

УДК 62

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ УГЛЕРОДА, ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ПРИБОРОВ

Наджафов Б.А.

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, Баку, e-mail: bnajafov@rambler.ru

В работе исследованы различные параметры пленок аморфного и нанокристаллического сплава кремния – углерода (a -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$)), легированного фосфором (PH_3) и бором (B_2H_6). Изучены свойства этих пленок, полученных на различных подложках из кварца, стекла и кремния с покрытием Fe, Al, Pd, Ni, Ti, Ag. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология полученных нанотрубок. Также изучены структурные свойства пленок с помощью инфракрасной спектроскопии и дифракции рентген-лучей. Созданы каскадные солнечные элементы площадью $S = 1,0 \text{ см}^2$ и обладающие коэффициентом полезного действия 14,09%.

Ключевые слова: углерод, свойства, параметры

PREPARATION OF HYDROGENATED SILICON THIN FILMS OF CARBON, FOR THE MANUFACTURE OF ELECTRONIC DEVICES

Nadzhafov B.A.

Institute of Radiation Problems of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, e-mail: bnajafov@rambler.ru

We have studied various options film amorphous and nanocrystalline alloys silicon – carbon (a -nc- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x$: H ($x = 0-1$)), doped with phosphorus (PH_3) and boron (B_2H_6). The properties of these knock-ple obtained on different substrates of quartz, glass and silicon with Fe, Al coating, Pd, Ni, Ti, Ag. Using transmission electron microscopy (TEM) morphology of obtained nanotubes. Also structural properties of the films were studied by infrared spectroscopy and X-ray diffraction rays. Created cascading solar cells area $S = 1,0 \text{ cm}^2$ and have efficiencies of 14,09%.

Keywords: carbon, properties, parameters

Изучение аморфного и нанокристаллического кремния-углерода a -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0-1$), полученного различными методами и при различных режимах, представляет большой интерес в области наноэлектроники. В указанных пленках большой интерес представляет процесс появления наноразмерных эффектов, в число которых входят: кластеры, нанопроволоки, нанотрубки, наночастицы, фуллерены, эндофуллерены, квантовые точки, квантовые ямы, графены и т.д. Введение водорода играет огромную роль при получении пленки и представляет особый интерес.

Для получения таких пленок выбираются различные виды подложек, например такие как: кварц, стекло, кристаллический и монокристаллический кремний и т.д.

Имеется ряд работ, которые посвящены получению пленок a -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, ($x = 0-1$) и созданию фотоэлектрических преобразователей на их основе [1–15]. Пленки полученные методами магнитного распыления, быстрой термической обработкой, лазерным отжигом и ионной имплантацией показаны в работах [1–5]. В работе [6] показано, что в нанокристаллических пленках SiC толщиной 0,5 – 1 мкм, полученных в плазме 80% H_2 + 20% Ag на подложке из кварца, при повышении температуры подложки от 200 до 600 °C, наблюдается увели-

чение плотности нанокристаллов SiC, средний размер которых составлял $\sim 12 \div 24 \text{ нм}$. Обнаружено, что в полученных из газовой смеси $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{PH}_3$ или $\text{SiH}_4 + \text{H}_2 + \text{B}_2\text{H}_6$, на кварцевой или же кремниевой подложке пленках, с увеличением концентрации PH_3 , уменьшается средний размер зерен (d) и доля кристаллических зерен объема (V_c). При легировании бором, с увеличением концентрации B_2H_6 , значение d не меняется, а V_c увеличивается [6]. Проведенные исследования показали, что $(\text{H}_3)_3\text{SiCl}$ может быть использован как источник компонентов для синтеза SiC [7]. Однако, пленки синтезированные из его паров, характеризуются избытком углерода. В зависимости от температуры синтеза локализованный углерод может быть представлен как в аморфном состоянии, так и в нанокристаллическом. Повышение температуры синтеза приводит к общему повышению степени кристалличности пленок SiC, минимальная температура $T = 870 \text{ °C}$ [7].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии изучены электрические свойства и индуцированные током структурные изменения углеродных нанотрубок, содержащих наностержни Cu. Диаметр и длина нанотрубки со стержнем составляет 18 и 256 нм соответственно, а толщина слоя графита равна $\sim 1 \text{ нм}$. При приложе-

нии смещения 1,4 В, ток в трубке увеличивается до 10 мкА (плотность тока $4,0 \cdot 10^6$ А/см²) и одновременно начинается движение наностержня к концу трубки. Удельное сопротивление нанотрубки и наностержня составляет $3,0 \cdot 10^{-5}$ и $1,2 \cdot 10^{-4}$ Ом·м, соответственно [8].

Методом стимулированного ВЧ-плазмой ХГФО, при средней мощности, высоком давлении и низкой температуре подложки, получен гидрогенезированный нанокристаллический кремний р-типа (нк-Si:H) с высокой проводимостью. При изучении оптоэлектронных и структурных свойств полученного материала, установлено, что пленки состоят из нанокристаллитов, внедренных в аморфную матрицу SiH₄. Полученные на основе пленок солнечные элементы типа *n-i-p* имеют напряжение холостого хода 0,9 В, коэффициент заполнения 0,7 и к.п.д. 9,0% [9]. В настоящее время к.п.д. солнечных элементов полученных на основе нанокристаллических пленок достигает 14%.

В работе [10] изучено использование одностенных углеродных нанотрубок (УН) в фотовольтаических устройствах в сочетании с Si. Гетеропереходные солнечные элементы на основе структуры УН/Si имеют к.п.д. около 14% за счет использования фотоактивности УН. А также на основе углеродных нанотрубок изготавливаются чувствительные элементы газовых наносенсоров [11].

Эксперименты показывают, что изменением технологических параметров и условий, аморфные пленки можно осадить на различных структурные фазы. Кроме того, в зависимости от условий осаждения, как сами структуры пленок, так и их оптоэлектронные свойства сильно зависят от скорости осаждения, температуры подложки, типа подложки и геометрии металлических покрытий.

В работе рассмотрены некоторые параметры тонких пленок аморфного и нанокристаллического кремния – углерода *a*-нк-Si_{1-x}C_x:H, ($x = 0 \div 1$). Также рассмотрен механизм легирования данной пленки фосфором (PH₃) и бором (B₂H₆). Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) изучена морфология полученных нанотрубок, длина которых в зависимости от условий осаждения составляет 1÷4 мкм. Структурные свойства пленок проанализированы методом ИК спектроскопии и методом рентгеновской дифракции (РД). Замечено, что в зависимости от условий получения пленок, происходит такое изменение параметров, которое характерно для нанокристаллических тонких пленок.

В данной работе исследованы пленки аморфного и нанокристаллического сплава кремния – углерода (*a*-нк-Si_{1-x}C_x:H ($x = 0 \div 1$)), легированного фосфором (PH₃) и бором (B₂H₆), полученных на различных подложках кварца, стекла и кремния с покрытием Fe, Al, Pd, Ni, Ti, Ag.

