

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КРЫМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ В.И. ВЕРНАДСКОГО»

На правах рукописи



Шевченко Алексей Иванович

**ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕШЁТКИ КРЕМНИЕВЫХ И
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУР НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
доцент
Мазинов А.С.

Симферополь – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПИСАНИЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ФСМ.....	15
1.1 Получение немонокристаллического кремния и фуллеренсодержащих материалов.....	15
1.1.1 Аморфный кремний.....	15
1.1.2 Аморфный кремний с нанокристаллическими включениями.....	18
1.1.3 Микрорекристаллический кремний.....	19
1.1.4 Нанокристаллический кремний.....	21
1.1.5 Фуллеренсодержащие материалы	25
1.2 Теоретические зависимости для моделирования спектра поглощения кремния	26
1.2.1 Видимая область.....	26
1.2.2 ИК область.....	27
1.2.2.1 Локализованные уровни и моды колебаний в кремнии.....	27
1.2.2.2 Дипольная модель поглощения оптического излучения.....	28
1.3 Получение p-n переходов методом диффузии	29
1.4 Учёт неидеальности в моделях барьерных структур.....	33
1.5 Зависимости для ВАХ барьерных переходов.....	37
1.6 Выводы по главе 1.....	40
ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ КРЕМНИЕВЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ МИКРОСКОПИЯ.....	42
2.1 Получение материалов.....	42
2.1.1 Получение аморфного кремния методом магнетронного распыления.....	42

2.1.2	Получение нанокремния и фуллеренсодержащего материала методом высокотемпературного плазмохимического синтеза	44
2.1.3	Получение фуллеренсодержащего материала методом каталитического крекинга	46
2.2	Микроскопия полученных образцов.....	47
2.2.1	Оптическая микроскопия.....	47
2.2.1.1	Аморфный и аморфный гидрогенизированный кремний.....	48
2.2.1.2	Порошковые кремниевые и углеродные материалы.....	49
2.2.2	Электронная микроскопия.....	53
2.2.2.1	Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния.....	53
2.2.2.2	Нанокристаллический порошковый кремний	55
2.2.3	Атомно-силовая микроскопия плёнок, полученных из порошка нанокристаллического кремния	57
2.3	Рентгенофазовый анализ фуллеренсодержащего материала, полученного методом каталитического крекинга	59
2.4	Выводы по главе 2.....	61
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕШЁТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ФСМ.....		62
3.1	Оптические характеристики.....	62
3.1.1	Методика эксперимента для исследования оптических характеристик.....	62
3.1.2	Поглощение кремнием оптического излучения в видимом диапазоне.....	63
3.1.2.1	Монокристаллический кремний.....	64
3.1.2.2	Микрокристаллический кремний.....	65
3.1.2.3	Аморфный и аморфный гидрогенизированный кремний.....	66
3.1.2.4	Теоретическое описание влияния неидеальности.....	68

3.1.2.5 Сравнение теоретических и экспериментальных характеристик.....	69
3.1.3 Спектры аморфного кремния в ИК диапазоне и влияние дефектов	71
3.1.3.1 Спектр пропускания.....	71
3.1.3.2 Спектр отражения.....	72
3.1.3.3 Модельное представление неидеальности кремниевой структуры при взаимодействии с ИК излучением.....	75
3.1.3.4 Детализация спектра поглощения аморфного кремния.....	80
3.2 Электрические характеристики.....	82
3.2.1 Методика эксперимента и установка для исследования электрических характеристик.....	83
3.2.2 Зависимости сопротивления от давления для порошковых материалов.....	86
3.2.3 Температурные зависимости проводимости для порошковых материалов.....	87
3.2.3.1 Рабочие характеристики	88
3.2.3.2 Сравнение характеристик порошковых материалов на основании их температурных зависимостей проводимости.....	92
3.2.4 Вольт-амперные характеристики.....	94
3.2.4.1 Порошковые материалы, полученные методом высокотемпературного плазмохимического синтеза.....	94
3.2.4.2 Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом	95
3.3 Выводы по главе 3.....	97
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ НА ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ И ВАХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ.....	99
4.1 Особенности получения барьерных структур на основе монокристаллического кремния методом диффузии.....	99

4.1.1 Особенности построения реальных промышленных кремниевых барьерных структур	100
4.1.2 Неидеальность структуры и расчёт профиля диффузии.....	103
4.2 Построение зонной диаграммы	111
4.3 Диодные коэффициенты неидеальности промышленных барьерных кремниевых структур.....	113
4.4 Выводы по главе 4.....	117
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Ограниченность традиционных монокристаллических технологий доказывается снижением динамики уменьшения элементарных транзисторов, узкополосностью кристаллических солнечных батарей и т.д. [1–4]. Дальнейшее усовершенствование свойств функциональных элементов требует поиска новых методов создания нанобъектов [4–8]. Современные успехи в области микро- и нанoeлектроники показали, что использование немонокристаллических материалов открывает новые перспективы развития и создания уникальных устройств. Именно отсутствие монокристалличности и наличие разнообразных неидеальностей атомной решётки позволяет расширить свойства материалов и придать им новые характеристики, например, гибкость и изотропность на больших площадях.

К тому же немонокристаллический кремний – аморфный, микро- и нанокристаллический – представляет перспективы для удешевления полупроводниковых приборов [6], а использование углерода теоретически позволит ещё больше уменьшить стоимость твердотельного прибора.

Широкомасштабное получение уже готовых материалов с нанобъектами, таких как нанотрубки, фуллерены, графен уже сейчас достигло больших объёмов [7]. Тем не менее цены производства фуллеренов ещё достаточно высоки и зависят не только от их выделения из фуллеренсодержащих веществ, но и от производства самих материалов [8]. Поэтому поиск новых менее затратных путей получения фуллеренсодержащих материалов (ФСМ), особенно направленных на улучшение экологической ситуации, сейчас представляется актуальной задачей.

Как никогда востребованным остаётся модельное представление неидеальных свойств атомной решётки, множество методов описания неоднородности которой обусловлено тем, что обширная природа дефектов конденсированных сред достаточно разнообразна и неоднозначна, тогда как

промышленные технологии требуют чётких закономерностей и определений [9–11].

Одними из важнейших характеристик полупроводниковых структур являются их оптические спектральные зависимости, исследование которых позволит выявить пути повышения подвижности носителей заряда в тонкоплёночных транзисторах, приборах с зарядовой связью и эффективности фотопреобразующих элементов [3, 4, 6]. Использование аморфного кремния увеличивает ширину запрещённой зоны и уширяет спектр поглощения. Применение углеродсодержащих материалов и наноструктурированного кремния востребовано с точки зрения создания широкозонных материалов, например, карбида кремния, и расширения спектра ближе к ультрафиолетовому диапазону. Кроме того, влияние энергетических уровней дефектных центров и легирующих примесей может значительно улучшить спектральные зависимости, как в видимом, так и в инфракрасном (ИК) диапазоне, что в сумме существенно увеличит полосу поглощения фотогальванических структур [3, 12–14].

Точное построение профиля встроенного поля с учётом особенностей неидеальности материалов позволит более тонко выстраивать преобразующие барьеры нелинейных структур.

Построение модели получения твердотельных структур для приборов полупроводниковой электроники конкретной технологической цепочки с возможностью применения к другим позволяет рассмотреть вклад реальных значений констант диффузии на профиль распределения примеси. Такие диффузионные постоянные зависят и от неидеальности легируемой структуры. Подобные модельные представления необходимы для анализа влияния изменения диффузионных констант на профили концентрации, заряда, напряжённости, потенциала электрического поля в области пространственного заряда (ОПЗ), что позволит подобрать необходимые режимы получения готового прибора с оптимальными параметрами [15].

