $\sim 100$  нм и промежуточным слоем  $\text{nano-Si}$  толщиной  $d_{\text{spacer}}$ , нм: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20. Пунктирной линией показана ВАХ структуры  $\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  со слоем  $\text{nano-Si}$  толщиной 100 нм.

С увеличением толщины промежуточного слоя  $d_{\text{spacer}} > 5$  нм спектральная чувствительность структур  $\text{Au}/\text{nano-Si-Au}/\text{nano-Si}/p\text{-Si}$  падает, поэтому в качестве оптимального был выбран промежуточный слой  $\text{nano-Si}$  толщиной 5 нм. На примере структуры с  $\gamma_{\text{Au}} \sim 50\%$  было показано, что такой промежуточный слой обеспечивал уменьшение обратного темнового тока при сохранении большой спектральной чувствительности структур. Далее везде, где речь пойдет о структурах  $\text{Au}/\text{nano-Si-Au}/p\text{-Si}$  с композитными слоями, будет подразумеваться наличие промежуточного слоя толщиной 5 нм.

На рисунке 4.23 представлены спектры чувствительности структур с различным содержанием Au в композитном слое. Видно, что все структуры с композитным слоем обладают спектральной чувствительностью в широком диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм. Чувствительность сильно зависит от состава композитного слоя, в то время как

форма спектра при изменении  $\gamma_{Au}$  почти не меняется. С увеличением содержания Au в композитном слое  $\gamma_{Au}$  сначала происходит увеличение спектральной чувствительности структур от  $\sim 0.1$  А/Вт при  $\gamma_{Au} = 0\%$  до значений, превосходящих 10 А/Вт при  $\gamma_{Au} = 40\%$ . При дальнейшем увеличении содержания Au, когда  $\gamma_{Au}$  становится больше 40%, чувствительность падает. Таким образом, для создания структур с наибольшей спектральной чувствительностью оптимальным составом композитного слоя является  $\gamma_{Au} \sim 40\text{--}50\%$ , т.е. соотношение Si и Au наночастиц, близкое к 1:1. При этом зависимость  $S(\lambda)$  для структур с  $\gamma_{Au} \geq 40\%$  проходит выше линии, соответствующей квантовой эффективности  $\eta = 1$ , что позволяет переписать формулу для фоточувствительности (2.6), введя в нее коэффициент усиления фототока  $G$ :

$$S(\lambda) = \eta \cdot G \cdot \frac{e}{h\nu}. \quad (4.1)$$

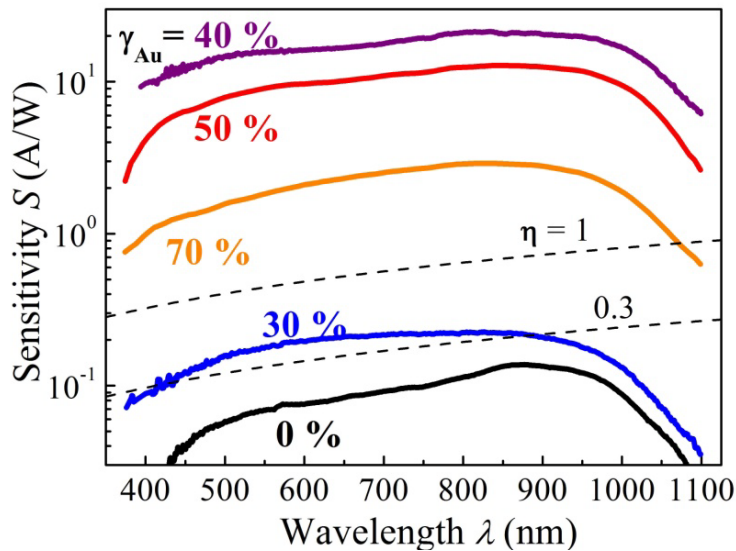


Рисунок 4.23 – Спектры чувствительности структур Au/nano-Si-Au/p-Si с различным содержанием золота  $\gamma_{Au}$  в композитном слое. К структурам приложено запорное напряжение 1.3 В. Пунктиром показаны линии постоянной квантовой эффективности  $\eta = 0.3$  и 1.

После некоторой оптимизации верхнего контакта для структуры с  $\gamma_{Au} = 50\%$  был получен спектр чувствительности, представленный на рисунке 4.24. Видно, что чувствительность такой структуры при приложении запорного напряжения всего 0.4 В превышает 10 А/Вт в диапазоне длин волн от 400 до 1000 нм. Полагая квантовую эффективность  $\eta = 1$ , получаем коэффициент усиления фототока в видимом диапазоне спектра  $G > 30$ .



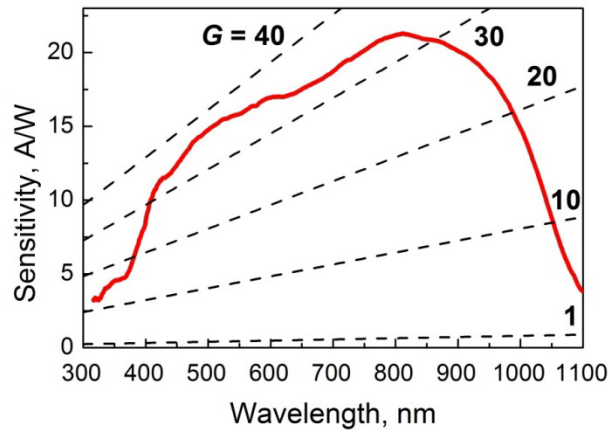


Рисунок 4.24 – Спектр чувствительности структуры Au/nano-Si-Au/p-Si с  $\gamma_{Au} = 50\%$ . К структуре приложено запорное напряжение 0.4 В. Пунктиром показаны линии, соответствующие постоянному коэффициенту усиления  $G$ .

### ***Зависимость фототока от мощности света и от напряжения на образце***

Была исследована зависимость фототока структур с композитными слоями от мощности падающего на структуру света. Оказалось, что для структур с малыми  $\gamma_{Au}$  (усиления нет,  $G = 1$ ) фототок линеен по мощности падающего на образец света в широких пределах, а для больших  $\gamma_{Au}$  (усиление фототока,  $G > 1$ ) фототок начинает насыщаться при плотности мощности  $W \sim 0.1$  мВт/см<sup>2</sup>. Типичные зависимости фототока для структур этих двух типов приведены на рисунке 4.25. Таким образом, чувствительность структур, в которых проявляется усиление фототока, максимальна при очень малых мощностях света. Это означает, что такие структуры потенциально могут быть использованы для детектирования слабых световых сигналов.

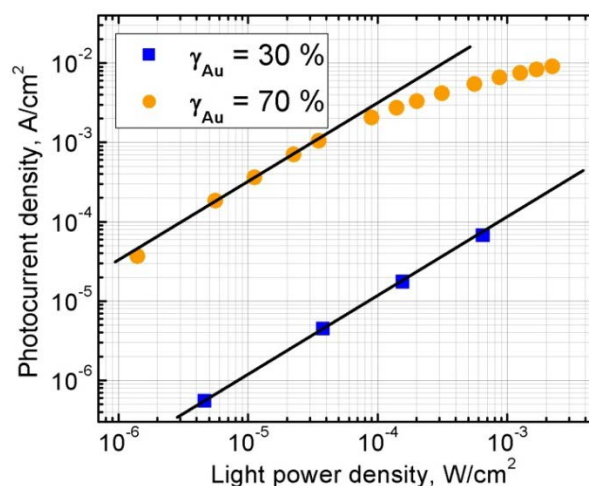


Рисунок 4.25 – Зависимости плотности фототока на длине волны 633 нм от плотности мощности света для двух структур с различным содержанием золота в композитном слое. К структурам приложено запорное смещение  $\sim 1$  В.

Была также изучена зависимость чувствительности структур с композитными слоями различного состава от приложенного к ним напряжения. Было показано, что для структур с  $\gamma_{Au} < 40\%$  (нет усиления фототока,  $G = 1$ ) чувствительность практически не зависит от приложенного запорного смещения в диапазоне от 0 до 2 В. Наоборот, для структур с  $\gamma_{Au} > 40\%$  (есть усиление фототока,  $G > 1$ ), чувствительность растет при увеличении запорного смещения от 0 до  $\sim 0.5$  В, при этом усиление фототока наблюдается уже при смещениях  $\sim 100$  мВ. Рисунок 4.26 иллюстрирует обнаруженные зависимости. С ростом напряжения от 0.5 до 0.6 В фототок структуры с  $\gamma_{Au} = 40\%$  начинает падать, что связано с разогревом образца за счет протекания большого темнового тока.