Поскольку Al и Ag имеют небольшие диффузионные барьеры и обладают плохим смачиванием поверхности с одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ), то они стремятся к агрегации и образованию больших кластеров. С другой стороны, энергия связи между Fe и (ОСУНТ) велика, но из-за большой энергии коррозии и плохого смачивания Fe может образовывать изолированные кластеры. Отметим, что ОСУНТ получается с использованием газовой смеси CH₄ и Ag. Струя ВЧ-микроразрядной плазмы генерируется при атмосферном давлении с помощью одностенчатого электрода и направляется на подложку *k*-Si покрытой пленкой Fe.

Изменяя параметры синтеза в широком диапазоне (внутреннего диаметра сопла электрода, скорости потока метана и температуры подложки) получены такие углеродные микроstructures, как алмазные частицы, углеродные нанопроволоки, углеродные нанотрубки и конусообразные микрочастицы Si.

Также изучено влияние условий роста, скорости потока метана и типа подложки на распределение структур и свойства двухступенчатых углеродных нанотрубок (ДУН). При скорости потока 600 см³/мин получают ДУН с преимущественно полупроводниковыми свойствами. При более высокой скорости потока (700 см³/мин) образуется смесь одностенных и двустенных нанотрубок, большинство из которых являются полупроводниковыми. При более низких скоростях (300÷500 см³/мин) преобладают металлические многостенные углеродные нанотрубки (МУН). Длина полученных нанотрубок составляет 1÷4 мкм [12].

Выяснено, что в полученных из газовой смеси SiH₄ + H₂ + PH₃ и SiH₄ + H₂ + B₂H₆ на кварцевой или же кремниевой подложке пленках, с увеличением концентрации PH₃, уменьшается средний размер зерен (*d*) и доля кристаллических зерен объема (*V_c*). При легировании бором, с увеличением концентрации B₂H₆, значение *d* не меняется, а *V_c* уменьшается [6].

В нанокристаллических пленках SiC толщиной 0,5÷1 мкм, полученных в плазме 80% H₂ + 20% Ag на подложке из кварца, при повышении температуры подложки от 200 до 600 °С, наблюдалось увеличение плотности нанокристаллов SiC, средний размер ко-

торых составлял $\sim 12 \div 24$ нм [12]. Полученные результаты были подтверждены также и методом ИК спектра поглощения. Исходя из этих результатов, можно утверждать, что моногидридные Si-H и дигидридные Si-H₂, комплексно ведут себя как пространственный барьер в объеме пленок и изменяют рост нанокристаллов (рис. 1) [12–15].

Для анализа картины, полученной на дебаеграмме, воспользуемся представлением Брегга-Вульфа. Для получения отражения определенного порядка от некоторых серий плоскостей, кристаллик должен быть ориентирован таким образом, чтобы эти

плоскости составляли с падающим пучком угол θ , удовлетворяющий уравнению:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (1)$$

Зная угол падения пучка и длину волны из уравнения (1) можно определить диаметр нанокристаллов. Пользуясь формулой (1) для каждой линии, можно определить отношение межкомплексного расстояния отражающей серии сеток к порядку отражения:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}. \quad (2)$$