Изучение вольт-амперных характеристик (ВАХ) полупроводниковых

структур, несомненно влияющих на эффективность их основных параметров, с использованием теоретических токовых зависимостей позволяет рассмотреть механизмы токопереноса.

Цель работы: экспериментальные исследования и модельные представления оптических и электрических характеристик кремниевых и фуллеренсодержащих материалов с различной степенью неидеальности.

Задачи, определённые целью исследования:

1. Получение и экспериментальное изучение твердотельных полупроводниковых кремниевых структур, как в нанокристаллическом, так и в аморфном состояниях.

2. Анализ и поиск методов производства фуллеренсодержащих материалов, получение и экспериментальное исследование их электрических характеристик и сравнение свойств данных веществ, произведённых традиционным и новым методами.

3. Изучение влияния неидеальности структуры на спектры поглощения кремния различного типа кристаллизации в видимой и ИК области с соответствующими математическими моделями.

4. Расчёт профиля диффузии и зонной диаграммы современной кремниевой барьерной структуры. Оценка девиации основных технологических констант с учётом реальных экспериментально полученных значений и их влияния на профиль распределения концентрации легирующего вещества. Рассмотрение влияния неидеальности структуры на величины диффузионных постоянных.

5. Изучение диодных коэффициентов неидеальности ВАХ для кремниевой барьерной структуры.

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись как теоретические, так и экспериментальные методы.

В ходе выполнения работы проводились аналитические расчёты параметров твёрдых тел. Оптические свойства в видимом диапазоне моделировались

зависимостями с учётом влияния непрямых переходов. Для вывода формулы коэффициента поглощения в ИК области спектра применялась дипольная теория поглощения. При расчётах профиля диффузии использовался второй закон Фика, зонной диаграммы – уравнение Пуассона, теорема Гаусса и другие зависимости электростатики. Применялись формулы для нахождения энергии активации проводимости и описывающие ВАХ полупроводниковых переходов.

Экспериментальные методы, с помощью которых изучались структура и свойства кремниевых и углеродсодержащих материалов, включали в себя исследование поверхности (интерференционный микроскоп; сканирующий электронный микроскоп РЭМ-106 ОАО «SELMI», Украина; атомно-силовые микроскопы «НАНОЭДЮКАТОР II», «ИНТЕГРА Прима» NT-MDT, Россия, г. Зеленоград), температурной проводимости, оптических спектров (монохроматоры МДР-4; ДМР-4; спектрофотометр Specord 75 IR), вольт-амперных зависимостей (измерители характеристик полупроводниковых приборов Л2-56; TR-4805, Венгрия), рентгенофазовый анализ (рентгеновские дифрактометры ДРОН-3, ДРОН-8 НПП «Буревестник», Россия, г. Санкт-Петербург).

Производилось сравнение собственных данных, полученных опытным путём, с экспериментальными данными, взятыми из литературных источников. Также сравнивались теоретически рассчитанные и экспериментально полученные характеристики.

Практическая значимость полученных в работе результатов

1. Рассмотрены способы получения нанокристаллического порошкового кремния и фуллеренсодержащего вещества, которые позволят удешевить производство функциональных элементов полупроводниковых приборов.

2. Представлена модель, объясняющая поглощение дефектным материалом ИК излучения, которая даёт возможность проанализировать вклад дефектных уровней, образующихся при получении твердотельных слоёв и поможет подобрать оптимальные технологические режимы для получения структур с приблизительно заданным распределением дефектов и, следовательно,

оптическими свойствами.

3. Сопоставлены экспериментальные и теоретические данные спектров поглощения, вольт-амперных зависимостей кремниевых структур, которые объясняют полученные характеристики полупроводниковых приборов и определяют направления целенаправленной модификации их физических свойств.

4. Представлены расчёт профиля диффузии и построение зонной диаграммы с перспективной возможностью подсчёта параметров для фотопреобразователей конкретной технологической цепочки, выявления способов увеличения КПД и удешевления производства солнечных элементов.

5. Выявлены модельные представления ВАХ полупроводниковых переходов, которые позволяют оптимизировать токовые режимы твердотельного прибора.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Нанокристаллический порошковый кремний, полученный в среде аргона при температуре 8000–12000 °С, обладает удельными сопротивлениями 0,022–12,2 Ом·см и характеризуется энергиями активации проводимости 0,02–0,22 эВ, средние значения которых увеличиваются с повышением давления, оказываемого на порошок (0,04 эВ при 0 МПа, 0,05 эВ при 18 МПа, 0,09 эВ при 27 МПа и 0,12 эВ при 35 МПа).

2. Применение каталитического крекинга резиносодержащих отходов при 450–500 °С с использованием железо-медно-цинкового катализатора позволяет получить фуллеренсодержащий материал.

3. Фуллеренсодержащий материал, полученный методом каталитического крекинга резиносодержащих отходов, имеет удельные сопротивления 3–10 Ом·см и энергии активации проводимости 0,016–0,15 эВ.

4. Модельное представление неидеальности структуры, обусловленной распределением дефектов j -типа, характеризуемое количественными (b_j), определяющими частоту встречаемости, и энергетическими (ξ_j), показывающими расположение j -типа дефектов относительно середины энергетической щели аморфного кремния, параметрами, объясняет наблюдаемые пики в его спектре ИК

поглощения.

5. На точность расчёта профиля концентрации легирующей примеси влияет неидеальность структуры, которая обуславливает девиацию энергии активации диффузии E_a в диапазоне 3,48–3,84 эВ и диффузионного коэффициента D_0 в пределах 3–9 см²/с, что определяет разброс глубины залегания в 170 нм и 40 нм соответственно.

Научной новизне отвечают следующие научные положения:

1. Определены удельные сопротивления, энергии активации проводимости нанокристаллического порошкового кремния, получаемого методом высокотемпературного плазмохимического синтеза, и их зависимость от увеличения давления на порошок.

2. Впервые получен фуллеренсодержащий материал с помощью крекинга резиносодержащих отходов в присутствии железо-медно-цинкового катализатора при температуре 450–500 °С.

3. Определены удельные сопротивления и энергии активации проводимости для фуллеренсодержащего материала, получаемого методом низкотемпературного каталитического крекинга резиносодержащих отходов.

4. Представлена модель для объяснения спектра поглощения аморфного кремния в ИК диапазоне, отличающаяся тем, что аморфность описывается серией дефектных состояний (вакансии, межузельные атомы, дивакансии, их комплексы с примесными атомами), которые характеризуются количественными и энергетическими параметрами.

Степень достоверности

Достоверность полученных результатов подтверждается данными из литературных источников, применением строгих математических методов и современных математических пакетов прикладных программ, использованием современных микроскопов и рентгеновского дифрактометра, серийно проделанными экспериментальными исследованиями на различных приборах, сравнением теоретически и экспериментально полученной информации.