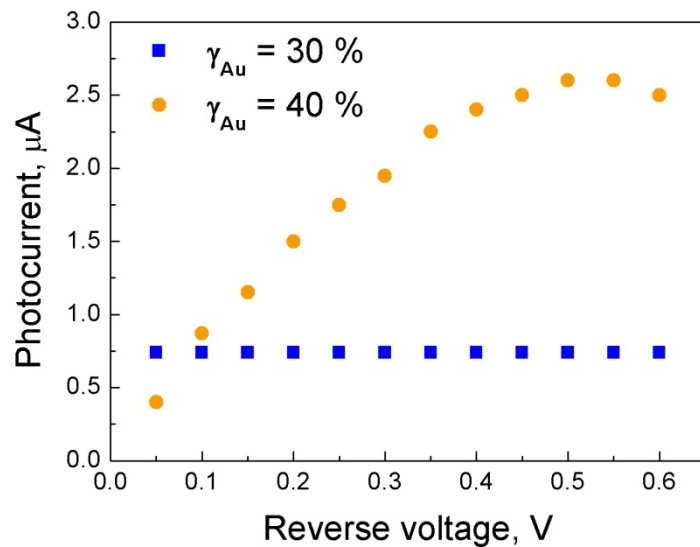


Рисунок 4.26 – Зависимости фототока двух структур с различным содержанием золота в композитном слое от приложенного запорного напряжения. Возбуждение фототока проводилось светом из видимой области спектра.

Следует обратить внимание, что под действием света прямой ток в структурах с  $\gamma_{Au} \geq 40\%$  увеличивается, более того, при этом может наблюдаться также и усиление фототока при достаточно больших прямых смещениях. На рисунке 4.27 представлены ВАХ структуры с  $\gamma_{Au} \sim 50\%$ , измеренные в темноте и под действием лазерного излучения на длине волны 404 нм с разной мощностью. При этом с увеличением  $\gamma_{Au}$  величина фотоэдс и фототока короткого замыкания уменьшаются, хотя и не до нуля.



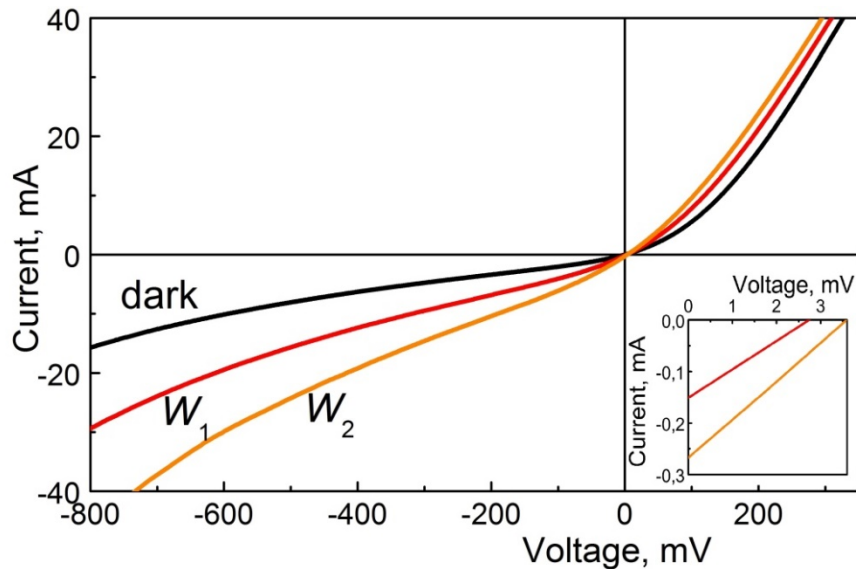


Рисунок 4.27 – ВАХ структуры с  $\gamma_{\text{Au}} \sim 50\%$ , измеренные в темноте (dark), а также при освещении структуры белым светом разной мощности ( $W_1 < W_2$ ). На вставке показан четвертый квадрант ВАХ (фотоэдс – фототок короткого замыкания) в увеличенном масштабе.

### ***Механизмы усиления фототока***

Приведем еще раз основные особенности фотоэлектрических свойств исследованных Au/nano-Si-Au/p-Si структур, требующие объяснения:

1. Большая фоточувствительность во всей спектральной области чувствительности свидетельствует о наличии механизма усиления фототока, причем коэффициент усиления  $G$  достигает 35.
2. Увеличение объемной доли Au в композитном слое  $\gamma_{\text{Au}}$  от 0 до 40% приводит к ухудшению выпрямляющих свойств структур и одновременно к увеличению спектральной чувствительности.
3. Для малых  $\gamma_{\text{Au}}$  (нет усиления,  $G = 1$ ) фототок линеен по мощности падающего на образец света в широких пределах; для больших  $\gamma_{\text{Au}}$  ( $G > 1$ ) фототок начинает насыщаться при  $W_{\text{light}} \sim 0.1 \text{ мВт/см}^2$ .
4. Для малых  $\gamma_{\text{Au}}$  (нет усиления,  $G = 1$ ) чувствительность почти не зависит от приложенного напряжения; для больших  $\gamma_{\text{Au}}$  ( $G > 1$ ) чувствительность растет с увеличением приложенного напряжения.
5. С увеличением  $\gamma_{\text{Au}}$  величина фотоэдс и фототока короткого замыкания уменьшаются.
6. Под действием света ток в пропускном направлении увеличивается, при этом может наблюдаться усиление:  $G > 1$ .

Полученная высокая чувствительность возможна только при наличии внутреннего усиления фототока в структурах с композитными  $\text{nanop-Si-Au}$  слоями. В качестве основных механизмов внутреннего усиления фототока в полупроводниковых фотодетекторах можно выделить (см. главу 1, п. 1.4.2):

- образование дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации фотоносителей в сильном электрическом поле;
- образование дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями, возбужденными в результате поглощения квантов света большой энергии;
- плазмонное усиление;
- усиление фотопроводимости, которое может быть реализовано в фоторезисторах в случае, если время пролета фотоносителей через фоторезистор меньше их времени жизни;
- транзисторное усиление фототока (фототранзисторный эффект), имеющее место в фототранзисторах.

Мы полагаем, что первые три механизма не реализуются в структурах с композитными  $\text{nanop-Si-Au}$  слоями. Так, для ударной ионизации фотоносителей в объемном кремнии необходимы поля, превышающие  $10^5 \text{ В/см}$  [143]. Усиление фототока в исследуемых структурах наблюдается уже при напряжении  $\sim 100 \text{ мВ}$ , что соответствует напряженности поля  $\sim 10^4 \text{ В/см}$  в предположении, что все напряжение падает на слое  $\text{nanop-Si-Au}$  толщиной  $100 \text{ нм}$ . Кроме того, проводимость композитных слоев с  $\gamma_{\text{Au}} > 30 \%$  достаточно велика, поэтому маловероятно, что бóльшая часть приложенного к структуре напряжения падает на слое. Ударная ионизация горячими фотоносителями, возбужденными в результате поглощения квантов света большой энергии, имеет пороговый по  $h\nu$  характер (см. главу 1, п. 1.4.2 и главу 4, пп. 4.3.1, 4.3.2). Плазмонное усиление фототока носит резонансный характер и возможно только на частоте  $h\nu$  возбуждения поверхностного плазмона в Au НЧ. Однако усиление фототока в структурах с композитным слоем наблюдается во всей спектральной области чувствительности. Таким образом, в исследуемых структурах могут быть реализованы только последние два из перечисленных вариантов усиления (усиление фотопроводимости и транзисторное усиление фототока). Рассмотрим свойства исследованных структур, которые свидетельствуют в пользу того и другого механизмов усиления.

### Усиление фотопроводимости

Основываясь на анализе ВАХ, мы предполагаем, что исследуемые структуры могут быть представлены эквивалентной схемой, состоящей из фотодиода и фотопроводника, включенных параллельно (рисунок 4.28 а). В композитном слое перенос фотоносителей, рожденных в Si наночастице, может происходить по двум типам каналов (рисунок 4.28 б): первый включает только цепочки Si наночастиц, которые образуют выпрямляющий контакт с подложкой, а второй – как Si, так и Au наночастицы, при этом последние образуют с подложкой омический контакт. Вклад фотопроводимости в общий фотоответ структуры может быть значительным. Действительно, в случае, когда время пролета фотоносителей через фотопроводник ( $T_{tr}$ ) меньше времени жизни ( $\tau$ ), происходит усиление фотопроводимости, определяемое как [98]:  $G = \tau/T_{tr}$ .