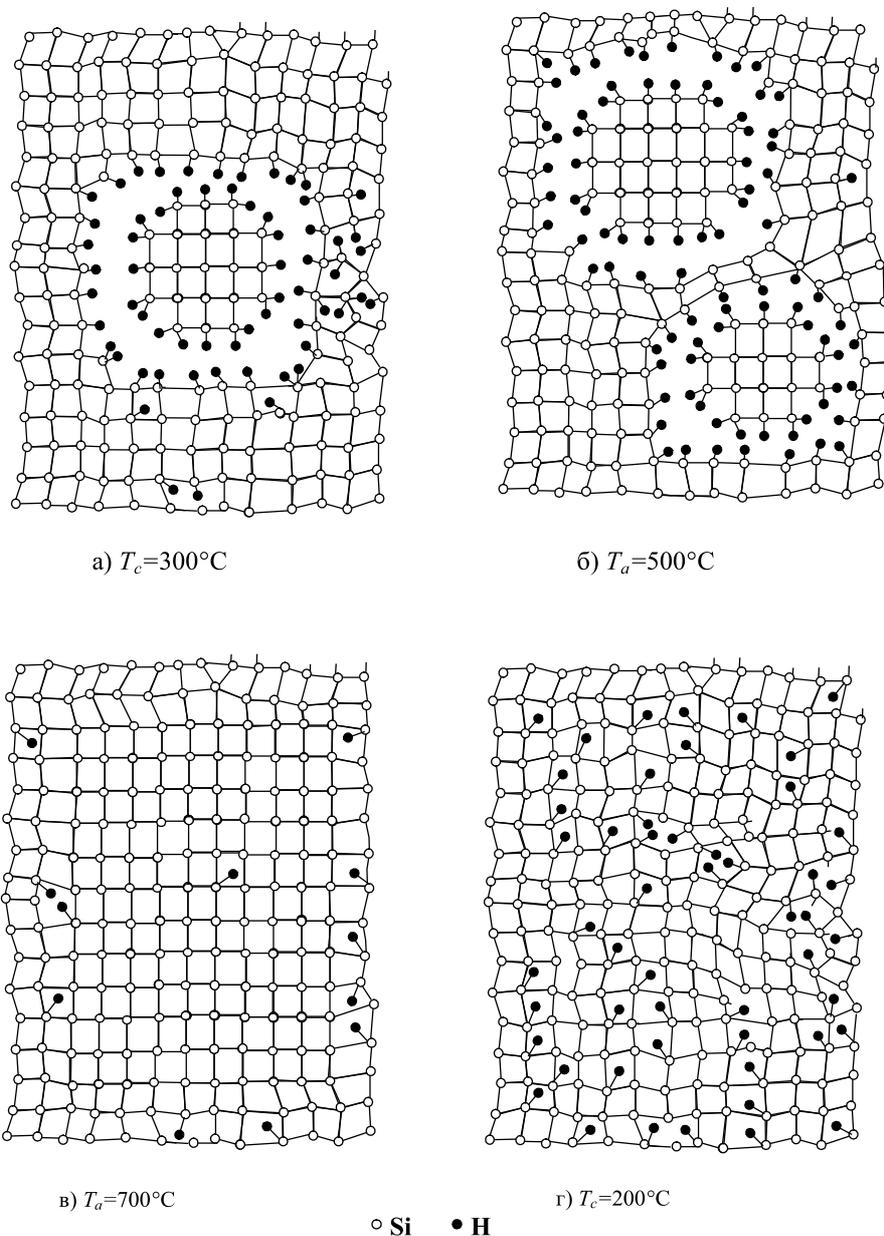


Рис. 1. Схематические модели для структуры пленок a-Si:нк-Si

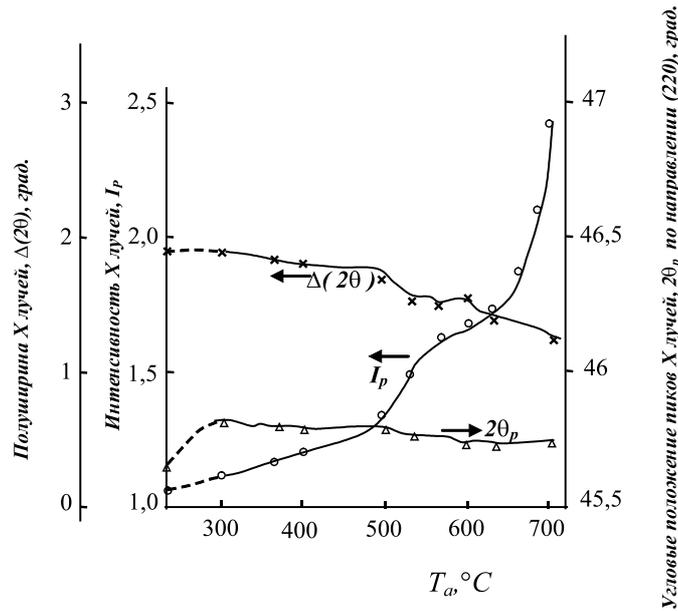


Рис. 2. Зависимость значений I_p , $2\theta_p$ и $\Delta(2\theta)$ для рентгеновского дифракционного максимума вдоль направления (100) в нелегированных пленках $a\text{-Si:H}$ от температуры отжига T_a

Значение $\frac{d}{n}$ для всех линий является и конечным результатом, полученным непосредственно из диаграммы.

Аморфные трехкомпонентные сплавы $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ получались из газовых смесей SiH_4 , CH_4 , H_2 . Водород добавлялся в следующих соотношениях:

$$\left[\frac{PH_2}{SiH_4} + CH_4 \right] = \frac{1}{20} \text{ для n-типа пленок,}$$

$$\left[\frac{B_2H_6}{SiH_4} + CH_4 \right] = \frac{1}{10} \text{ для p-типа пленок.}$$

Пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ и нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ получают при осаждении газовой смеси $[\text{SiH}_{4(1-x)} + \text{CH}_4]_x$. Предполагается, что в пленках, относительное содержание углерода и кремния должно соответствовать пропорции:

$$\frac{(1-x)}{x}$$

Легированный слой изготавливался следующим образом:

$$\frac{B_2H_6}{SiH_4 + CH_4} = 0,01\%$$

$$\frac{PH_2}{SiH_4 + CH_4} = 0,05\%,$$

когда $x = 0 \div 1$. Отметим, что полученные пленки, отличаются также по морфологии и по структуре.

Проведен рентгеноструктурный анализ полученных пленок, а также снят спектр ИК поглощения на спектрометре ИКС-29. Используя анализ полуширины рентгеновских линий (дифракционным пиком отражения от плоскостей $\langle 111 \rangle$, $\langle 220 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$) рассчитан средний размер кристаллитов (δ), который для пленок с площадью 95 nm^2 и легированных фосфором (при мощности высокочастотного разряда $W_{rf} = 250 \text{ Вт}$ и температуры подложки $T_a = 600^\circ\text{C}$), составлял 12 nm .

Расстояния рентгеновских лучей от плоскостей $\langle 111 \rangle$ кристаллического кремния, угловые положения пиков 2θ , их высота J_p и полуширина $\Delta(2\theta)$ для легированных и нелегированных пленок различаются (рис. 2). На рисунке показаны зависимости J_p , 2θ и $\Delta(2\theta)$ для максимумов отражения рентгеновских лучей от плоскостей $\langle 220 \rangle$ нелегированных нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ пленок. С повышением температуры отжига в интервале $300\text{--}500^\circ\text{C}$ величина J_p монотонно возрастает, в то время как полуширина $\Delta(2\theta)$, определяющая размер нанокристаллов, вплоть до температуры отжига $T_a = 500^\circ\text{C}$

остается постоянной. Это означает, что с повышением температуры отжига в указанном интервале число нанокристаллитов в пленке растет, а их средний размер остается постоянным [14].

С дальнейшим повышением температуры отжига от $T > 500^\circ\text{C}$ скорость J_p резко возрастает, и одновременно снижается $\Delta(2\theta)$, что свидетельствует об увеличении размеров нанокристаллитов в пленке. Результаты полученные для пленок $\text{nc-Si}_x\text{C}_x\text{H}$ из которых полностью выведен водород, в этом температурном интервале, проверены также и методом ИК спектров поглощения. После термообработки при 700°C при увеличении температуры, происходит эффузия водорода, его концентрация в пленке уменьшается (рис. 1, в).

Однако, в случае при более высокой скорости потока, около $700\text{ см}^3/\text{мин}$, при увеличении концентрации долгоживущих радикалов, увеличивается подвижность адатомов по поверхности пленки, а также уменьшается содержание в ней дигидридов (SiH_2) и водорода, по сравнению с пленками полученными при той же температуре в высокочастотной системе. Снижение содержания дигидридов, как показано в [16], ведет к уменьшению гетерогенности микроструктуры пленок, количества центров безизлучательной рекомбинации, плотности локализованных состояний в щели подвижности. В случае реактивного магнетронного распыления минимальное содержание дигидридов составляет 20% по отношению к моногидридам ($\gamma = \text{SiH}_2/\text{SiH} = 0,2$) [16].

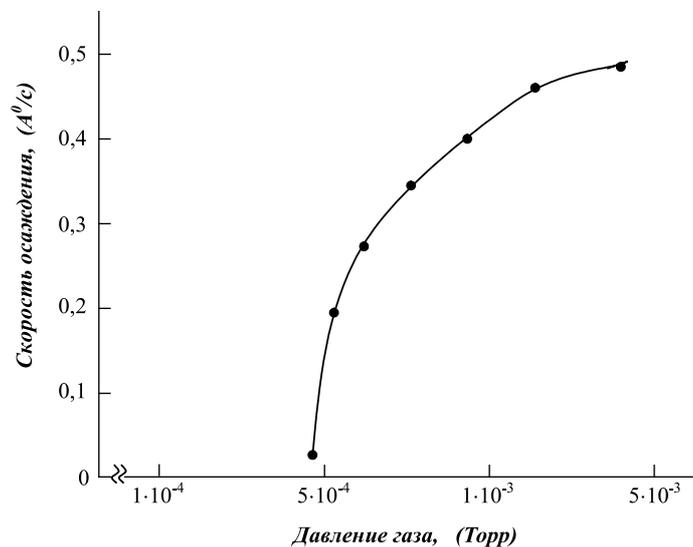


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения от давления газа при получении $a\text{-Si:H}$ методом магнетронного распыления