Апробация результатов диссертационной работы

Положения, выносимые на защиту, представлялись, обсуждались и публиковались на следующих симпозиумах, форумах, конференциях: 7–11 Международных научно-технических конференциях «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций», Севастополь, 2011–2015; XVIII, XIX Международных научно-технических конференциях «Силовая электроника и энергоэффективность», Алушта, 2012, 2013; I Всеукраинской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные тенденции развития приборостроения», Луганск, 2012; V, VI Международных научных конференциях «Функциональная база нанoeлектроники», Харьков – Крым, 2012, 2013; 2, 3-й Международных научно-технических конференциях «Физико-технологические проблемы радиотехнических устройств, средств телекоммуникаций, нано- и микроэлектроники», Черновцы, 2012, 2013; XIV Международной научно-практической конференции «Возобновляемая энергетика XXI века», Киев – Крым, 2013; International Conference “Geographical and Geoecological Researches of Ukraine and Adjacent territories”, Simferopol, 2013; 6-й Украинской научной конференции по физике полупроводников, Киев – Черновцы, 2013; International Conferences “Nanomaterials: Applications and Properties”, Sumy – Alushta, 2013, Sumy – Lvov, 2014; 2, 3-й Международных научно-практических конференциях «Полупроводниковые материалы, информационные технологии и фотовольтаика», Кременчуг, 2013, 2014; IX, X Международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2014, 2016; 24–26-й Международных Крымских конференциях «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо)», Севастополь, 2014–2016; Международной конференции «XXVI Крымская Осенняя Математическая Школа-симпозиум по спектральным и эволюционным задачам», Крым, 2015; International Symposium “The 15th International Symposium on Advanced Organic Photonics”, Moscow, 2015; IV, VI Международных молодёжных научных школах-конференциях «Современные проблемы физики и технологий», Москва, 2015,

2017; II научной конференции профессорско-преподавательского состава, аспирантов, студентов и молодых учёных «Дни науки КФУ им. В.И. Вернадского», Симферополь, 2016; 12-й Международной молодёжной научно-технической конференции «Современные проблемы радиоэлектроники и телекоммуникаций «РТ-2016», Севастополь, 2016; XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов-2017», Москва, 2017; XXIII Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2017.

Публикации

Основные теоретические и практические результаты диссертации отражены в 53 материалах. Среди них 13 статей, 5 из которых индексируются в базах данных Scopus и Web of Science, 3 – в журналах, рекомендованных в перечне ВАК РФ, 3 – в журналах, рекомендованных в перечне ВАК Украины (в соответствии с постановлением Правительства РФ от 30 июля 2014 г. № 723 приравненных к ВАК РФ), 2 – в журналах, индексируемых РИНЦ. Опубликованы одни методические указания. Получено одно свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора

Экспериментальные изыскания оптических и проводящих свойств кремниевых структур и фуллеренсодержащих материалов выполнялись автором лично или с соавторами при непосредственном его участии. Анализ полученных характеристик твёрдых тел проводился автором лично или в сотрудничестве с научным руководителем, в частности модифицирована формула поглощения электрическим диполем и применена для аморфного кремния с учётом дефектных центров различных типов. Параметры неидеальности для ВАХ найдены автором; кроме того, получен профиль диффузии легирующей примеси, численно-аналитически построена зонная диаграмма для одной из современных технологических цепочек по производству фотопреобразователей, и для её подсчёта был выстроен алгоритм; осуществлено сравнение теоретически и

экспериментально полученных характеристик твердотельных структур.

Структура и объём диссертации

Защищаемая научная работа представлена на 143 страницах рукописи, содержащей 4 главы с соответствующими выводами, введением и заключением. Работа содержит 76 рисунков и 4 таблицы. Литературный список состоит из 172 источников и расположен в конце диссертации.

ГЛАВА 1 ОБЗОР МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ И ОПИСАНИЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ФСМ

1.1 Получение немонокристаллического кремния и фуллеренсодержащих материалов

Строго говоря, под определение немонокристаллического кремния попадает большинство кремниевых структур, используемых в современной электронике. Даже проведение такого процесса как высокотемпературная диффузия вносит неоднородности в тетраэдральную атомную решётку кремния. И это не считая дефектов роста самого кристалла. В данной работе исследование неидеальности базируется на основе аморфных кремниевых структур, параллельно рассматриваются наноструктурированные, моно- и микрокристаллические состояния кремния, а также фуллеренсодержащие материалы. Затем само понятие идеальности привязывается к конкретным требованиям прибора, в котором используется исследуемый материал.

1.1.1 Аморфный кремний

Кремний, как основной материал современной микро- и нанoeлектроники, имеет множество прикладных характеристик, которые также в значительной степени зависят от способов его получения. Скорость роста, температура подложки и другие технологические факторы влияют на неидеальность атомной решётки, которая в свою очередь меняет физические свойства исследуемого материала.

Основными методами для производства плёнок аморфного кремния являются плазменное осаждение из силана или его аналогов и магнетронное распыление.

При первом методе, методе тлеющего разряда (chemical vapor deposition, CVD), происходит разложение силана или подобных содержащих кремний газов в

атмосфере водорода, а затем осаждение полученного кремния. Высокочастотный источник питания создаёт электрическое поле, которое поддерживает газовый разряд. Давление в камере обычно составляет 0,1–1 мм рт. ст., а температура подложки – 200–300 °С, скорость роста плёнок кремния – 1–3 Å/с [6].

Плазмохимическое осаждение (ПХО, PECVD) представляет собой метод, при котором кремний осаждается из силано-аргоновой смеси ($\text{SiH}_4:\text{Ar} \approx 1:4$) под воздействием высокочастотного разряда с плотностью мощности 27,5–55 мВт/см² и давлении смеси газов 20–25 Па [6, 16]. Температура подложки составляет 150–350 °С. Циклическое осаждение с чередованием с отжигом в атмосфере водорода позволяет получить варизонные полупроводниковые плёнки, ширина запрещённых зон которых меняется по толщине в связи с изменением концентрации водорода [17, 18].

Модификацией такого метода является высокочастотный метод (very high frequency chemical vapor deposition, VHFCVD), при котором частота составляет 20–110 МГц (у стандартной модификации, называемой radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition RF PECVD – 13,56 МГц) [19–21]. Увеличивая частоту разряда, можно увеличить скорость осаждения или уменьшить температуру подложки, не уменьшая скорость роста (рисунок 1.1) [6, 21]. Например, при частоте 55 кГц является возможным нанесение аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) со скоростью до 30 Å/с.

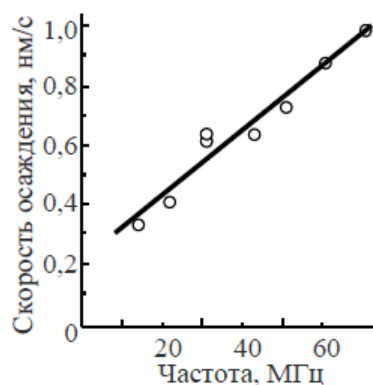


Рисунок 1.1 – Скорость осаждения плёнок аморфного гидрогенизированного кремния в зависимости от частоты разряда

Но для того, чтобы ещё больше увеличить скорость роста, применяют метод термокаталитического химического осаждения (hot-wire chemical vapor deposition - HWCVD), заключающийся в разложении моносилана на нити, сетке или фольге, которая нагрета до температуры 1400–1600 °С. Скорость роста плёнки при таком методе может достигать 50–70 Å/с [6, 22].

Ещё одна разновидность CVD – метод электронно-циклотронного резонанса (electron cyclotron resonance chemical vapor deposition или сокращённо ECRCVD) [23]. В данном методе прилагается магнитное поле, которое закручивает электроны. Частота вращения этих элементарных частиц достигает резонансной (около 2,45 ГГц). Скорость роста плёнок – 25 Å/с [6].

Photo-CVD – химическое осаждение с использованием освещения, позволяющее получить плёнки a-Si:H с меньшим количеством дефектов, образованных при воздействии плазмы [6, 24].