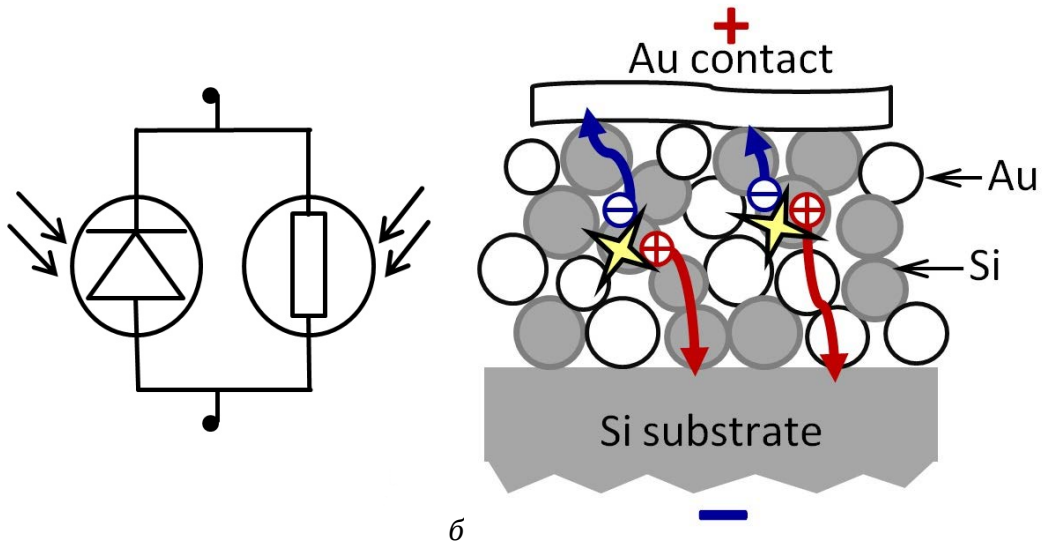


Рисунок 4.28 – Эквивалентная схема структуры с композитным nano-Si-Au слоем (а) и схематичное изображение протекания фототока через композитный слой (б).

Предложенную модель подтверждают следующие аргументы:

- Композитные Si-Au слои обладают фотопроводимостью в видимой области спектра. Таким образом, поглощение света в композитном Si-Au слое приводит к появлению фототока в структуре.
- Увеличение содержания Au в композитном слое  $\gamma_{Au}$  до  $\sim 40\%$  приводит, с одной стороны, к ухудшению выпрямляющих свойств исследуемых структур, с другой стороны — к росту спектральной чувствительности.
- Проведем оценку времени переноса носителей заряда через слой nano-Si-Au ( $T_{tr}$ ). Проводимость через композитный слой носит прыжковый характер (за счет туннелирования между ближайшими наночастицами). Тогда  $T_{tr} = t_0 \cdot N$ , где  $t_0 \sim 10^{-13}$  с —

время туннелирования электронов между наночастицами [148],  $N \sim 10\text{--}50$  — количество прыжков при толщине слоя 20–100 нм и размере наночастиц  $\sim 2$  нм. Отсюда времени переноса  $T_{tr} \sim (1\text{--}5) \cdot 10^{-12}$  с. При времени жизни электронов в аморфном кремнии порядка  $\tau \sim 10^{-10}$  с [149] коэффициент усиления  $G = \tau/T_{tr}$  равен 20–100.

- При поглощении света увеличивается не только величина обратного тока, но также и ток при прямом смещении, что не наблюдается в фотодиодных структурах, но характерно для фотопроводника. В структурах диодного типа при освещении обратный ток по модулю увеличивается, а прямой — уменьшается [1]. Наблюдаемое в эксперименте усиление фототока при прямом смещении также не противоречит предложенной схеме (рисунок 4.28).
- Предложенная эквивалентная схема объясняет тот факт, что с увеличением  $\gamma_{Au}$  величина фотоэдс и фототока короткого замыкания уменьшаются. Величина фотоэдс и фототока короткого замыкания определяется характеристиками фотодиода, который оказывается шунтирован небольшим сопротивлением фотопроводника.
- Насыщение фототока структур с большим  $\gamma_{Au}$  при увеличении мощности света может быть объяснено, если в слое nano-Si существуют ловушки, захватывающие носители одного типа. Захват на ловушки носителей одного типа приводит к увеличению времени жизни носителей другого типа, а значит, увеличивает коэффициент усиления фотопроводимости. Мощность света, при которой наступает насыщение фототока, определяется числом ловушек в слое: если все ловушки оказываются занятыми, то при дальнейшем увеличении мощности света усиления фототока не происходит.

### ***Транзисторное усиление фототока***

Для больших значений  $\gamma_{Au}$  ВАХ исследованных структур становятся слабо выпрямляющими и характеризуются большими токами в обоих направлениях. Можно предположить, что, как и в случае структуры Au/*p*-Si с барьером Шоттки, перенос заряда через структуру осуществляется только основными носителями — дырками. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о том, что барьеры для дырок на границе Au/nano-Si-Au и nano-Si-Au/*p*-Si невелики. Тогда фототранзисторный эффект в структуре Au/nano-Si-Au/*p*-Si может быть описан следующим образом. При поглощении света в подложке *p*-Si и в слое nano-Si-Au рождаются электрон-дырочные пары. Если предположить, что часть фотоэлектронов, родившихся в слое или в подложке в пределах диффузионной длины от слоя, захватывается на ловушки в слое nano-Si-Au или на границе слой – подложка, то такой захваченный заряд понижает барьер для дырок.

Благодаря этому дырочный ток увеличивается. Тогда фототок, измеряемый при освещении, складывается из тока фотодырок и добавки к темновому току за счет понижения высоты барьера при освещении — происходит транзисторное усиление фототока.

В такой модели при обратном смещении Au контакт играет роль эмиттера, подложка  $p$ -Si — роль коллектора, а слой  $\text{nano-Si-Au}$  представляет собой базу. Для получения большого коэффициента усиления необходимо, чтобы база была «тонкой»: дополнительные дырки, инжектированные из контакта должны проходить базу быстро так, чтобы ток рекомбинации дырок с захваченными электронами был мал. Это требование аналогично необходимости уменьшать время прохождения фотоносителей через слой ( $T_{tr}$ ) в модели усиления фотопроводимости.

Транзисторная модель позволяет объяснить следующие экспериментальные факты:

- Усиление фототока во всей области чувствительности. Действительно, в предложенной модели коэффициент усиления существенным образом не зависит от длины волны света в области поглощения подложки и слоя.
- Усиление фототока при прямом смещении. В этом случае роль эмиттера играет  $p$ -Si подложка, а Au контакт — роль коллектора. Несимметричность структуры объясняет несимметричность ВАХ. Стоит отметить, что семейство ВАХ  $\text{Au/nano-Si-Au/p-Si}$  структур заметно отличается от ВАХ фототранзистора (см. рисунок 1.34 *a* в главе 1) тем, что при увеличении приложенного смещения ток не выходит на насыщение. Возможно, однако, что насыщение наступает при больших значениях напряжения, вне измеренного диапазона. Кроме того, в работе [150] наблюдали усиление фототока в изотипном гетеропереходе, причем темновые ВАХ структуры имели выпрямляющий характер, а механизм усиления фототока оказался подобен описанному выше фототранзисторному усилению.
- Малость фотоэдс и фототока короткого замыкания в структурах, в которых наблюдается усиление. В фототранзисторе эмиттерный и коллекторный переходы включены встречно, поэтому знаки фотоэдс противоположны, и суммарная фотоэдс определяется лишь несимметричностью структуры. Суммарный фототок короткого замыкания мал по той же причине.
- Насыщение фототока структур с большим  $\gamma_{Au}$  при увеличении мощности света. В рамках рассматриваемой модели усиление фототока обеспечивается появлением избыточного заряда в базовой области за счет захвата фотоэлектронов, поэтому

насыщение фототока может быть объяснено так же, как и в модели усиления фотопроводимости — за счет заполнения ловушек.

Таким образом, оба рассмотренных механизма — усиление фотопроводимости и фототранзисторный эффект — могут объяснить бóльшую часть полученных экспериментальных результатов. Более того, в некоторых аспектах эти два механизма не противоречат друг другу. Так, в обоих случаях важную роль играет захват фотоносителей одного типа ловушками в композитном слое или на границе слой – подложка, а для получения больших коэффициентов усиления важно, чтобы время прохождения через композитный слой фотоносителей другого типа было как можно короче.