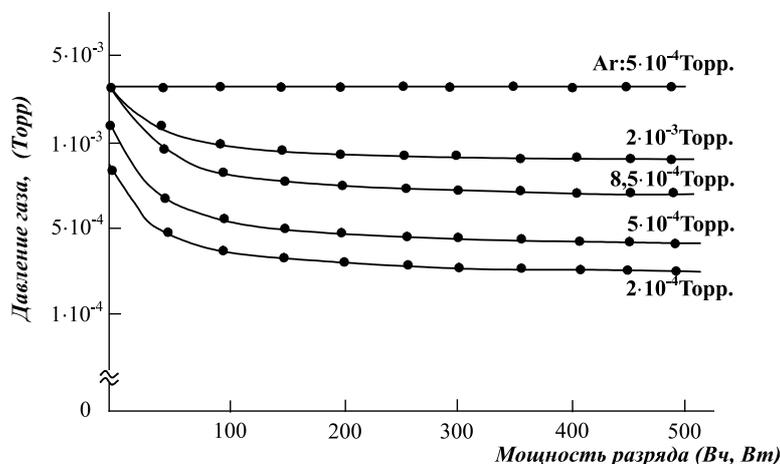


Рис. 4. Зависимость между мощностью разряда и давлением газа при получении пленок $a\text{-Si:H}$ методом магнетронного распыления

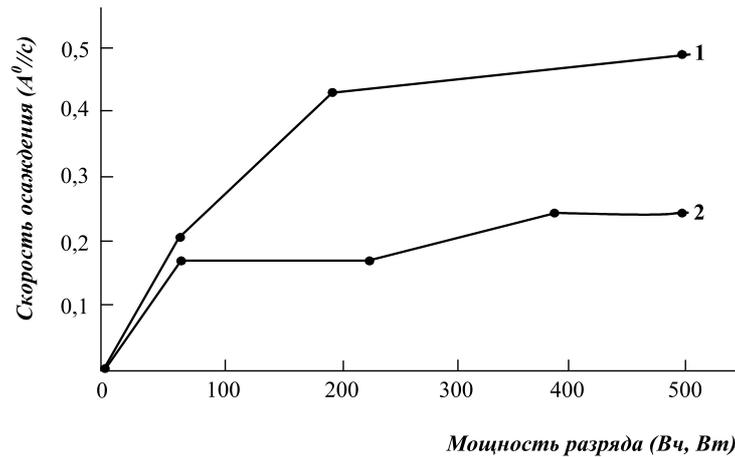


Рис. 5. Зависимость между скоростью осаждения и мощностью заряда при получении пленок $a\text{-Si:H}$ методом магнетронного распыления. Кривые: 1 – пленки осаждены при вакууме $5 \cdot 10^{-3}$ Тор. Температура подложки $T = 300^\circ\text{C}$

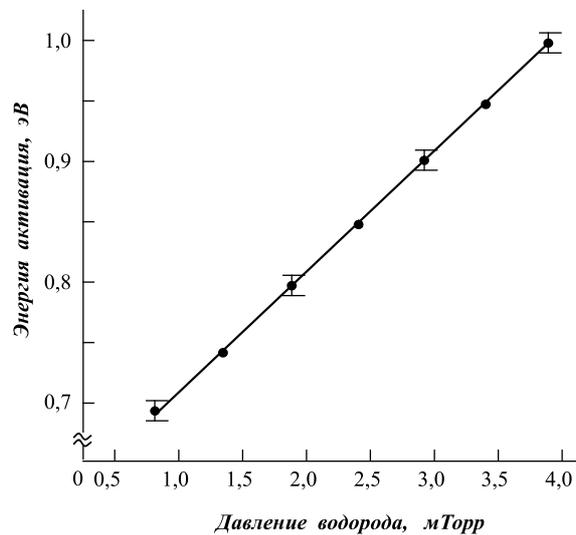


Рис. 6. Зависимость между энергией активации электропроводности и давлением водорода при получении $a\text{-Si:H}$ методом магнетронного распыления

При различных плотностях разряда относительное содержание углерода в пленках больше, чем относительное содержание углерода в газовой смеси. Это означает, что реактивное содержание CH_4 по сравнению с SiH_4 , протекает более эффективно. Однако при увеличении мощности высокочастотных разрядов эти значения сравниваются. Концентрация углерода и водорода в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ зависит от условий осаждения даже в случае неизменного содержания в исходной газовой смеси SiH_4 , CH_4 , H_2 .

Полученные результаты показывают, что в свежесоздаваемых нелегированных пленках нанокристаллическая фаза в аморфной сетке составляет 70% от все-

го объема пленки. Для пленок $\text{nc-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, легированных фосфором (PH_3), весь объем кристаллитов в пленке составляет 50%, при легировании бором он составляет 30%. Подобные же результаты наблюдаются также для плоскостей $\langle 220 \rangle$ и $\langle 311 \rangle$ кристаллической решетки кремния.

На рис. 3 показано изменение скорости осаждения в зависимости от давления водорода. Как видно из рисунка, зависимость принимает нулевое значение при $5 \cdot 10^{-4}$ Тор и по мере увеличения давления газа скорость осаждения увеличивается. Скорость осаждения $0,5 \text{ \AA/сек}$ при давлении порядка 10^{-3} Тор была сравнима с данными метода высокочастотного осаждения.

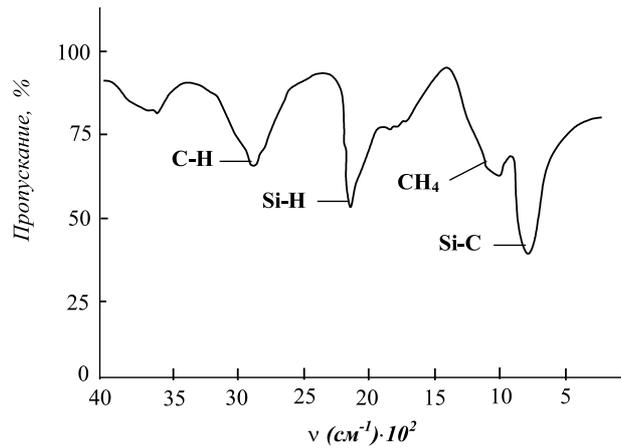


Рис. 7. Спектры ИК поглощения для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0,25$)

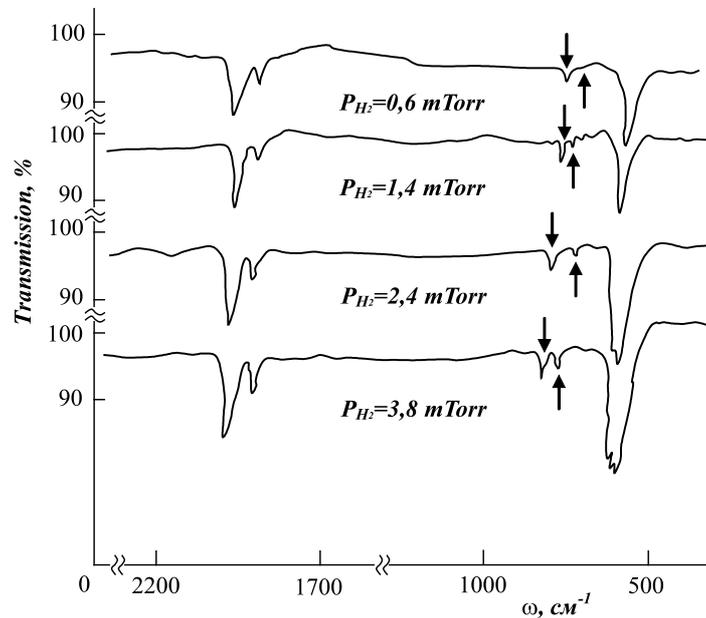


Рис. 8. Спектры ИК поглощения аморфных пленок $a\text{-Si:H}$, полученных при давлении водорода: $P_{\text{H}_2} = 0,6 \text{ мТор}; 1,4 \text{ мТор}; 2,4 \text{ мТор}; 3,8 \text{ мТор}$

На рис. 4 дана зависимость мощности ВЧ разряда в областях высоких давлений. Также широко варьировались проникновение газа и в областях высоких давлений, так как значение начального давления газа было постоянным ($5 \cdot 10^{-4}$ Тор). Давление газа регулируется с помощью клапана. С увеличением мощности ВЧ разряда, давление газа уменьшается и становится постоянным в области 100–250 Вт. Это явление не наблюдается в аргоновом газовом разряде и повторяется в результате растворения и реакции газовой смеси из-за высокочастотного разряда.