Кроме смеси силана и водорода для получения плёнок аморфного гидрогенизированного кремния используется смесь галогенидов кремния с водородом. Приоритетным является применение тетрафторида кремния (SiF₄), содержащего наибольшее процентное отношение кремния по массе. Впервые такие плёнки были получены в 1978 году [25].

Ещё одним распространённым способом получения плёночного аморфного кремния является метод магнетронного распыления (reactive magnetron sputtering, RMS). Его преимуществами являются большие скорости роста плёнок, высокая адгезия плёночных структур и низкая температура подложек [26, 27]. К несомненному достоинству магнетронного распыления относится возможность получения твердотельных структур большой площади.

Данный метод достаточно неновый. Например, в 1982 г. была издана статья А. R. Mirza и др., в которой описана следующая технология получения [27]. Температура подложки составляла 240 °С. Давление в вакууме перед процессом составляло менее чем 10⁻⁶ мм рт. ст., а парциальное давление водорода колебалось в пределах 2·10⁻⁴ – 8·10⁻⁴ мм рт. ст. при общем давлении аргона и водорода

$5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Скорость роста плёнок аморфного гидрогенизированного кремния достигала 0,7 мкм/час.

Т. Енукова и другие авторы в [28] получили плёнки аморфного кремния в качестве приёмника инфракрасного излучения сопротивлением 50–60 кОм·см и энергией активации 0,135 эВ. Плёнки образовывались в атмосфере аргона, впущенного в камеру с давлением $7 \cdot 10^{-7}$ мм. рт. ст. Температура подложки поднималась до 80–200 °С.

А. В. Нежданов и др. получали плёнки аморфного гидрогенизированного кремния толщиной 500 нм с помощью электронно-лучевого напыления со скоростью 12 ± 2 Å/с [29]. Температура подложки составляла 250 и 300 °С, начальный вакуум – $4 \cdot 10^{-4}$ Па, давление паров кремния во время испарения – $8 \cdot 10^{-4}$ Па. В качестве подложек выступали ситалл, поликор, кристаллический кремний, плавленный кварц.

1.1.2 Аморфный кремний с нанокристаллическими включениями

С целью уменьшить эффект Стеблера-Вронского в ряде работ рассматривается получение плёнок аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллическими включениями [30–32]. Диаметр нанокристаллитов составляет единицы нанометров [33].

Если доля нанокристаллитов не превосходит 10–15%, то такой материал называется полиморфным кремнием [34, 35]. Учёные предполагают, что наличие нанокристаллов приводит к большей упорядоченности атомов, подвижности носителей и длины их амбиполярной диффузии, а также меньшим плотностям состояний дефектов в щели подвижности по сравнению с не содержащим такие кристаллы аморфным кремнием [36, 37].

Полиморфный гидрогенизированный кремний (pm-Si:H) может быть получен разложением смеси SiH_4 и H_2 методом PECVD при повышении давления относительно применяющегося для получения a-Si:H ($P = 260\text{--}700$ Па, температура

кварцевой подложки $T = 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность мощности разряда – 30 мВт/см^2) [35]. Скорость роста плёнок составляет $3,7\text{--}7,0\text{ \AA/с}$. Также такие плёнки могут быть получены из смеси газов SiH_4 и Ar (рисунок 1.2) [38, 39].

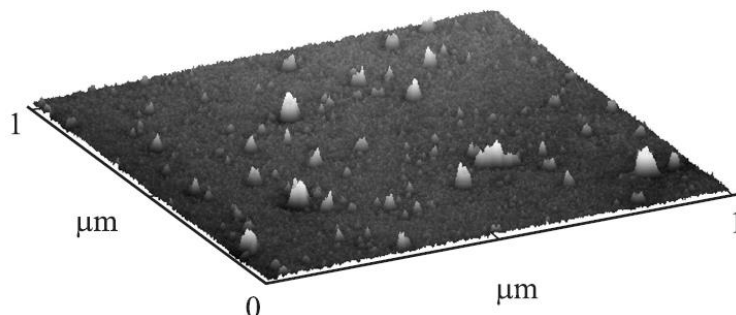


Рисунок 1.2 – Микрофотография a-Si:H с нанокристаллическими включениями [38]

Низкотемпературной модификацией LTPECVD (low-temperature PECVD) из силана, разбавленного гелием, получены плёнки аморфного гидрогенизированного кремния с высокой долей кристаллической фазы ($12,5\text{--}32\%$) [40].

1.1.3 Микрористаллический кремний

Микрористаллический кремний получается целой гаммой технологий, однако плёночный метод является одним из наиболее малозатратных и эффективных, в особенности в сочетании с вышеперечисленными методами производства тонкоплёночного аморфного кремния. R. I. Vadran и др. в своей работе [41] показывают, что были получены серии образцов методом PECVD с различными значениями мощности потока ($10, 15, 35$ и 45 Вт) при температуре $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. Как показано в статье, с повышением мощности разряда повышается степень кристалличности образцов ($64,4\%, 68,8\%, 74,2\%, 79,2\%$ соответственно для вышеперечисленных мощностей). Тем не менее проводимость полученных образцов при изменении мощности разряда существенно не менялась ($1,49 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$, $1,1 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$, $8,36 \cdot 10^{-4}\text{ См/см}$, $1,52 \cdot 10^{-3}\text{ См/см}$). Другая серия образцов формировалась при том же значении температуры, но при разных

давлениях (80 Па, 120 Па, 150 Па и 180 Па). С увеличением давления степень кристалличности сначала увеличивалась, а затем медленно понижалась (68%, 78,5%, 77,4%, 74%).

Авторы [42] получали p^+ - $\mu\text{-Si:H}$ PECVD методом при стандартной частоте и низкой мощности (100 мВт/см^2) газового разряда, низкой температуре подложки ($160 \text{ }^\circ\text{C}$). С помощью технологии RF-PECVD [43] была создана структура TCO/ p - $\mu\text{-Si:H}$ / i - $\mu\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{:H}$ / n - a - Si:H / ZnO/Ag .

Для производства микрокристаллического кремния может применяться также метод VHFCVD при использовании смеси силана и водорода в качестве прекурсоров [44]. Подобные технологические приёмы помогают в одном технологическом цикле варьировать свойствами материала, создавая непрерывную структуру. Как пример, показывающий неидеальность кристаллической решётки аморфного и микрокристаллического кремния, представлен рисунок 1.3 [44].

Под воздействием мощного импульсного оптического излучения нанокристаллиты в плёнках нанокремния могут перекристаллизовываться, образуя плёночный $\mu\text{-Si}$ [45].

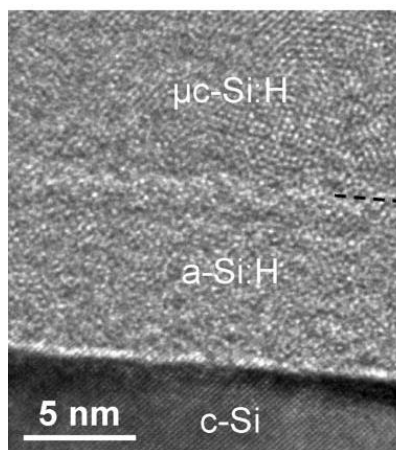


Рисунок 1.3 – изображение, показывающее атомную структуру монокристаллического, микрокристаллического и аморфного кремния, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения [44]

Микрокристаллический кремний, как и аморфный, может быть получен из галогенидов кремния [25]. В [46] для получения скорости осаждения в $7 \text{ \AA}/\text{с}$ использовался метод MDECР-PECVD с использованием явления электронного циклотронного резонанса и SiF_4 .