#### 4.4 Выводы к Главе 4

1. Показано, что нанопористый кремний в структурах Au/por-Si/p-Si играет роль «широкозонного окна» благодаря увеличению ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерного эффекта.
2. Обнаружено пороговое возрастание эффективности фототока в структурах Au/por-Si/p-Si в УФ области спектра. Показано существование корреляции между величиной пороговой энергии фотонов  $h\nu_{\text{thr}}$ , при которой начинается рост, и положением максимума спектра ФЛ пористого кремния, принятого за оценку эффективной ширины запрещенной зоны ( $E_g^*$ ):  $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$ . Обнаруженный эффект объясняется рождением дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотоносителями в ансамбле наночастиц. По нашим сведениям, это первое наблюдение данного эффекта в фотоэлектрических свойствах структур с Si наночастицами.
3. В структурах Au/SiO<sub>x</sub>/np-Si/p-Si обнаружен рост квантовой эффективности фототока с увеличением энергии кванта света в коротковолновой части спектра. Показано, что рост квантовой эффективности обусловлен ударной ионизацией горячими фотоносителями примесных уровней, находящихся на глубине  $\sim 0.8$  эВ от края оптической щели.
4. Подвергнутые высокотемпературному отжигу в кислороде структуры Au/nano-Si/p-Si обладают фоточувствительностью в области 350–500 нм на порядок

превышающей фоточувствительность не отождженных структур, что объясняется транзисторным усилением фототока.

5. Структуры Au/nano-Si-Au/p-Si с композитными слоями nano-Si-Au, состоящими из Si и Au НЧ, обладают фоточувствительностью более 15 А/Вт в широком спектральном диапазоне (500–1000 нм) и коэффициентом усиления фототока, достигающим 35. Увеличение объемной доли Au в композитном слое от 0 до 40% приводит к ухудшению выпрямляющих свойств структур и одновременно к увеличению их спектральной чувствительности. Усиление фототока в структурах Au/nano-Si-Au/p-Si может объясняться как механизмом усиления фотопроводимости, так и транзисторным усилением фототока.

## Заключение

В работе исследованы оптические и фотоэлектрические свойства четырех типов слоев, полученных разными методами и содержащих аморфные и кристаллические наночастицы кремния, и структур с такими слоями. Ниже сформулированы основные результаты работы и выводы.

1. Методом лазерного электродиспергирования и его модификациями получены слои плотноупакованных аморфных наночастиц кремния и окисленных наночастиц кремния с разной степенью окисления, а также композитные слои, состоящие из наночастиц кремния и золота с различным объемным соотношением Si:Au.
2. Показано, что отжиги в кислороде при температуре  $\sim 1000$  °C приводят к значительному усилению фотолюминесценции слоев плотноупакованных аморфных наночастиц кремния, полученных лазерным электродиспергированием. Это объясняется уменьшением количества центров безызлучательной рекомбинации вследствие пассивации поверхности аморфных наночастиц кислородом. Появление в спектре фотолюминесценции дополнительного коротковолнового максимума связано с излучательной рекомбинацией в кремниевых нанокристаллах, образующихся в слое после отжига за счет кристаллизации некоторой части аморфных наночастиц.
3. Показано, что спектральная область fotocувствительности всех исследованных структур со слоями наночастиц кремния, полученными разными методами, расширена в коротковолновую область по отношению к структурам на основе объемного кремния. Так, в спектре фототока структур со слоем нанопористого кремния, который представляет собой ансамбль кремниевых нанокристаллов, наблюдаются два широких пика с максимумами при  $\lambda \sim 1000$  и 550 нм. Эти максимумы обусловлены вкладами в фототок от кремниевой подложки и от слоя пористого кремния, соответственно.
4. В спектрах квантовой эффективности фототока структур с нанопористым кремнием обнаружено пороговое возрастание эффективности фототока в УФ области. Установлена корреляция между величиной пороговой энергии фотонов ( $h\nu_{\text{thr}}$ ), при которой начинается рост, и эффективной шириной запрещенной зоны пористого кремния ( $E_g^*$ ):  $h\nu_{\text{thr}} \approx 2E_g^*$ . Эффект объяснен в рамках описанной в литературе модели рождения дополнительных электрон-дырочных пар в результате ударной ионизации горячими фотонносителями в ансамбле наночастиц. По нашим сведениям, это первое наблюдение данного эффекта в фотоэлектрических свойствах структур с Si наночастицами.



5. Максимум спектра fotocувствительности отоженных структур со слоем наночастиц кремния, полученным лазерным электродиспергированием, смещен в коротковолновую сторону по отношению к спектру исходных (неотоженных) структур. В области 350–500 нм fotocувствительность отоженных структур примерно на порядок превышает чувствительность неотоженных, что обусловлено транзисторным усилением фототока.
6. Обнаружено, что в структурах со слоем аморфных наночастиц кремния в матрице субоксида кремния, полученных методом модифицированного магнетронного распыления, наблюдается рост квантовой эффективности фототока с увеличением кванта света  $h\nu \gtrsim 2.4\text{--}2.5$  эВ. Показано, что этот рост обусловлен ударной ионизацией примесных уровней горячими фотоносителями.
7. В структурах с композитным слоем, состоящим из наночастиц кремния и золота и изготовленным модифицированным методом лазерного электродиспергирования на *p*-Si подложках, получено значительное усиление фототока в широкой спектральной области. При объемном соотношении Si:Au в слое  $\sim 1:1$  структуры обладают fotocувствительностью более 15 А/Вт в диапазоне длин волн 500–1000 нм и коэффициентом усиления фототока, достигающим 35. Усиление фототока в таких структурах может объясняться как механизмом усиления фотопроводимости, так и транзисторным усилением фототока. Показана перспективность этих структур для создания фотодетекторов слабых сигналов с расширенной спектральной областью чувствительности.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

- [A1] O.M. Sreseli, O.S. El'tsina, L.V. Belyakov, and D.N. Goryachev. Observation of space-separated multiexciton generation in photocurrent of Au/por-Si/p-Si structure // Appl. Phys. Lett. **95**, 031914-1-3 (2009).
- [A2] О.Б. Гусев, Ю.С. Вайнштейн, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния. Письма в ЖЭТФ **94**, 402–405 (2011).
- [A3] O.M. Sreseli, O.B. Gusev, J.S. Vainshtein, Yu.K. Undalov, O.S. Yeltsina, A.A. Sitnikova, E.I. Terukov. Photocurrent and Photoluminescence of Amorphous Silicon Nanoclusters Embedded in Silicon Suboxide Matrix // Solid State Phenomena **178–179**, 465–470 (2011).

- [A4] Olga S. Yeltsina, Dmitrii A. Andronikov, Alexei V. Kukin, Julia S. Vainshtein, and Olga M. Sreseli. Influence of oxygen on light emission from amorphous silicon nanoclusters // *Phys. Status Solidi C* **9**, 1471–1473 (2012).
- [A5] J.S. Vainshtein, O.S. Yeltsina, E.I. Terukov, O.M. Sreseli. Photocurrent and photovoltage spectroscopy of amorphous silicon nanoclusters // *Physica E* **49**, 72–75 (2013).
- [A6] О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, М.Ю. Семерухин, Д.А. Явсин, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Оптические постоянные тонких пленок наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования // *ФТП* **47**, 1376–1380 (2013).
- [A7] О.С. Кен, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, С.Н. Данилов, А.Н. Смирнов, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Спектральные особенности фотоответа структур с наночастицами кремния // *ФТП* **48**, 1555–1561 (2014).
- [A8] О.С. Кен, В.С. Левицкий, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич, В.Ю. Давыдов, О.М. Сресели. Оптические и структурные свойства композитных слоев Si:Au, полученных лазерным электродиспергированием // *ФТП* **50**, 423–430 (2016).
- [A9] O. Ken, D. Yavsin, P. Dementev, S. Gurevich, O. Sreseli. Dual mechanism of photoresponse in composite Si–Au nanolayers crystalline silicon // *Phys. Status Solidi A* **213**, 2906–2910 (2016).
- [A10] О.М. Сресели, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев. Рост фототока в пористом кремнии при больших энергиях квантов // Тезисы докладов IX Российской конференции по физике полупроводников «Полупроводники 2009», Новосибирск-Томск, 28 сентября – 3 октября 2009, с. 157.
- [A11] О.С. Ельцина, Ю.С. Вайнштейн, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, О.М. Сресели. Рост эффективности фотоответа нанопористого кремния в УФ-диапазоне // Труды XIV международного симпозиума «Нанопизика и наноэлектроника», 15–19 марта 2010 г., Нижний Новгород, с. 480–481.
- [A12] О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Фотоэлектрические и электрические свойства слоев наночастиц кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования // Сборник трудов Международной школы-конференции молодых ученых «Современные проблемы физики», 9–11 июня 2010, Минск, с. 140–144.
- [A13] О.М. Сресели, Ю.С. Вайнштейн, О.С. Ельцина, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев, Е.И. Теруков, С.А. Гуревич. Наноструктурированные квантово-размерные слои для использования в фотодетекторах // Сборник трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 28 июня – 1 июля 2010 года, Санкт-Петербург, с. 275–276.