На рис. 5 показана зависимость между мощностью ВЧ разряда и скоростью осаж-

дения. Когда мощность ВЧ ниже 100 Вт, скорость осаждения увеличивается и проникновение газа не зависит от мощности ВЧ. Если мощность ВЧ выше 100 Вт, то скорость осаждения увеличивается, но при высоких значениях проникновения газа увеличивается резко. Это означает, что часть газа активируется при высоких значениях мощности ВЧ, и вступает в реакцию только активируемая часть. В результате проведенных работ можно заключить, что осаждение управляется мощностью ВЧ при постоянных температурах и постоянном катодном потенциале.

На рис. 6 приведена температурная зависимость энергии активации электропровод-

ности (ΔE) для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Из этих данных следует, что в пленках, полученных в ВЧ разряде, энергия активации больше, чем в случае низкочастотного разряда [13]. В первом случае зависимость энергии активации от ширины запрещенной зоны (E_a от E_{gopt}) аппроксимируется уравнением:

$$E_a = 0,5 E_{\text{gopt}}$$

Как видно из приведенных данных, температурный интервал электропроводности носит не прыжковый, а активационный характер. В этом случае концентрация парамагнитных центров обладает низким значением и в зависимости от давления водорода ($P_{\text{H}_2} = 0 \div 4,0$ мТор) изменяется в пределах $10^{18} \div 10^{16}$ см^{-3} эВ^{-1} . При достаточно низких температурах ($T \leq 80$ К), можно было бы ожидать прыжковый механизм проводимости, как это присуще всем аморфным материалам, в том числе и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [13, 20, 22].

На рис. 7 показаны спектры ИК поглощения аморфных пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$, полученных методом магнетронного распыления в ВЧ системе. Как видно, в инфракрасной области спектра наблюдаются три основные области поглощения: широкий пик зоны при 760 см^{-1} , по форме, напоминающей плечо; пики при 1000 см^{-1} , соответственно относятся к вибрациям растяжения Si-C и вибраци-

ям качания CH_4 группы, присоединенных к атому кремния и моды растяжения C-H связи в области $2800\text{--}3000$ см^{-1} [13, 20].

На рис. 8 показаны спектры ИК поглощения аморфных пленок $a\text{-Si:H}$, полученных при давлении водорода: $P_{\text{H}_2} = 0,6$ мТор; $1,4$ мТор; $2,4$ мТор; $3,8$ мТор.

Как видно из рис. 8, полоса поглощения для моногидрида SiH соответствует 2000 см^{-1} , а дигидриду SiH₂ – соответствуют 2100 см^{-1} и 875 см^{-1} [17, 18].

На рис. 9 показан край оптического поглощения (α) в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 0,32$), легированных фосфором. Коэффициент оптического поглощения (α) для $a\text{-Si:H}$, легированного фосфором, приближается к 10^5 см^{-1} , а с увеличением содержания углерода ($x = 0 \div 0,32$) его значение уменьшается до $6 \cdot 10^4$ см^{-1} .

С целью определения ширины запрещенной зоны построена зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотона $h\nu$. Коэффициент оптического поглощения выражается соотношением (3). Найдено, что в интервале $x = 0 \div 0,32$ ширина запрещенной зоны соответствует $E_0 = 1,75 \div 2,14$ эВ, а ниже E_0 во всех исследуемых образцах поглощение изменяется экспоненциально от энергии и определяется по формуле (6). Для определения E_0 используется модели Тауца [18–21].

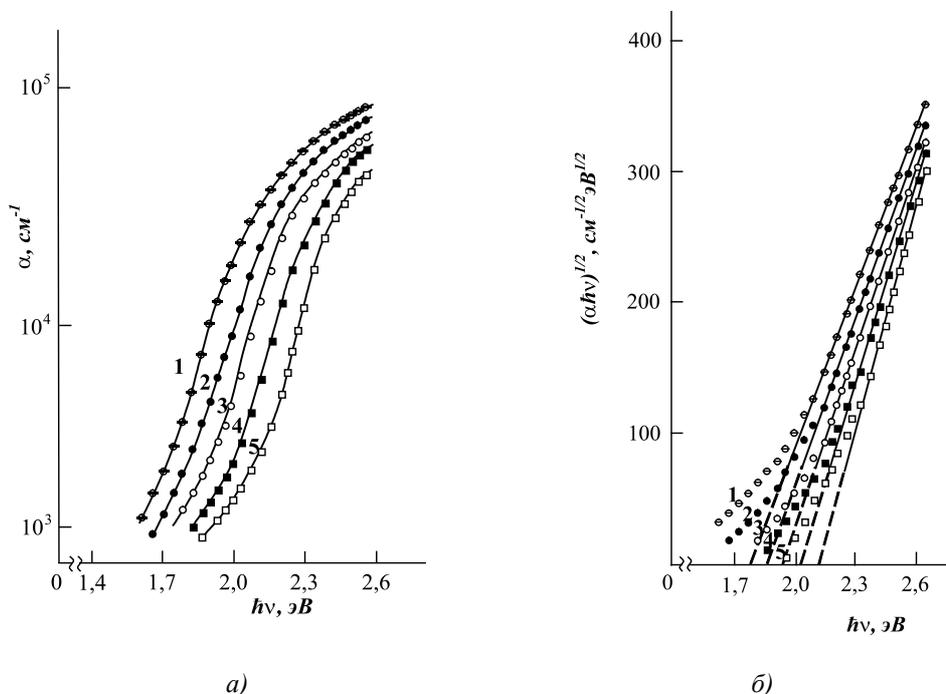


Рис. 9. а) зависимость коэффициента оптического поглощения α от энергии фотона $h\nu$ для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 1$), легированных фосфором; б) зависимость $(\alpha h\nu)^{1/2}$ от энергии фотона ($h\nu$) для пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ($x = 0 \div 0,32$). 1. $x = 0$; 2. $x = 0,06$; 3. $x = 0,17$; 4. $x = 0,25$; 5. $x = 0,32$. Условия режимов описаны в тексте

Спектры ИК поглощения вычислялись по формуле:

$$T = \frac{(1-R_1)(1-R_2)(1-R_3)\exp(-\alpha d)}{(1-R_2R_3)\left\{1-\left[R_1R_2+R_1R_3(1-R_2)^2\right]\right\}\exp(-2\alpha d)}, \quad (3)$$

где R_1, R_2, R_3 – коэффициенты отражения, при взаимодействии воздух-пленка, пленка-подложка и подложка-воздух, соответственно. Для сильно поглощающих областей $R_1 = R_2 = R_3 = R$, определяемые шириной запрещенной зоны E_0 .