1.1.4 Нанокристаллический кремний

Как особая форма разупорядоченности рассматривались нанокристаллические кремниевые материалы. Варьируя размерами и формой нанокристаллов, можно заметным образом изменять свойства структур. Свойства структур во многом зависят от методов и условий их получения. Нанокристаллический кремний может представлять собой наноструктурированные плёнки и порошки. В отличие от уже хорошо изученных монокристаллов, нанокристаллические состояния кремния только начинаются изучаться. Наиболее распространёнными формами нанокристаллического кремния являются плёночные, полученные приведёнными ниже методами.

Основной технологией в получении нанокристаллического кремния, является плазмохимический синтез (PECVD) [47]. Сильным разбавлением водородом силана (до 95%) можно сдвинуть равновесие в сторону синтеза кристаллических, а именно, нано- или микрокристаллических плёнок [48]. В [49] указано, что разбавление должно достигать 98%. Участок такой плёнки нанокремния представлен на рисунке 1.4 [49].

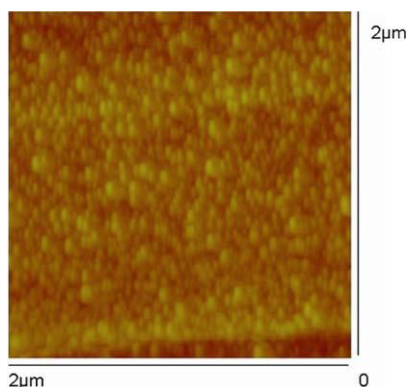


Рисунок 1.4 – АСМ изображение плёнки нанокремния

VHFCVD также применяется для синтеза тонких плёнок на основе нанокристаллического кремния, предоставляя возможность достичь скорости осаждения в $7 \text{ \AA} / \text{с}$ при температуре подложки в $123 \text{ }^\circ\text{C}$ [21].

А. Б. Певцов и Н. А. Феоктистов утверждают, что метод импульсной модуляции по мощности позволил получить скорость роста плёнок нанокристаллического кремния до $3 \text{ \AA} / \text{с}$, превышающую скорость роста при обычном плазмохимическом газофазном синтезе в 4–6 раз [50]. Авторы использовали модулированный микроволновый плазменный разряд (метод *time modulated microwave power plasma-enhanced chemical vapor deposition*, TMW PECVD). Данный метод характеризуется более эффективным разложением силана. Давление при разряде составляло 0,1–0,3 мм рт. ст. Использовался источник микроволнового излучения частотой 2,45 ГГц, которое модулировалось меандром со скважностью 1:4–1:10. Длительность импульса составляла 2 мс, а мощность в импульсе – 0,7–1 кВт. Температура подложки находилась в пределах 200–350 °C.

Использование силана в качестве сырьевого газа определяется его высокой летучестью, которая позволяет избежать больших затрат на его испарение в реакторе [51]. Тем не менее возникают сложности при работе с силаном, так как он пожаро- и взрывоопасен. Заменой моносилана, как и в случае аморфного кремния, могут быть менее опасные фторсиланы, в частности тетрафторид кремния. П. Г. Сенников и др. [52] описывают получение нанокристаллического кремния методом PECVD из тетрафторида кремния чистотой 99,99% в атмосфере водорода. Давление в реакторе находилось на уровне 0,02–0,025 мм рт. ст., поток SiF_4 – 4,5 sccm, водорода – 40–50 sccm. Плазменный разряд был стандартной частоты (13,56 МГц) и мощности (250–300 Вт). Состав полученных плёнок определялся с помощью рентгеновской дифракции, показавшей наличие нанокристаллов размером 3–4 нм.

HWCVD также позволяет получить nc-Si:H [53], даже если используется низкая температура осаждения (около 200 °C) [54]. Те-Chi Wong и др. в своей статье «Low temperature growth and structural characterization of nanocrystalline silicon films»

показывают, что плёнки нанокристаллического кремния могут быть получены и при ещё более низкой температуре (методом HWCVD) [55]. В данном случае чем ниже температура, тем ниже степень кристалличности полученных образцов (90% при 150 °С и 77% при 90 °С). В качестве сырья для получения кремния авторы использовали его тетрахлорид.

Нанокристаллический кремний может образовываться посредством плазмохимического осаждения при температурах 500–700 °С со скоростью около 13–19 Å/с [56]. Размер полученных нанокристаллов составил 40–100 нм. Мощность во время осаждения колебалась от 20 до 40 Вт. Давление в камере было на уровне 1–2 мм ртутного столба. Отношение концентрации газов Ar:SiH₄ составляло 9:1 при потоке в 500 см³/мин. При мощности разряда 40 Вт с увеличением температуры от 500 до 700 °С размер частиц возрастал от 40 до 118 нм. Изменение мощности разряда практически не влияло на величину полученных кристаллов.

М. Morales описывает два метода производства нанокристаллического плёночного кремния [57]. Первым из них был PECVD. Следующий метод – магнетронное распыление в аргоноводородной плазме при температуре 200 °С на подложках монокристаллического кремния и аморфного диоксида кремния. Плотность мощности составляла 2 Вт/см², давление – 10⁻¹ мм ртутного столба.

Ещё один метод, используемый для получения нанокристаллического кремния, – имплантация ионов кремния в слой SiO₂ [58]. Имплантация в данной работе проводилась с дозами 6,3·10¹⁶ и 3,9·10¹⁶ и энергиями 200 и 100 кэВ соответственно. После этого в течение 5 часов проводился отжиг при температуре 1150 °С.

Плёнки нанокристаллического гидрогенизированного кремния (nc-Si:H) могут образовываться под действием лазера на плёнки аморфного гидрогенизированного кремния [59].

Как один из вариантов плёночной технологии в отдельный подраздел можно выделить технологию получения пористого кремния (ПК). Данный тип кремния состоит из связанных нанокристаллов. В зависимости от размера пор, ПК делится

на макропористый (более 50 нм), мезопористый (от 2 до 50 нм) и микропористый (менее 2 нм) [60]. Одним из наиболее распространённых методов получения пористого кремния является электрохимическое травление высоколегированного монокристаллического кремния p-типа. Монокристаллические пластины $p^{++}\text{-Si}\langle B \rangle$ с удельным сопротивлением 1–5 мОм·см травлились в 48% растворе плавиковой кислоты и этанола (1:1), в результате полученный пористый кремний состоял из нанокристаллов размерами 10–100 нм, которые были вытянуты вдоль оси $[1\bar{1}0]$, и имел толщину около 70 мкм [61]. Аналогичный способ применялся и описывался авторами и в следующих статьях [62, 63]. В первой из них показано, что толщины слоёв получались равными 40 ± 1 мкм, во второй статье толщина полученных слоёв равнялась 50 мкм. Пористый кремний может быть получен гальваническим травлением [64].

Приведённые выше технологии дают возможность производить плёнки, содержащие нанокристаллический кремний. Получить нанокремний в виде отдельных микрочастиц (порошка) можно рядом методов, среди которых метод жидкой химии, разложение силана, плазмохимический метод.

В случае использования метода жидкой химии микрокристаллический порошковый материал, в нашем случае кремний, травится смесью фтороводородной и азотной кислот. После травления порошок собирают в виде пены и сушат в воздушной среде при комнатной температуре [65].

Следующая из методик – это получение нанопорошкового кремния с помощью пиролиза силана. Метод заключается в том, что происходит диссоциация молекул SiH_4 при нагреве его струи в излучении непрерывного углекислотного лазера высокой мощности [66]. В качестве буферного газа использовался гелий. Недостатком такого силанового синтеза нанокристаллического порошкового кремния является относительно невысокий выход готового продукта.