- [A14] О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, Ю.С. Вайнштейн, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Фотоэлектрические и электрические свойства слоев нанокристаллического кремния, полученных методом лазерного электродиспергирования // Сборник трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 28 июня – 1 июля 2010 года, Санкт-Петербург, с. 327–328.
- [A15] Olga M. Sreseli, Olga S. Yeltsina, Julia S. Vainstein, Oleg B. Gusev. Photoluminescence of the quantum-sized amorphous Si particles // Extended Abstracts of the 8<sup>th</sup> International Conference “Porous Semiconductors – Science and Technology”, Malaga, Spain, 25–30.03.2012, pp.241–242.
- [A16] Ю.С. Вайнштейн, О.Б. Гусев, О.С. Ельцина, Е.И. Теруков, О.М. Сресели. Спектроскопия фототока структур с аморфными нанокластерами // Сборник трудов VIII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 2–5 июля 2012, Санкт-Петербург, с. 416–417.
- [A17] Julia Vainshtein, Olga Yeltsina, Oleg Gusev, and Olga Sreseli. Photocurrent and photovoltaic spectroscopy of amorphous Si nanoclusters // Final Program of the 31<sup>st</sup> International Conference on the Physics of Semiconductors, July 29<sup>th</sup> to August 3<sup>rd</sup>, 2012, Zurich, Switzerland, pp. 271–272.
- [A18] О.М. Сресели, С.А. Гуревич, О.С. Ельцина, Д.А. Андроников, М.Ю. Семерухин, Д.А. Явсин, Ю.С. Вайнштейн. Особенности оптических свойств плотноупакованных наночастиц аморфного кремния // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2013, с. 202.
- [A19] Ю.С. Вайнштейн, О.Б. Гусев, Ю.К. Ундалов, О.С. Ельцина, И.Н. Трапезникова, Е.Е. Терукова, О.М. Сресели. Примесная ударная ионизация в слоях нанокластеров аморфного кремния в матрице субоксида кремния // Тезисы докладов XI Российской конференции по физике полупроводников, Санкт-Петербург, 16–20 сентября 2013, с. 341.
- [A20] О.С. Кен, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, О.М. Сресели. Фотоэлектрические характеристики структур на основе аморфных наночастиц кремния // Сборник трудов XI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 7–10 июля 2014, Санкт-Петербург, с. 140–141.
- [A21] O.S. Ken, D.A. Yavsin, D.A. Andronikov, A.V. Kukin, A.N. Smirnov, O.M. Sreseli, S.A. Gurevich. Spectral features of the photoresponse of the structures with densely-packed amorphous and crystalline silicon nanoparticles // Proceedings of the 23<sup>rd</sup> International Symposium “Nanostructures: Physics and Technology”, Saint Petersburg, Russia, June 22–26, 2015, pp. 149-150.

[A22] О. С. Кен, Д. А. Явсин, С. А. Гуревич, О. М. Сресели. Нанокompозитные слои Si-Au и лавинное умножение в гетеропереходах на их основе // Тезисы докладов XII Всероссийской конференции по физике полупроводников «Полупроводники 2015», Ершово, 21–25 сентября 2015 г., с. 264.

[A23] Olga S. Ken, Denis A. Yavsin, Sergey A. Gurevich, Olga M. Sreseli. New Composite Layers of Si and Au Nanoparticles for Photo- and Optoelectronics // Materials of the 10<sup>th</sup> International Conference “Porous Semiconductors – Science and Technology”, March 6–11, 2016, Tarragona, Spain, pp.174–175.

[A24] Д.А. Явсин, О.С. Кен, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. Усиление поперечной фотопроводимости в композитных слоях Si-Au на кристаллическом кремнии // Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 4–7 июля 2016, Санкт-Петербург, с.64–65.

В заключение я хотела бы выразить искреннюю благодарность моему научному руководителю, Ольге Михайловне Сресели, за всестороннюю помощь в научной работе, терпение, внимание и доброе отношение ко мне. Я глубоко признательна Д.Н. Горячеву за помощь и постоянный интерес к моей работе.

Я благодарна моим соавторам и коллегам за плодотворное научное сотрудничество и отдельно Ю.С. Вайнштейн за дружескую поддержку. Глубокую благодарность хочется выразить С.А. Гуревичу, Е.И. Терукову и Ю.В. Тархину за исключительно полезные научные дискуссии, советы и интерес к моей работе, а также М.П. Михайловой за помощь в работе над диссертацией. Отдельно хотелось бы поблагодарить Д.А. Явсина, Д.А. Андроникова, Ю.К. Ундалова и Н.А. Королеву, которые создали исследованные в данной работе структуры. Я глубоко ценю постоянную всестороннюю поддержку заведующих лабораторией нелинейных оптических и фотоэлектрических явлений в полупроводниках В.В. Белькова и Е.В. Берегулина. Крайне важным для меня было сотрудничество с С.Д. Ганичевым и С.Н. Даниловым из Университета Регенсбурга (Германия).

Я благодарна моей семье и друзьям, чьи внимание и поддержка помогали мне во время работы над диссертацией.

## Список основных сокращений и условных обозначений

a-Si	аморфный кремний
a-Si:H	аморфный гидрогенизированный кремний
$E_g$	ширина запрещенной зоны полупроводника
$E_g^*$	эффективная ширина запрещенной зоны полупроводника
nano-Si-Au	композитный слой, состоящий из наночастиц кремния и золота, полученный модифицированным методом лазерного электродиспергирования
nano-Si	слой, состоящий из наночастиц кремния, полученный методом лазерного электродиспергирования
nano-Si:O	полученный методом лазерного электродиспергирования слой наночастиц кремния, поверхность которых пассивирована кислородом
por-Si	нанопористый кремний
p-Si	монокристаллический кремния p-типа
SiO <sub>x</sub>	аморфный нестехиометрический оксид кремния
SiO <sub>x</sub> <np Si>	слой аморфный наночастиц кремния в SiO <sub>x</sub> матрице, полученный модифицированным методом магнетронного распыления
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ВАХ	вольт-амперные характеристики
ВЧ	высокочастотный
ИК	инфракрасный
КРС	комбинационное рассеяние света
ЛЭД	лазерное электродиспергирование
МДП	структура металл – диэлектрик – полупроводник
МОП	структура металл – оксид – полупроводник
МЭГ	мультиэкситонная генерация
НК	нанокристалл
НЧ	наночастица
ОПЗ	область пространственного заряда
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
СТМ	сканирующая туннельная микроскопия
УФ	ультрафиолетовый
ФЛ	фотолюминесценция
ФП	фотопроводимость

## Список литературы

1. Зи С. Физика полупроводников. т. 2. М. : Мир. — 1984. — 456 с.
2. Ищенко А.А., Фетисов Г.В., Асланов Л.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля. М.: Физматлит. — 2011. — 647 с.
3. Nozik A.J. Quantum dot solar cells, in: Next Generation photovoltaics / ed. Martí A., Luque A. Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd. — 2004. — p. 196–222.
4. Shockley W., Queisser H.J. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells // J. Appl. Phys. — 1961. — Vol. 32. — P. 510–519.
5. Beard M.C. et al. Multiple exciton generation in colloidal silicon nanocrystals // Nano Lett. — 2007. — Vol. 7. — P. 2506–2512.
6. Timmerman D. et al. Space-separated quantum cutting with silicon nanocrystals for photovoltaic applications // Nature Photonics. — 2008. — Vol. 2. — P. 105–109.
7. Atwater H. A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices // Nature Mater. — 2010. — Vol. 9. — P. 205–213.
8. Uhler A. Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon // Bell Syst. Tech. J. — 1956. — Vol. 35. — P. 333–347.
9. Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // Appl. Phys. Rev. — 1996. — Vol. 82. — P. 909–965.
10. Smith R.L., Collins S.D. Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys. — 1992. — Vol. 71. — R1–22.
11. Cole M.W. et al. Microstructure of visibly luminescent porous silicon // Appl. Phys. Lett. — 1992. — Vol. 60. — P. 2800–2802.
12. Горячев Д.Н., Беляков Л.В., Сресели О.М. Электролитический способ приготовления пористого кремния с использованием внутреннего источника тока // ФТП. — 2003. — т. 37. — с. 494–498.
13. Михайлов А.Н. et al. Особенности формирования и свойства светоизлучающих структур на основе ионно-синтезированных нанокристаллов кремния в матрицах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // ФТТ. — 2012. — т. 54. — с. 347–359.
14. Hinds B. et al. Study of  $\text{SiO}_x$  decomposition kinetics and formation of Si nanocrystals in an  $\text{SiO}_2$  matrix // J. Non. Cryst. Solids. — 1998. — Vol. 227–230. — P. 507–512.
15. Kang Z.T., Arnold B., Summers C.J. Synthesis of silicon quantum dot buried  $\text{SiO}_x$  films with controlled luminescent properties for solid-state lighting // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 4477–4482.
16. Cho E.-C. et al. Silicon quantum dot/crystalline silicon solar cells // Nanotechnology. — 2008. — Vol. 19. — P. 245201.