Толщина пленок d при известном коэффициенте преломления определяется в условиях возникновения интерференционных явлений. Чтобы избежать от сложных расчетов и чтобы не наблюдались интерференционные явления, используются кремниевые подложки. При использовании кремниевой подложки коэффициент поглощения вне области края фундаментального поглощения определяется по ниже приведенной формуле [19, 21]:

$$T = \frac{4T_0^2 e^{-\alpha d}}{(1+T_0)^2 - (1-T_0)^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (4)$$

$$e^{-\alpha d} = x; e^{-2\alpha d} = x^2,$$

$$\begin{aligned} T(1+T_0)^2 - T(1-T_0)^2 e^{-2\alpha d} - 4T_0^2 e^{-\alpha d}, \\ T(1-T_0)^2 x^2 + 4T_0^2 x - T(1+T_0)^2 = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

$$e^{-\alpha d} = x = \frac{2T_0^2 \pm \sqrt{4T_0^4 - T^2(1-T_0)^2}}{T(1-T_0)^2},$$

$$-\alpha d = \ln x; \alpha = -\frac{1}{d} \ln x.$$

Здесь T – коэффициент пропускания пленки, а T_0 – коэффициент пропускания кремниевой подложки, $T = T_0 = 0,54$; $n_{\text{под}} = n_{\text{пленка}} = 3,42$, ($\alpha = 0$).

При использовании кремниевой подложки, коэффициент поглощения вычисляется по формуле

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln x.$$

Отметим, что при известном коэффициенте преломления толщина пленки определяется следующим выражением:

$$d = \frac{\lambda_m \lambda_{m-1}}{2n(\lambda_{m-1} - \lambda_m)}, \quad (6)$$

где $n(\lambda) = \text{const}$, λ_m и λ_{m-1} длины волн соответствующие соседним экстремумам спектра пропускания или отражения.

Уравнение (4) верно с погрешностью $\pm 10\%$ при $\alpha d \geq 0,1$. Из уравнения (3) коэффициенты отражения R_1, R_2, R_3 теоретически определяется соотношениями для различных типов подложки:

$$\begin{aligned} R_1 &= \left| \frac{(n-1)^2 + k_0^2}{(n+1)^2 + k_0^2} \right| \\ R_2 &= \left| \frac{(n-n_1)^2 + k_0^2}{(n+n_1)^2 + k_0^2} \right|, \quad (7) \\ R_3 &= \left| \frac{(n_1-1)}{(n_1+1)} \right|^2 \end{aligned}$$

n и n_1 ($= 1,5$) показывают коэффициенты преломления пленки и подложки, соответственно. Здесь $k_0^2 \ll (n-1,5)^2$ (это соотношение справедливо для слабо поглощающих областей света).

В большинстве аморфных материалах, в т.ч. и пленках $a\text{-Si:H}$ и его сплавах при энергиях фотонов, ниже E_0 , во всех исследуемых образцах поглощение изменяется экспоненциально с энергией и описывается формулой:

$$\alpha = \text{const} \exp[-\beta(E_1 - hv)], \quad (8)$$

где $\text{const} = 4\pi/nc$; n – показатель преломления определяемый из положения интерференционных пиков в спектрах пропускания и отражения, c – скорость света, E_1 – энергия порядка E_0 . β не зависит от температуры вблизи 300 К и определяется по формуле $\beta \approx 0,8/kT$. Коэффициенты оптического поглощения α определялись по следующим формулам из уравнений (3):

$$\begin{aligned} T &= \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}; x = e^{-\alpha d}; \\ x^2 &= e^{-2\alpha d}; (x > 0), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} T &= \frac{(1-R)^2 x}{1-R^2 x^2}; T - R^2 T x^2 = (1-R)^2 x, \\ x &= \frac{-(1-R)^2 \pm \sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2}}{2R^2 T}, \end{aligned} \quad (10)$$

так как $x = e^{-\alpha d} > 0$, то:

$$x = \frac{\sqrt{(1-R)^4 + 4R^2 T^2} - (1-R)^2}{2R^2 T}, \quad (11)$$

$$e^{ad} = \frac{2R^2T}{\sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2} - (1-R)^2},$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1}{2T} \left(\sqrt{(1-R)^4 + 4R^2T^2} + (1-R)^2 \right) \right], \quad (12)$$

$$P = \frac{(1-R)^2}{T}; \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{2} \sqrt{(P^2 + 4R^2 + P)}. \quad (13)$$

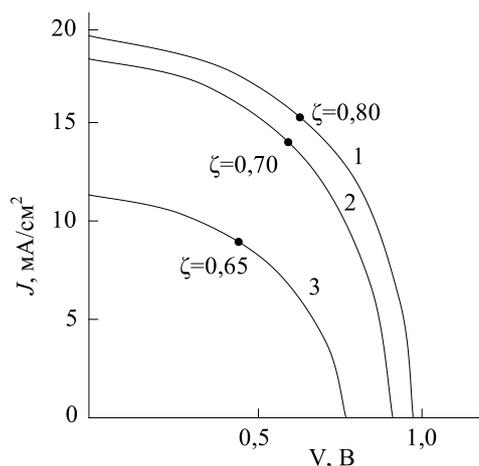


Рис. 10. Вольт-амперные характеристики солнечных элементов: 1. каскадного типа УН/a-Si:H; 2. a-Si_{1-x}C_x:H/a-Si:H; 3. nc-a-Si:H

Нужно отметить, что выражения (13) являются рабочими формулами для определения коэффициента поглощения пленок на различных подложках и при различных длинах волн.

Создание солнечных элементов

Для изготовления электронных приборов часто используется аморфные пленки a-Si:H и их сплавы [6, 8–10, 18–23]. Такие сплавы характеризуются двумя фазами: аморфными и нанокристаллическими, наиболее интересными из которых являются фазы, находящиеся на границе кристалличности, которые считаются наиболее стабильными для создания электронных приборов.