Нанокристаллический кремний может быть образован и из газообразного монооксида [67]. Диоксид кремния взаимодействует с кремнием при температуре ниже точки плавления кремния, образуя монооксид. Наиболее приемлемая

температура при высокой скорости реакции составляет 1300–1400 °С. SiO конденсируется при 400–600 °С. Затем он восстанавливается до нанокристаллического кремния с помощью отжига при 950–1200 °С за время 2–3 часа. Изменяя условия отжига, можно получать частицы размером менее 50 нм при высокой степени чистоты (99,999%).

Ещё одним способом получения порошкового нанокристаллического кремния является «диффузионное собирание атомов кремния в нанокристаллы в газовой фазе» [68]. Кремний из моно- или поликристаллических пластин испаряется радиационно-лучевым методом: сфокусированный пучок из электронного ускорителя плавит и испаряет кремний, который затем собирается в нанокристаллы.

Нанокристаллический кремний может быть получен из галогенидов кремния восстановлением их щелочным металлом (натрием) согласно патенту № 2415079 [69].

Из рассмотренных в диссертации методов получения отдельных микрочастиц с наноструктурной геометрией к промышленным технологиям, позволяющим уменьшить себестоимость приборов, можно отнести метод плазмохимического осаждения, описанный в следующей главе.

1.1.5 Фуллеренсодержащие материалы

Фуллерены являются перспективными материалами для использования в разных отраслях физики, биологии, химии. Они обладают следующими важными особенностями: высокий коэффициент фотопоглощения в видимой области спектра [70], сорбционная ёмкость [71, 72], адгезионная способность, способность уменьшить силу трения и менять удельную проводимость.

Фуллерены извлекаются из фуллеренсодержащей сажи [70]. Методы получения фуллеренсодержащего вещества весьма разнообразны: лазерное [73] или термическое [74] испарение графита, дуговой разряд [75, 76], сжигание

углеродсодержащих веществ [76], СВЧ-разряд [77], пиролиз [5]. Лазерный синтез не способствует получению фуллеренсодержащих веществ в большом количестве. Дуговой разряд – самый распространённый метод производства ФСМ, однако для него необходимы специальные источники питания, позволяющие получить значительную силу тока (100 А и более). Сжигание не является экологичным. В целом все методы относительно затратны из-за дороговизны исходных материалов и высокой температуры производства, поэтому возникает необходимость разрабатывать новые.

1.2 Теоретические зависимости для моделирования спектра поглощения кремния

1.2.1 Видимая область

Для построения теоретических характеристик спектров поглощения полупроводников в видимой области могут применяться следующие упрощённые зависимости [78]:

$$\alpha_{np}^{разр} = A(E - E_g)^{1/2}, \quad (1.1)$$

$$\alpha_{непр}^{разр} = B(E - E_g)^2, \quad (1.2)$$

$$\alpha_{np}^{запр} = C(E - E_g)^{3/2}, \quad (1.3)$$

$$\alpha_{непр}^{запр} = D(E - E_g)^3, \quad (1.4)$$

которые представляют собой формулы для расчёта коэффициента поглощения материала, обусловленного прямыми разрешёнными, непрямими разрешёнными, прямыми запрещёнными и непрямими запрещёнными переходами соответственно. A, B, C, D – не зависящие от энергии падающего излучения константы. В результате при наличии всех вышеперечисленных механизмов, общий коэффициент поглощения будет определяться суммой

$$\alpha = A(E - E_g)^{1/2} + B(E - E_g)^2 + C(E - E_g)^{3/2} + D(E - E_g)^3. \quad (1.5)$$

Для кремния, который является непрямозонным полупроводником, константы, отвечающие за прямые переходы, при энергиях падающего излучения, меньших $h\nu'$ (рисунок 1.5), будут равны нулю, т.е. $A = 0$, $C = 0$ [79]. Вероятность непрямых запрещённых переходов также мала.

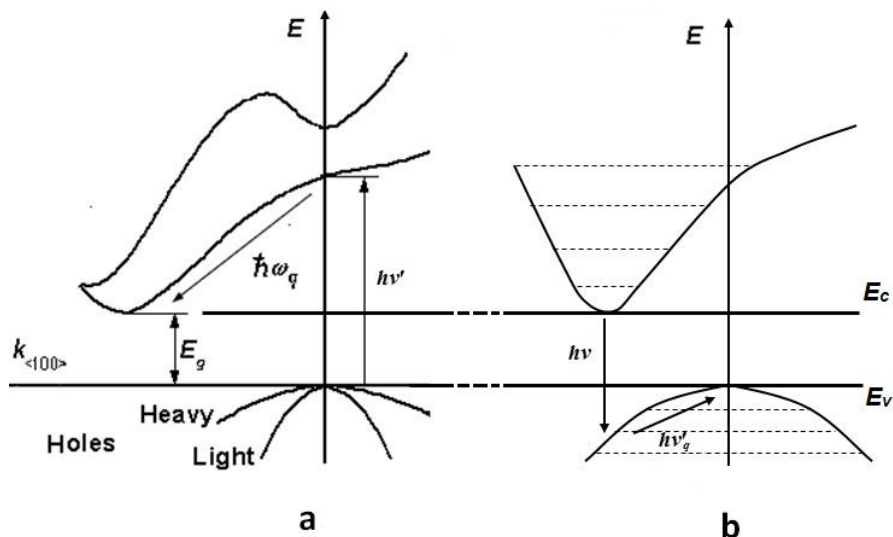


Рисунок 1.5 – Зонная структура (a) и пример непрямых переходов в монокристаллическом кремнии $\langle 100 \rangle$ (b)

1.2.2 ИК область

1.2.2.1 Локализованные уровни и моды колебаний в кремнии

По сравнению с видимой областью спектра, где определяющий вклад вносят переходы зона – зона, в инфракрасной ключевую роль играют переходы дефектный центр – зона. В аморфном кремнии, в отличие от кристаллического, наблюдается большое количество дефектных уровней. Среди них следует выделить вакансии (V) и атомы, находящиеся в междоузлиях решётки (I), нейтральные ($V-V^0$) и заряженные ($V-V^-$, $V-V^+$) дивакансии, их комплексы с примесными (донорными или акцепторными) атомами [80–82]. Как будет показано в главе 3, эти уровни коренным образом влияют на поглощательную способность полупроводника в

инфракрасном диапазоне. В. Лукьяница пишет, что «свойства элементарных первичных дефектов (ЭПД) – вакансий V и межузельных атомов I изучены в меньшей степени, чем свойства ряда комплексных дефектов, в образовании которых они участвуют» [83, 84]. Одним из методов исследования дефектов в кремнии является метод DLTS-спектроскопии [85, 86].

Уровни вакансий и примесей, рассмотренные в диссертации, были взяты из статей [84, 87].

1.2.2.2 Дипольная модель поглощения оптического излучения

Исходя из многочисленности дефектов и разнообразия их типов, аморфное вещество поглощает падающую на него электромагнитную волну, так как очень высока вероятность обнаружения дефектного центра с энергией относительно зоны проводимости, которая равна энергии поглощаемого фотона. Поглощая фотон, электрон переходит в зону проводимости. Частота и циклическая частота фотона, который может быть поглощён, определяются по формулам [88, 89]:

$$\nu_{21} = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (1.6)$$

и

$$\omega_{21} = \frac{E_2 - E_1}{\hbar} \quad (1.7)$$

соответственно, где индексы энергетических уровней указаны как 1 и 2. В данных зависимостях E_2 и E_1 обозначены конечный и начальный уровни энергии, h – постоянная Планка, \hbar – постоянная Дирака.