17. Лейер А.Ф., Сафронов Л.Н., Качурин Г.А. Моделирование формирования нанопреципитатов в SiO<sub>2</sub>, содержащем избыточный кремний // ФТП. — 1999. — т. 33. — с. 389–394.
18. Itoh T. et al. Characterization and role of hydrogen in nc-Si:H // J. Non. Cryst. Solids. — 2000. — Vol. 266–269. — P. 201–205.
19. Kim S.K. et al. Size-dependent photocurrent of photodetectors with silicon nanocrystals // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 94. — P. 33–36.
20. Das D., Samanta A. Quantum size effects on the optical properties of nc-Si QDs embedded in an a-SiO<sub>x</sub> matrix synthesized by spontaneous plasma processing // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 17. — P. 5063–5071.
21. Гусев О.Б. и др. Люминесценция аморфных нанокластеров кремния // Письма в ЖЭТФ. — 2011. — т. 94. — с. 402–405.
22. Терехов В.А. и др. Состав и оптические свойства аморфных пленок a-SiO<sub>x</sub>:H с нанокластерами кремния // ФТП. — 2016. — т. 50. — с. 212–217.
23. Patrone L. et al. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation // J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 87 — P. 3829–3837.
24. Makino T. et al. Structural and optical properties of silicon nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in hydrogen background gas // Appl. Phys. A. — 2004. — Vol. 79. — P. 1391–1393.
25. Makimura T., Mizuta T., Murakami K. Laser ablation synthesis of hydrogenated silicon nanoparticles with green photoluminescence in the gas phase // Jpn J. Appl. Phys. — 2002. — Vol. 41. — P. L144–L146.
26. Tull B.R. et al. Formation of silicon nanoparticles and web-like aggregates by femtosecond laser ablation in a background gas // Appl. Phys. A. — 2006. — Vol. 83. — P. 341–346.
27. Gongalsky M.B. et al. Laser-synthesized oxide-passivated bright Si quantum dots for bioimaging // Scientific Reports — 2016. — Vol. 6. — P. 1–8.
28. Patrone L. et al. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size dispersion produced by laser ablation // J. Appl. Phys. — 2000. — Vol. 87. — P. 3829–3837.
29. Kozhevnikov V.M. et al. Granulated Me NPs deposited by laser ablation // J. Vac. Sci. Technol. B. — 2000. — Vol. 18. — P. 1402–1405.
30. Гуревич С.А. и др. Структурные и электрические свойства гранулированных пленок из аморфных наночастиц Si, полученных методом лазерного электродиспергирования // Труды XIV международного симпозиума «Нанопластика и нанопластика», 15–19 марта 2010 г., Нижний Новгород. — 2010. — с. 333–334.
31. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. — 1987. — 592 с.
32. Явсин Д.А. Структурные и электрические свойства металлических наноструктур, формируемых методом лазерной электродисперсии: дис. канд. физ.-мат. наук:



- 01.04.07. — Санкт-Петербург, 2003. — 109 с.
33. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. 3-е изд. — М.: Физматлит, 2002. — 560 с.
  34. Гусев О.Б. и др. Излучение кремниевых нанокристаллов // ФТП. — 2013. — т. 47. — с. 147–167.
  35. Купчак И.М. и др. Характеристики экситонов и экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми точками // ФТП. — 2006. — т. 40. — с. 98–107.
  36. Каганович Э.Б., Манойлов Э.Г., Бегун Е.В. Экситонные состояния и фотолюминесценция кремниевых и германиевых нанокристаллов в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // ФТП. — 2008. — т. 42. — с. 1213–1218.
  37. Kurokawa Y. et al. Effects of oxygen addition on electrical properties of silicon quantum dots/amorphous silicon carbide superlattice // Current Appl. Physics. — 2010. — Vol. 10. — P. S435–S438.
  38. Moskalenko A.S. et al. Multiphonon relaxation of moderately excited carriers in Si/SiO<sub>2</sub> nanocrystals // Phys. Rev. B — 2012. — Vol. 85. — P. 85432.
  39. Саченко А.В. и др. Экситонная фотолюминесценция структур с кремниевыми квантовыми ямами // ФТП. — 2006. — т. 40. — с. 955–962.
  40. Allan G., Delerue C. Influence of electronic structure and multiexciton spectral density on multiple-exciton generation in semiconductor nanocrystals: Tight-binding calculations // Phys. Rev. B. — 2008. — Vol. 77. — P. 1–10.
  41. Kanemitsu Y. Efficient light emission from crystalline and amorphous silicon nanostructures // J. Lumin. — 2002. — Vol. 100. — P. 209–217.
  42. Allan G., Delerue C., Lannoo M. Electronic Structure of Amorphous Silicon Nanoclusters // Phys. Rev. Lett. — 1997. — Vol. 78. — P. 3161–3164.
  43. Allan G., Delerue C., Lannoo M. Quantum confinement in amorphous silicon layers // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Vol. 71. — P. 1189.
  44. Nishio K. et al. Theoretical study of light-emission properties of amorphous silicon quantum dots // Phys. Rev. B. — 2003. — Vol. 67. — P. 1–5.
  45. Park N.-M., Kim T.-S., Park S.-J. Band gap engineering of amorphous silicon quantum dots for light-emitting diodes // Appl. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 78. — P. 2575.
  46. Hillhouse H.W., Beard M.C. Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics // Curr. Opin. Colloid Interface Science. — 2009. — Vol. 14. — P. 245–259.
  47. Kovalev D. et al. Breakdown of the k-Conservation Rule in Si Nanocrystals // Phys. Rev. Lett. — 1998. — Vol. 81. — P. 2803–2806.
  48. Allan G., Delerue C., Lannoo M. Nature of luminescent surface states of semiconductor nanocrystallites // Phys. Rev. Lett. — 1996. — Vol. 76. — P. 2961–2964.