Каскадный элемент со структурой стекла // ОИО/p⁺-a-SiC:H/i-a-Si:H/n⁺-nk-Si:H/p⁺-nk-Si:H/i-nk-Si:H/n⁺-nk-Si:H/Ag/Al получен следующим образом: слой a-SiC:H р-типа, который, играет роль окна, легированный бором [B₂H₆/(SiH₄ + CH₄) = 0,1 %] и толщиной 300 Å осаждается на прозрачную проводящую пленку из оксидов индия-олова (ОИО), предварительно напыленные на стеклянную подложку. Затем осаждался нелегированный i-слой a-SiC:H толщиной

d = 5000 Å с последующим нанесением на него слоя nk-Si n-типа, легированного фосфором (PH₃/SiH₄ = 0,5 %), толщиной 400 Å. Таким же образом, осаждался последующий слой p⁺-nk-Si:H, i-nk-Si:H, n⁺-nk-Si:H, вышеуказанным методом. Последним наносился контакт сплавом Ag/Al. При использовании слишком тонкого «окна» (для вывода излучения) увеличивается величина напряжения разомкнутой цепи (V_∞), а при слишком большой толщине «окна» увеличивается плотность тока короткого замыкания (J_{sc}). Поэтому выбирается оптимальная толщина для «окна». Именно самые большие V_∞ и J_{sc} получаются при толщине «окна» равной 300 Å. Это, в свою очередь, характеризует коэффициент полезного действия элементов (α) для i-слоя в видимой области спектра достигает 8 · 10⁴ см⁻¹ и описывался соотношением:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_c), \quad (14)$$

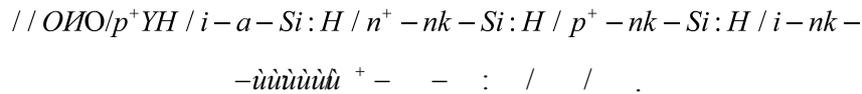
где коэффициент B = 530 эВ⁻¹см⁻¹ определяется экстраполяцией линейной зависимости $\sqrt{\alpha h\nu}$ от энергии фотонов hν; E₀ = 1,85 эВ – ширина запрещенной зоны.

Для получения фотогальванического эффекта элементы освещались источником света с интенсивностью ~ 100 мВт/см², в интервале длины волны 300÷900 нм. Элемент площадью 1,2 см² обладал следующими характеристиками: V_∞ = 0,882 В, J_{sc} = 18,0 мА/см², коэффициент заполнения (ξ) = 0,709, коэффициент полезного действия (η) = 11,2% (рис. 10, кривая 2). Элементы освещались при потоке фотонов N = 10¹⁷÷18¹⁸ м⁻²·с⁻¹ в режиме короткого замыкания. Эффективность собирания носителей (ЭС) У(λ) при разных длинах волн определялась как отношение числа падающих фотонов к числу свободных носителей, собранных внешней цепью [22, 23].

$$U(\lambda) = J_p(\lambda) / e N(\lambda), \quad (15)$$

где J_p(λ) – плотность фототока, имеет значение 10 мА/см², N(λ) – поток падающих фотонов, e – заряд свободных носителей.

Аналогично были получены высокоэффективные солнечные элементы



После осаждения пленки в качестве переднего контакта использовалось покрытие из прозрачной проводящей пленки с пропусканием света в видимой области спектра 80%. Слой ОСУНТ p^+ -типа, легированный бором $[\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4) = 0,1\%]$ толщиной 300 Å и играющий роль оптического окна, осаждается на кварцевую пластинку.

Аморфные трехкомпонентные сплавы a -нк- $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ получались из газовых смесей SiH_4 , CH_4 , H_2 . Водород добавлялся в следующих соотношениях: $[\text{B}_2\text{H}_6/(\text{SiH}_4 + \text{CH}_4)/\text{H}_2 = 1/10]$ для пленок p -типа ОСУНТ. Состав пленок p -типа полученных осаждением реактивным магнетронным распылением, при температуре подложки 500 °С, характеризуется избытком углерода. В зависимости от температуры, скорости осаждения и толщины получаемой пленки локализованный углерод может быть как аморфным так и кристаллическим. При изучении фотогальванического эффекта элемент площадью 1,0 см² обладал следующими характеристиками: $V_\infty = 0,98$ В, $J_{sc} = 19,0$ мА/см², коэффициент заполнения (ξ) = 0,8, коэффициент полезного действия (η) = 14,09% (рис. 10, кривая 1).

Также были созданы солнечные элементы на основе барьера Шоттки Pt/ a -Si:H. Чтобы улучшить качество и воспроизводимость работы солнечного элемента, на подложку в начале наносился p^+ слой толщиной 300 Å из нанокристаллического Si. Затем наносился i -слой изготовленный на основе a -Si:H толщиной 5000 Å и для получения барьера наносился металлический слой Pt толщиной 100 Å. В качестве переднего контакта использовался Pd, а для заднего – стальная подложка. Используя зависимости J_{sc} от V_∞ из соотношения:

$$V_\infty = \frac{n'kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (16)$$

определяется коэффициент качества диода равный $n' = 1,58; 1,9; 2,2$ для барьера Шоттки, каскадного солнечного элемента УН/ a -Si:H и a -SiC:H/ a -Si:H, соответственно.

Плотность тока насыщения диодов определяется формулой:

$$J_0 = q\mu_c N_c E_c \exp \left(-\frac{\phi_B}{kT} \right), \quad (17)$$

где $\mu_c = 20$ см²(В·с)⁻¹ – подвижность электронов в зоне проводимости, $E_c = 10^4$ В/см, q – заряд электрона [14, 22, 23]. Высота барьера ϕ_B определяется при помощи выражения [14, 22, 23]:

$$V_\infty = \frac{n'kT}{8} [\ln J_{sc} - \ln (q\mu_c N_c E_c)] + n'\phi_B. \quad (18)$$

Согласно работе [14], так как $n' \approx 1$ $\phi_B = 1,1$ эВ.

Из вольт-фарадных характеристик [14, 23], находим значение встроенного потенциала $V_0 = 0,42$ В и плотность пространственного заряда $N \approx 3 \cdot 10^{15}$ см⁻³; затем для определения обедненного слоя используя уравнение из [14, 23] в виде:

$$W_e = \left(\frac{\xi}{2\pi q} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{V_0}{N} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (19)$$

находим, что ширина обедненного слоя $W_e = 0,35$ мкм.

Из кривой 3 на рис. 10, определялось значение наибольшего к.п.д. $\xi = 0,65\%$ и наилучшего $J_{sc} = 12,1$ мА/см², при $V_\infty = 0,77$ и $\zeta = 0,65$.

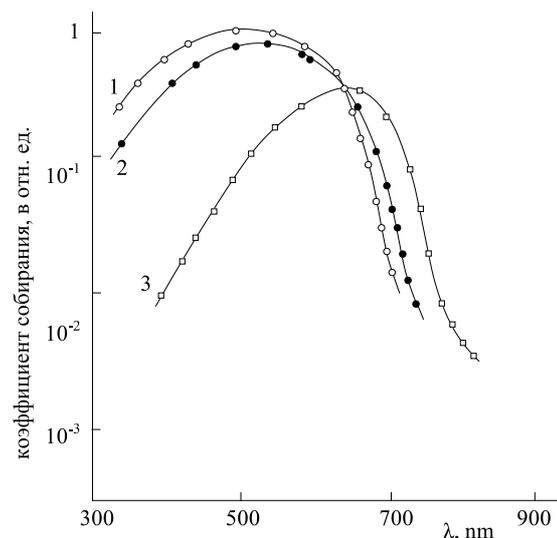


Рис. 11. Зависимость коэффициента собирания от длины волны падающего излучения:

1. каскадный солнечный элемент УН/ a -Si:H;
2. каскадный солнечный элемент a -Si_{1-x}C_x:H/ a -Si:H;
3. солнечный элемент типа барьер Шоттки

На рис. 11 показана зависимость коэффициента собирания от длины волны света при потоке фотонов $\sim 10^{17}-10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в режиме короткого замыкания. Эффективность собирания носителей заряда при различных длинах волн определялась с помощью уравнения (15).