Для определения коэффициента поглощения может быть использована модель представления дефектных центров в качестве диполей. Ядро с внутренней оболочкой электронов заряжено положительно, в то время как электрон – отрицательно. Поэтому дипольный момент атома D_{12} определяется следующим образом:

$$D_{12} = ex. \quad (1.8)$$

Исходя из этого дифференциальное уравнение для колебаний электрона в диполе может быть записано в виде [89]:

$$m_n \ddot{x} + m_n \gamma \dot{x} + m_n \omega_{21}^2 x = e \varepsilon_l e^{i\omega t}, \quad (1.9)$$

γ – коэффициент, показывающий затухание, m_n – масса электрона, ε_l – амплитуда напряжённости электрического поля волны света. Решение данного уравнения, разделяемого на два для переходов с уровней 1 на 2 и наоборот, даёт дипольный момент в единице объёма вещества (D_l), комплексную величину:

$$D_l = \frac{\frac{e^2}{m_n} \varepsilon_l N_1}{\omega_{21}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.10)$$

для N_1 (количества атомов в единичном объёме уровня 1) и подобное выражение (но с минусом) для N_2 .

Для перехода к коэффициенту поглощения α используется разность населённостей уровней 1 и 2 , ΔN_{21} , выражаемая формулой:

$$\Delta N_{21} = N_1 - \frac{g_1}{g_2} N_2, \quad (1.11)$$

здесь g_1 и g_2 – статистические веса заселённости соответствующих уровней. Как результат, для единичного резонатора коэффициент поглощения с учётом ΔN_{21} :

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi e^2 \Delta N_{21} \omega^2 \gamma}{c m_n \left[\left(\omega_{21}^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma^2 \right]}. \quad (1.12)$$

1.3 Получение р-п переходов методом диффузии

Наличие неидеальности в кристалличности структур позволяет создавать большое разнообразие приборов. Однако при всех вариациях методик достаточно сложным является точное описание построения функционального барьера прибора [90]. Пожалуй, одним из наиболее изученных служит диффузионный метод получения р-п перехода [91]. К тому же данный способ сейчас является

основным для получения фотопреобразующих элементов на основе поли- и монокристаллического кремния.

Большинство монокристаллических фотоэлектрических элементов имеет базовый слой, представляющий собой 1–10-омный p-Si, легированный бором. Оптимальное поглощение света фотоэлементом, невысокое сопротивление, согласование длин свободного пробега носителей заряда и понижение расхода материала требует определённых толщин базовых кристаллов, которые у разных производителей на сегодня составляют 180 и менее микрометров [92, 93].

Повышение тока дырок получается благодаря увеличению их длины свободного пробега, которая зависит от структуры кремниевого кристалла. Поэтому если использовать кремний электронного качества, это приведёт к значительному удорожанию готового прибора, а использование кремния «солнечного» типа, в котором имеются дополнительные дефекты, приводит к неоднородности легирования [94, 95] и уменьшению длины свободного пробега носителей.

Применяемые диффундирующие легирующие примеси – в основном, бор (для получения кремния p-типа), фосфор и мышьяк (n-типа) [96, 97]. Источниками диффузии служат диборан, трибромид, нитрид бора, а также фосфин, оксихлорид, нитрид фосфора и арсин соответственно [97].

Современные методы проведения диффузии хорошо изучены и описаны во многих работах. Так, например, Е. Г. Гук и др. предлагают использование полимерных диффузантов, которые «позволяют получать мелкие диффузионные слои (0,3–1 мкм) с малым разбросом поверхностной концентрации на пластинах большой площади» [98]. Ещё одним способом диффузии является использование лазера для внедрения примесей внутрь материала [99, 100]. При времени облучения 1 с коэффициент диффузии такого типа легирования на 7 порядков выше, чем в случае изотермической диффузии [99].

М. А. Алиев и др. предложили использовать метод электродиффузии [101]. Монокристаллический кремний, легированный галлием (концентрация дырок

10^{16} см^{-3}), насыщался индием вдоль направления [110]. В режиме стационарной ползучести образцы подвергались деформации при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$, сдвиговом напряжении 12 МПа за время 30 мин . Широкими плоскостями (110) с напыленным слоем примеси они попарно складывались и зажимались. Постоянный ток, который проходил через образец, нагревал его и создавал постоянное электрическое поле. Перенос индия происходил в большей степени в направлении анода.

Из множества модельных расчётов профиля распределения примеси особое внимание в работе было уделено экспоненциальным зависимостям коэффициента диффузии D , интегрально зависящего от концентрации C [102, 103]:

$$D(C) = \frac{-\frac{1}{2} \int_0^C \eta dC}{C_0 \frac{dC}{d\eta}}, \quad (1.13)$$

где η – отношение координаты x к квадратному корню от времени t :

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}. \quad (1.14)$$

Существует несколько моделей описания диффузионного процесса. О. В. Александров представляет различные механизмы протекания диффузии в зависимости от рода диффузанта: основной механизм диффузии Al около поверхности кремния – механизм вытеснения (рисунок 1.6) [104], для бора и фосфора – дуальный парный механизм [105, 106].

Е. Я. Швец, Ю. В. Головки на основании экспериментальных данных получили величину эффективного коэффициента распределения для бора в кремний [94]. Как оказалось, для сильнолегированного кремния этот коэффициент ниже, чем для слаболегированного. Авторы «использовали математическую модель, основанную на балансе нелетучей примеси бора в процессе выращивания монокристалла» [94].

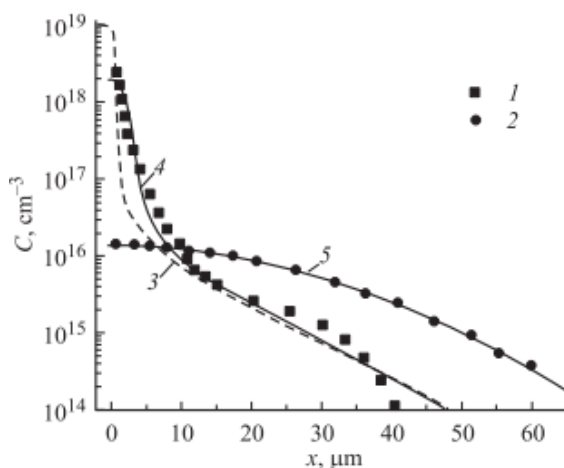


Рисунок 1.6 – Распределение концентрации алюминия в случае диффузии в инертной (N_2) (1,3,4) и окислительной (O_2) (2,5) средах. 1,2 – экспериментальные характеристики, 3 – расчёт по механизму вытеснения, 4,5 – расчёт по механизму вытеснения при учёте вакансионного механизма

n-p-схема – упрощённая схема создания кремниевых солнечных элементов. Естественно, современные фотоэлектрические преобразователи более сложные по своей структуре [107, 108]. Например, G. Wehr, I. Zanesco и A. Moehlecke в своей работе [107] рассматривают структуры n^+pn^+ и n^+pp^+ .

P. Sievila и др. показывают [109], что внедрение легирующей примеси влияет на неидеальность кристаллической решётки, немного изменяя её геометрию (рисунок 1.7). Степень изменения описывается параметром β . При введении примеси с «большими» ионами $\beta > 0$, срез элементарной ячейки решётки – выпуклый, с меньшими – $\beta < 0$, срез вогнутый:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \beta C, \quad (1.15)$$

где a_0 – параметр решётки нелегированного кремния, Δa – его изменение, C – концентрация легирующей примеси (таблица 1.1).