49. Smith A. et al. Observation of strong direct-like oscillator strength in the photoluminescence of Si nanoparticles // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Vol. 72. — P. 205307.
50. Kovalev D. et al. Optical Properties of Si Nanocrystals // *Phys. Status Solidi.* — 1999. — Vol. 215. — P. 871–932.
51. De Boer W. D. A. M. et al. Red spectral shift and enhanced quantum efficiency in phonon-free photoluminescence from silicon nanocrystals // *Nature Nanotechnol.* — 2010. — Vol. 5. — P. 878–884.
52. Kanemitsu Y., Fukunishi Y., Kushida T. Decay dynamics of visible luminescence in amorphous silicon nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 77. — P. 211–213.
53. Xie Y. et al. Luminescence properties of ultrasmall amorphous Si nanoparticles with sizes smaller than 2nm // *J. Cryst. Growth.* — 2007. — Vol. 304. — P. 476–480.
54. Anthony R., Kortshagen U. Photoluminescence quantum yields of amorphous and crystalline silicon nanoparticles // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Vol. 80. — P. 115407.
55. Wehrspohn R.B. et al. Spatial versus quantum confinement in porous amorphous silicon nanostructures // *Eur. Phys. J. B.* — 1999. — Vol. 8. — P. 179–193.
56. Allan G., Delerue C., Lannoo M. Electronic structure and localized states in a model amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 57. — P. 6933–6936.
57. Kanemitsu Y., Iiboshi M., Kushida T. Photoluminescence dynamics of amorphous quantum wells Photoluminescence dynamics of amorphous SiO/SiO<sub>2</sub> quantum wells // *Appl. Phys. Lett.* — 2000. — Vol. 76. — P. 2200–2202.
58. Гусев О.Б. и др. Передача энергии между нанокристаллами кремния // *Письма в ЖЭТФ.* — 2011. — Vol. 93. — P. 162–165.
59. Wolkin M. et al. Electronic States and Luminescence in Porous Silicon Quantum Dots: The Role of Oxygen // *Phys. Rev. Lett.* — 1999. — Vol. 82. — P. 197–200.
60. Belyakov V. A., Burdov V. A., Lockwood R., Meldrum A. Silicon Nanocrystals: Fundamental Theory and Implications for Stimulated Emission // *Adv. Opt. Technol.* — 2008. — Vol. 2008. — P. 1–33.
61. Zheng J.P. et al. Highly sensitive photodetector using porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* — 1992. — Vol. 61. — P. 459.
62. Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М. Фотоответ и электролюминесценция структур кремний – пористый кремний – химически осажденный металл // *ФТП.* — 2000. — т. 34. — с. 1386–1390.
63. Беляков Л.В., Горячев Д.Н., Сресели О.М., Ярошецкий И.Д. Светочувствительные структуры Шоттки на пористом кремнии // *ФТП.* — 1992. т. 27. — с. 1371–1374.
64. Unal B., Bayliss S.C. Photovoltaic effects from porous Si // *J. Physics D.* — 1997. — Vol. 30. — P. 2763–2769.
65. Park S. et al. n-Type silicon quantum dots and p-type crystalline silicon heteroface solar

- cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. — 2009. — Vol. 93. — P. 684–690.
66. Shabaev A., Efros A.L., Efros A.L. Dark and photo-conductivity in ordered array of nanocrystals // Nano Lett. — 2013. — Vol. 13. — P. 5454–5461.
  67. Normal Response Silicon Detector, Technical information [Электронный ресурс] // Silicon Detect. — Режим доступа: <http://www.edmundoptics.com/testing-detection/detectors/silicon-detectors/57506/>.
  68. Yan B. et al. Innovative dual function nc-SiO<sub>x</sub>:H layer leading to a > 16 efficient multi-junction thin-film silicon solar cell // Appl. Phys. Lett. — 2011. — Vol. 99. — P. 113512-1–3.
  69. Konstantatos G., Sargent E.H. Nanostructured materials for photon detection // Nature Nanotechnol. — 2010. — Vol. 5. — P. 391–400.
  70. Prezioso S. et al. Superlinear photovoltaic effect in Si nanocrystals based metal-insulator-semiconductor devices // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 94. — P. 62108.
  71. Hirano Y. et al. Photoconductive properties of nanometer-sized Si dot multilayers // Appl. Phys. Lett. — 2001. — Vol. 79. — P. 2255.
  72. Hirano Y. et al. Avalanche multiplication of photocarriers in nanometer-sized silicon dot layers // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 95. — P. 63109.
  73. Yang C. et al. Single p-type/intrinsic/n-type silicon nanowires as nanoscale avalanche photodetectors // Nano Lett. — 2006. — Vol. 6. — P. 2929–2934.
  74. Uchida G. et al. Characteristics of photocurrent generation in the near-ultraviolet region in Si quantum-dot sensitized solar cells // Thin Solid Films. — 2013. — Vol. 544. — P. 93–98.
  75. Semonin O.E. et al. Peak external photocurrent quantum efficiency exceeding 100% via MEG in a Quantum Dot Solar Cell // Science. — 2011. — Vol. 334. — P. 1530–1534.
  76. Shieh J.-M. et al. Enhanced photoresponse of a metal-oxide-semiconductor photodetector with silicon nanocrystals embedded in the oxide layer // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 90. — P. 51105.
  77. Shieh J.-M. et al. Near-infrared silicon quantum dots metal-oxide-semiconductor field-effect transistor photodetector // Appl. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 94. — P. 241108.
  78. Lim H. et al. Gain and recombination dynamics of quantum-dot infrared photodetectors // Phys. Rev. B. — 2006. — Vol. 74. — P. 205321.
  79. Martyniuk P., Rogalski A. Quantum-dot infrared photodetectors: Status and outlook // Prog. Quantum Electron. — 2008. — Vol. 32. — P. 89–120.
  80. Chen H. et al. Nanoparticle-assisted high photoconductive gain in composites of polymer and fullerene // Nature Nanotechnol. — 2008. — Vol. 3. — P. 543–547.
  81. Akimov Y. A, Koh W.S. Resonant and nonresonant plasmonic nanoparticle enhancement for thin-film silicon solar cells // Nanotechnology. — 2010. — Vol. 21. — P. 235201.
  82. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide

- interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices // *Nature Photonics*. — 2014. — Vol. 8. — P. 95–103.
83. Beard M.C. et al. Quantum Confined Semiconductors for Enhancing Solar Photoconversion through Multiple Exciton Generation // *RSC Energy Environ. Ser. No. 11. Adv. Concepts Photovoltaics* / ed. Nozik A.J., Conibeer G., Beard M.C. The Royal Society of Chemistry, 2014. — P. 345–378.
  84. Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1963. — 496 с.
  85. Vavilov V.S. On photo-ionization by fast electrons in germanium and silicon // *J. Phys. Chem. Solids*. — 1959. — Vol. 8. — P. 223–226.
  86. Shabaev A., Efros A.L., Nozik A.J. Multiexciton generation by a single photon in nanocrystals // *Nano Lett.* — 2006. — Vol. 6. — P. 2856–2863.
  87. Schaller R., Klimov V. High Efficiency Carrier Multiplication in PbSe Nanocrystals: Implications for Solar Energy Conversion // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — Vol. 92. — P. 1–4.
  88. Ellingson R.J. et al. Highly efficient multiple exciton generation in colloidal PbSe and PbS quantum dots. // *Nano Lett.* — 2005. — Vol. 5. — P. 865–871.
  89. Schaller R.D., Petruska M.A., Klimov V.I. Effect of electronic structure on carrier multiplication efficiency: Comparative study of PbSe and CdSe nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 253102.
  90. Schaller R.D., Pietryga J.M., Klimov V.I. Carrier multiplication in InAs nanocrystal quantum dots with an onset defined by the energy conservation limit. // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 3469–3476.
  91. Kim S.J. et al. Multiple exciton generation and electrical extraction from a PbSe quantum dot photoconductor // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92. — P. 31107.
  92. Kim S.J. et al. Carrier multiplication in a PbSe nanocrystal and P3HT/PCBM tandem cell // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — Vol. 92. — P. 191107.
  93. Sukhovatkin V. et al. Colloidal quantum-dot photodetectors exploiting multiexciton generation // *Science*. — 2009. — Vol. 324. — P. 1542–1544.
  94. Sambur J.B., Novet T., Parkinson B. A. Multiple exciton collection in a sensitized photovoltaic system. // *Science*. — 2010. — Vol. 330. — P. 63–66.
  95. Zhai G. et al. Quantum dot PbS<sub>0.9</sub>Se<sub>0.1</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunction solar cells. // *Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 23. — P. 405401.
  96. Prezioso S. et al. Electrical conduction and electroluminescence in nanocrystalline silicon-based light emitting devices // *J. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 104. — P. 63103.
  97. Грехов И.В. и др. Эффект усиления фототока в МОП-структурах Au/SiO<sub>2</sub>/n-6H-SiC с туннельно-тонким диэлектриком // *ФТП*. — 1998. — т. 32. — с. 1145–1148.
  98. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М. : Мир, 1976. —

432 с.