Для получения каскадных солнечных элементов на основе $\alpha\text{-Si:H/nk-Si:H}$ исследование проводилось в одной камере. Чтобы уменьшить загрязнения i - и p -слоев элементов используется 20-ти минутный цикл откачки перед осаждением. i - и p -слои тщательно изолируют (в форме комплексов В-Р) большинство атомов Р на стенках камеры, что приводит к высокому качеству элементов и незначительному ухудшению характеристик. В отличие от большинства производственных технологий данный метод не требует очистки камеры после осаждения каждого p -слоя.

Заключение

Результаты настоящей работы показывают перспективность получения пленок аморфного и нанокристаллического кремния углерода, осажденного методом реактивного магнетронного распыления. Эксперименты показывают, что изменяя технологические параметры и условия, аморфные пленки осаждаются на различных структурных фазах. Также установлено, что технологические параметры (температура подложки, скорость осаждения пленок, мощность ВЧ разряда) влияют на физические свойства аморфного и нанокристаллического кремния-углерода. Результаты исследований проведенных в настоящей работе, показывают, что пленки $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ и nk-Si являются перспективными материалами для создания каскадных солнечных элементов. А также исследованные пленки являются перспективным материалом в микро и нанoeлектронике.

Список литературы

1. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Неведомский В.Н. и др. Влияние термообработки на структуру и свойства пленок $\alpha\text{-Si:H}$, полученных методом циклического осаждения. // ФТП, 2002, т. 36, С. 238–243.
2. Голикова О.А., Казанин М.М., Кудоярова В.Х. Эффект Стаэблера-Вронского в зависимости от положения уровня Ферми и структуры легированного аморфного гидрированного кремния. // ФТП, 1998, т. 32, С. 484–489.
3. Мездрагина М.М., Абрамов А.В., Масина Г.М. и др. Влияние отжига в атмосфере атомарного водорода на свойства пленок аморфного гидрированного кремния и параметры p - i - n структур на их основе. // ФТП, 1998, т. 32, № 5, С. 620–637.
4. Голикова О.А., Бабаходжаев У.С. Кристаллизация пленок аморфного гидрированного кремния осажденных при различных условиях. // ФТП, 2002, т. 36, С. 1259–1262.

5. Bonifoulen A., Edely M., Kassiba A. Структура и оптические характеристики нанокристаллического карбида-кремния. // Physics B. 2011. v. 406. № 3, P. 4500–4504.
6. Najafov B.A., Figarov V.R. Hydrogen content evaluation in hydrogenated nanocrystalline silicon and its amorphous with germanium and carbon. // Int. Jour. of Hydrogen Energy. 2010, v. 35, P. 4361–4367.
7. Синельников Б.М., Тарала В.А., Митченко И.С. Исследование влияния температуры синтеза на микроструктуру тонких пленок карбида-кремния синтезированных из паров триметилхлорсилана. // Перспектива материала, Спец. вып., Нов. материалы и технологии, 2007, т. 2, С. 547–550.
8. Kimura F., Asaka K., Nakahara H., Kakai F., Saito Y.J. Изученный с помощью просвечивающей электронной микроскопии перенос вещества и электричества в углеродной нанотрубке, содержащей наностержень Cu. // Nanosci. and Nanotechnol. 2010, № 6, P. 3907–3909.
9. Zhihus H., Xianba Z., Hogwei D., Cai Y., Shibin C. et al. Гидрогенизированный нанокристаллический кремний p -типа в солнечных элементах на аморфном кремнии. // J. Nan-Cryst. Solids, 2006, № 9-20, 352, P. 1900–1903.
10. Tune D.D., Flavel B.S., Krupke R., Shopter J.G. Солнечные элементы на основе углеродных трубок (УН) с Si. // Carbon nanotube – silicon solar cells. Adv. Energy Mater. 2012, № 9, P. 1043–1055.
11. Бузановский В.А. Обзор. Газовые сенсоры на основе углеродных нанотрубок. // Справочник инженера, 2012, № 2, С. 2–30.
12. Наджафов Б.А. Получение различных типов нанотрубок (ОУН, ДУН, МУН) и влияние температур подложки нанокристаллического кремния-углерода, осажденных реактивным магнетронным распылением. / «Актуальные проблемы физики» VI республиканская конференция. Опто, наноэлектроника, конденсированная среда и физика высоких энергий. БГУ, 14-15 декабря 2012 год, г. Баку.
13. Najafov B.A., Isakov G.I. Optical and electrical properties of amorphous $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$. // Неорганические материалы (Inorganic Materials), 2010, №6, v. 46, P. 624–630.
14. Наджафов Б.А., Дадашова В.В. Оптоэлектронные свойства тонких пленок гидрогенизированного аморфного кремния-углерода и нанокристаллического кремния. // Укр. физ. журнал. 2013. Т. 58, № 10, С. 369–974.
15. Peng Yingcai, Jiang Zirang, Wang Fend, Ma Lei, Lai Jianzhang. Изучение и перспективы наноструктурированных солнечных элементов. // Mikropanoelec. Tecnal. 2011. v. 48. № 8. С. 481–488.
16. Мездрагина М.М., Голикова О.А., Казанин М.М., Кудоярова В.Х. // Неорганические материалы. 1991. т. 27. № 4. С. 816–819.
17. Наджафов Б.А. Получения аморфного гидрогенизированного карбида кремния $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$ ($x = 0 \div 1$) для фотоэлектрических преобразователей. // ISAE Solar Energy, 2007, № 11, (33), С.177–179.
18. Наджафов Б.А. Фотовольтаические эффекты в аморфных пленках $\alpha\text{-Si}_{0.80}\text{Ge}_{0.20}\text{H}_x$. // ISAE Solar Energy, 2005, № 3, (33), P. 59–63.
19. Najafov B.A., Isakov G.I. Properties of amorphous $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{H}$ ($x = 0 \div 1$) films // Inorganic Materials, 2009, vol. 45. № 7. P. 713–718.
20. Dutta R., Banerjee P.K. Optical and electrical properties of hydrogenated amorphous silicon carbide. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982, v. 113. P. 277–284.
21. Наджафов Б.А., Исаков Г.И. Оптические свойства аморфных пленок твердого раствора $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{H}$ с различной концентрацией водорода. // ЖПС. 2005. v. 72. № 3. С. 371–376.
22. Меден А., Шо М. Физика применения аморфных полупроводников: Мир, Москва, 1991.
23. Najafov B.A. and Figarov V.R., // Jnt. J. Sustain. Ener. 2007, 26, № 4, P. 7.