99. Konstantatos G. et al. Ultrasensitive solution-cast quantum dot photodetectors. // *Nature*. — 2006. — Vol. 442. — P. 180–183.
100. Chen R.S. et al. High-gain photoconductivity in semiconducting InN nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2009. Vol. 95, № 16. P. 1–4.
101. Soci C. et al. ZnO Nanowire UV Photodetectors with High Internal Gain // *Nano Lett.* — 2007. — Vol. 7. — P. 1003–1009.
102. Movaghar B. et al. Gain and recombination dynamics in photodetectors made with quantum nanostructures: The quantum dot in a well and the quantum well // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Vol. 78. — P. 1–10.
103. Lim S.H. et al. Photocurrent spectroscopy of optical absorption enhancement in silicon photodiodes via scattering from surface plasmon polaritons in gold nanoparticles // *J. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 101. — P. 104309.
104. Pillai S. et al. Surface plasmon enhanced silicon solar cells // *J. Appl. Phys.* — 2007. — Vol. 101. — P. 93105.
105. Alvarez M.M. et al. Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules // *J. Phys. Chem. B*. — 1997. — Vol. 101. — P. 3706–3712.
106. Kim S.-K. et al. The effect of localized surface plasmon on the photocurrent of silicon nanocrystal photodetectors // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 183108.
107. Zhigunov D.M. et al. Effect of thermal annealing on structure and photoluminescence properties of silicon-rich silicon oxides // *Physica E*. — 2009. — Vol. 41. — P. 1006–1009.
108. Sans V. et al. SE(R)RS devices fabricated by a laser electrodispersion method. // *Analyst*. — 2011. — Vol. 136. — P. 3295–3302.
109. Уханов Ю.В. Оптические свойства полупроводников. М. : Наука, 1977. — 368 с.
110. Handbook of Optical Constants of Solids / ed. Palik E.D. — N.Y.: Academic Press, 1985. — 804 p.
111. Забродский В.В., Белик В.П., Аруев П.Н., Бер Б.Я., Бобашев С.В., Петренко М.В., Суханов В.Л. Исследование стабильности кремниевых фотодиодов в вакуумном ультрафиолете // *Письма в ЖТФ*. — 2012. — т. 38. — с. 69–77.
112. Астрова Е.В. и др. Исследование структуры и состава кремниевых микроструктур, подвергшихся циклическому внедрению и экстракции лития // *ЖТФ*. — 2015. — т. 85. — с. 52–61.
113. Veeman D., Tsu R., Thorpe M.F. Structural information from the Raman spectrum of amorphous silicon // *Phys. Rev. B*. — 1985. — Vol. 32. — P. 874–878.
114. Danesh P. et al. Hydrogen bonding and structural order in hydrogenated amorphous silicon prepared with hydrogen-diluted silane // *J. Phys. D*. — 2004. — Vol. 37. — P. 249–254.

115. Tsu R., Hernandez J.G., Pollak F.H. Determination of energy barrier for structural relaxation in a-Si and a-Ge by Raman scattering // *J. Non. Cryst. Solids*. — 1984. — Vol. 66. — P. 109–114.
116. Maley N., Beeman D., Lannin J.S. Dynamics of tetrahedral networks: Amorphous Si and Ge // *Phys. Rev. B*. — 1988. — Vol. 38. — P. 10611–10622.
117. Liao N.M. et al. Raman study of a-Si:H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge // *Appl. Phys. A*. — 2008. — Vol. 91. — P. 349–352.
118. Vink R.L.C., Barkema G.T., Van der Weg W.F. Raman spectra and structure of amorphous Si // *Phys. Rev. B*. — 2001. — Vol. 63. — P. 115210.
119. Pai P.G. et al. Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. — 1986. — Vol. 4. — P. 689–694.
120. Piercet D.T., Spicer W.E. Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies // *Phys. Rev. B*. — 1972. — Vol. 5. — P. 3017–3029.
121. Wemple S.H. Refractive-Index Behavior of Amorphous Semiconductors and Glasses // *Phys. Rev. B*. — 1973. — Vol. 7. — P. 3767–3777.
122. Tauc J., Grigorovici R., Vanca a. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. Status Solidi*. — 1966. — Vol. 15. — P. 627–637.
123. Richter H., Wang Z.P., Ley L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Commun.* — 1981. — Vol. 39. — P. 625–629.
124. Seino K., Bechstedt F., Kroll P. Influence of SiO<sub>2</sub> matrix on electronic and optical properties of Si nanocrystals // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20. — P. 135702.
125. Pennycook T. et al. Optical gaps of free and embedded Si nanoclusters: Density functional theory calculations // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Vol. 82. — P. 2–7.
126. Biteen J.S. et al. Size-dependent oxygen-related electronic states in silicon nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 84. — P. 5389–5391.
127. Dohnalová K., Kůsová K., Pelant I. Time-resolved photoluminescence spectroscopy of the initial oxidation stage of small silicon nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* — 2009. — Vol. 94. — P. 1–4.
128. Ono H. et al. Infrared studies of transition layers at SiO<sub>2</sub>/Si interface // *J. Appl. Phys.* — 1998. — Vol. 84. — P. 6064.
129. Pai P.G. Infrared spectroscopic study of SiO<sub>x</sub> films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Technol. A*. — 1986. — Vol. 4. — P. 689.
130. Семиногов В.Н., Соколов В.И., Глебов В.Н., Малютин А.М., Троицкая Е.В., Молчанова С.И., Ахманов А.С., Панченко В.Я., Тимошенко В.Ю., Жигунов Д.М., Форш П.А., Шалыгина О.А., Маслова Н.Е., Абрамчук С.С., Кашкаров П.К. Исследование структурно-фазовых трансформаций и оптических свойств композитов на основе нанокластеров кремния в матрице оксида кремния // *Динамика сложных систем*. —

2009. — т. 3. — с. 3–16.
131. Brodsky M.H., Cardona M., Cuomo J.J. Infrared and Raman spectra of the silicon-hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering // *Phys. Rev. B*. 1977. Vol. 16, № 8. P. 3556–3570.
  132. Lange P. Evidence for disorder-induced vibrational mode coupling in thin amorphous SiO<sub>2</sub> films // *J. Appl. Phys.* 1989. Vol. 66, № 1. P. 201.
  133. Ильин М.А., Коварский В.Я., Орлов А.Ф. Определение содержания кислорода и углерода в кремнии // *Заводская лаборатория*. — 1984. — т. 50. — с. 24–32.
  134. Zanzucchi P.J., Wronski C.R., Carlson D.E. Optical and photoconductive properties of discharge-produced amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* — 1977. — Vol. 48. — P. 5227–5236.
  135. Street R. A. Luminescence and recombination in hydrogenated amorphous silicon // *Adv. Phys.* — 1981. — Vol. 30. — P. 593–676.
  136. Роуз А. Основы теории фотопроводимости. М. : Мир, 1966. — 91 с.
  137. Беляков Л.В., Макарова Т.Л., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Сресели О.М. Состав и пористость многокомпонентных структур: пористый кремний как трехкомпонентная система // *ФТП*. — 1998. — т. 32. — с. 1122–1124.
  138. Peng C., Hirschman K.D., Fauchet P.M. Carrier transport in porous silicon light-emitting devices // *J. Appl. Phys.* — 1996. — Vol. 80. — P. 295.
  139. Dutta A. et al. Fabrication and Electrical Characteristics of Single Electron Tunneling Devices Based on Si Quantum Dots Prepared by Plasma Processing // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 36. — P. 4038–4041.
  140. Van der Zwan M. L. W. et al. Mechanism of the growth of native oxide on hydrogen passivated silicon surfaces // *Appl. Phys. Lett.* — 1994. — Vol. 64. — P. 446.
  141. Bresler M.S., Gusev O.B., Terukov E.I. Solar cell technology for fabrication of silicon light-emitting diodes // *Phys. Status Solidi C*. — 2004. — Vol. 1. — P. 1300–1307.
  142. Song Y. et al. Influence of defects and band offsets on carrier transport mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. — 2000. — Vol. 64. — P. 225–240.
  143. Зи С. Физика полупроводников. т. 1. М. : Мир, 1984. — 456 с.
  144. Song Y., Anderson W. Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells with a microcrystalline silicon buffer layer // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. — 2000. — Vol. 64. — P. 241–249.
  145. Милнс А. Примеси с глубокими уровнями в полупроводниках. М. : Мир, 1977. — 562 с.
  146. Aspnes D.E., Studna A.A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // *Phys. Rev. B*. — 1983. — Vol. 27. — P. 985–

1009.

147. Родерик Э.Х. Контакты металл-полупроводник. М. : Радио и связь, 1982. — 208 с.
148. Ростовщикова, Т.Н. Локтева Е.С. et al. Поверхностная плотность частиц в дизайне наноструктурированных катализаторов // Теоретическая и экспериментальная химия. — 2013. — т. 49. — с. 37–42.
149. Carlson D., Wronski C.R. Amorphous silicon solar cells // in: Topics in Applied Physics, Vol. 36. Amorphous Semiconductors. / ed. Brodsky M.H. Berlin: Springer Verlag, 1979.
150. Андреев И.А., Баранов А.Н., Мирсагатов М.А., Михайлова М.П., Рогачев А.А., Филаретова Г.М., Яковлев Ю.П. Усиление фототока в изотипной структуре n-n GaSb-GaInAsSb // Письма в ЖЭТФ. — 1988. — т. 14. — с. 389–393.