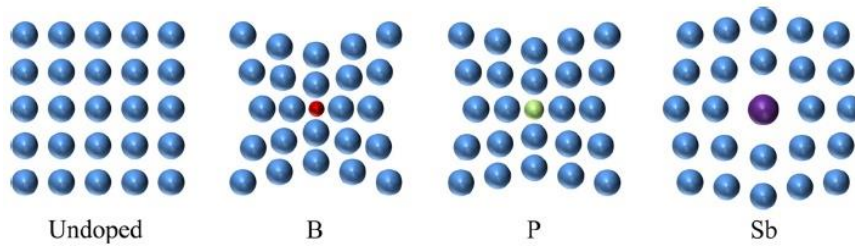


Рисунок 1.7 – Искажение кристаллической решётки при легировании акцепторными и донорными примесями

Таблица 1.1 – Параметры β для некоторых примесей в кремнии

Примесь	$\beta, \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$
B	-5,2
P	-1,8
Sb	2,8

1.4 Учёт неидеальности в моделях барьерных структур

Описание построений потенциальных барьеров функциональных приборов можно базировать на основе резких и плавных переходов [79, 110]. Известно несколько моделей профилей распределения концентрации примеси в области пространственного заряда (рисунок 1.8).

В простейшей модели при ступенчатой функции распределения толщина ОПЗ определяется как [79]:

$$d_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r\varepsilon_0}{e} \varphi_k \frac{n_n + p_p}{n_n p_p}}, \quad (1.16)$$

где ε_0 – универсальная электрическая постоянная, ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды, e – заряд электрона, n_n и p_p – концентрации основных носителей, φ_k – контактная разность потенциалов. При этом толщины n- и p-областей d_n и d_p относительно толщины всей области ОПЗ d_0 :

$$\frac{d_n}{d_0} = \frac{p_p}{n_n + p_p}, \quad (1.17)$$

$$\frac{d_p}{d_0} = \frac{n_n}{n_n + p_p}. \quad (1.18)$$

В n^+ - p приборах рассчитанная толщина n^+ -слоя оказывается равной единицам-десяткам пикометров, что указывает на недостаток данного метода.

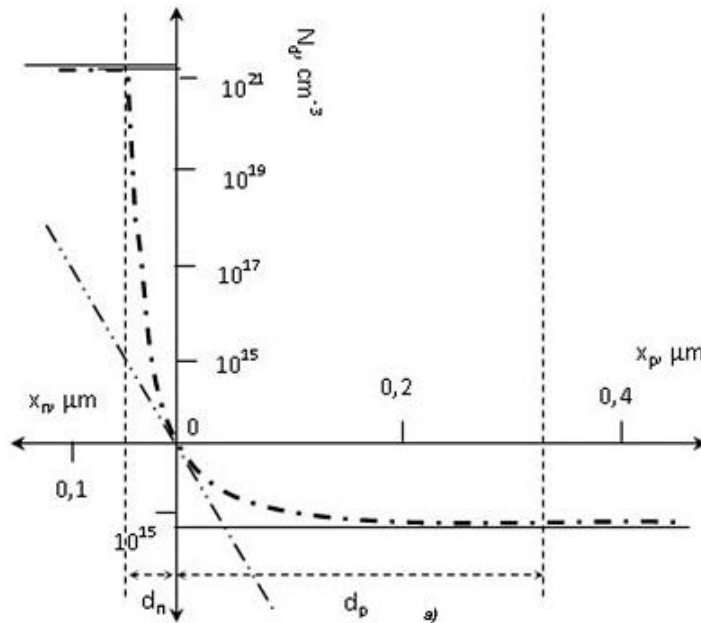


Рисунок 1.8 – Профиль распределения концентрации допирующего вещества (штрихпунктирная линия) и основные теории его аппроксимации: ступенчатая функция (сплошная) и линейная зависимость (штрихпунктирная с двумя точками)

Более точным является представление распределения концентрации, изменяющейся по линейному закону [111]:

$$d = \sqrt[3]{\frac{12\varepsilon_r\varepsilon_0(\varphi_k - U)}{q|a|}}, \quad (1.19)$$

U – напряжение, которое прилагается к переходу. a – градиент концентрации примеси, пример рассчитанного профиля этого параметра и его модуля показан на рисунках 1.9, 1.10.

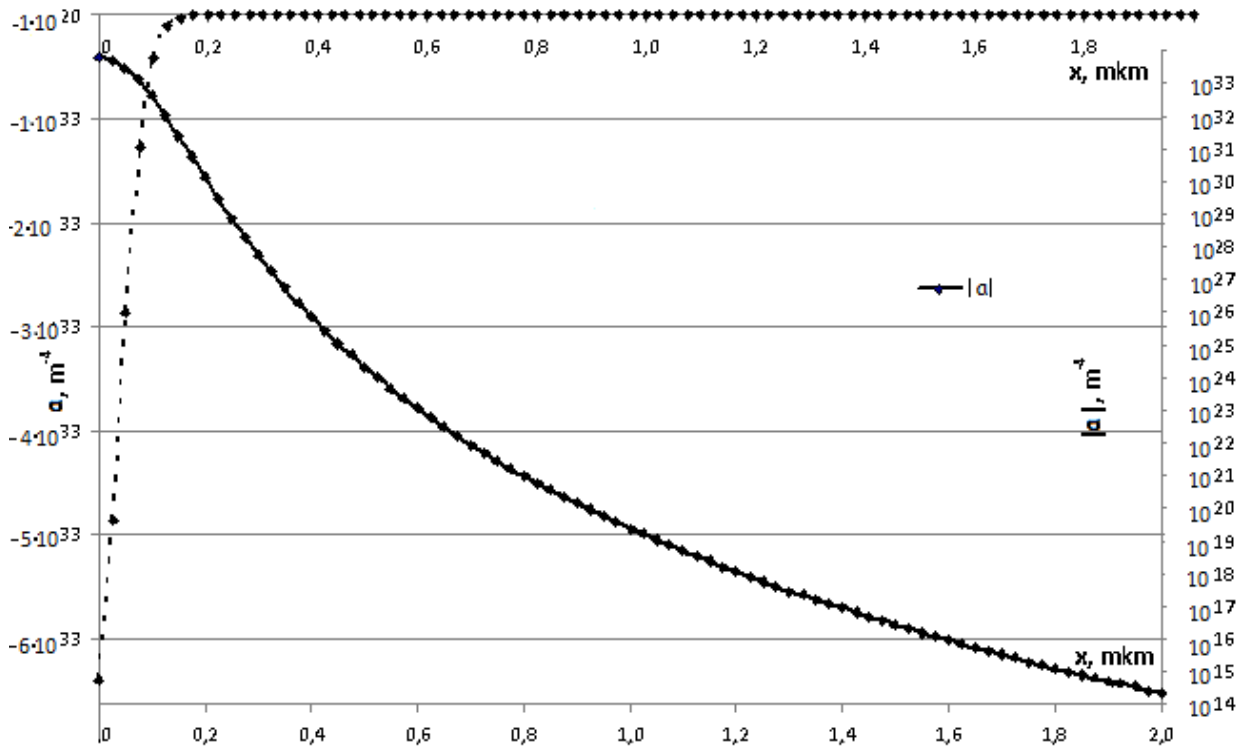


Рисунок 1.9 – Изменение градиента концентрации по области диффузии

Рисунок 1.10 показывает более детальное распределение a в области пространственного заряда.

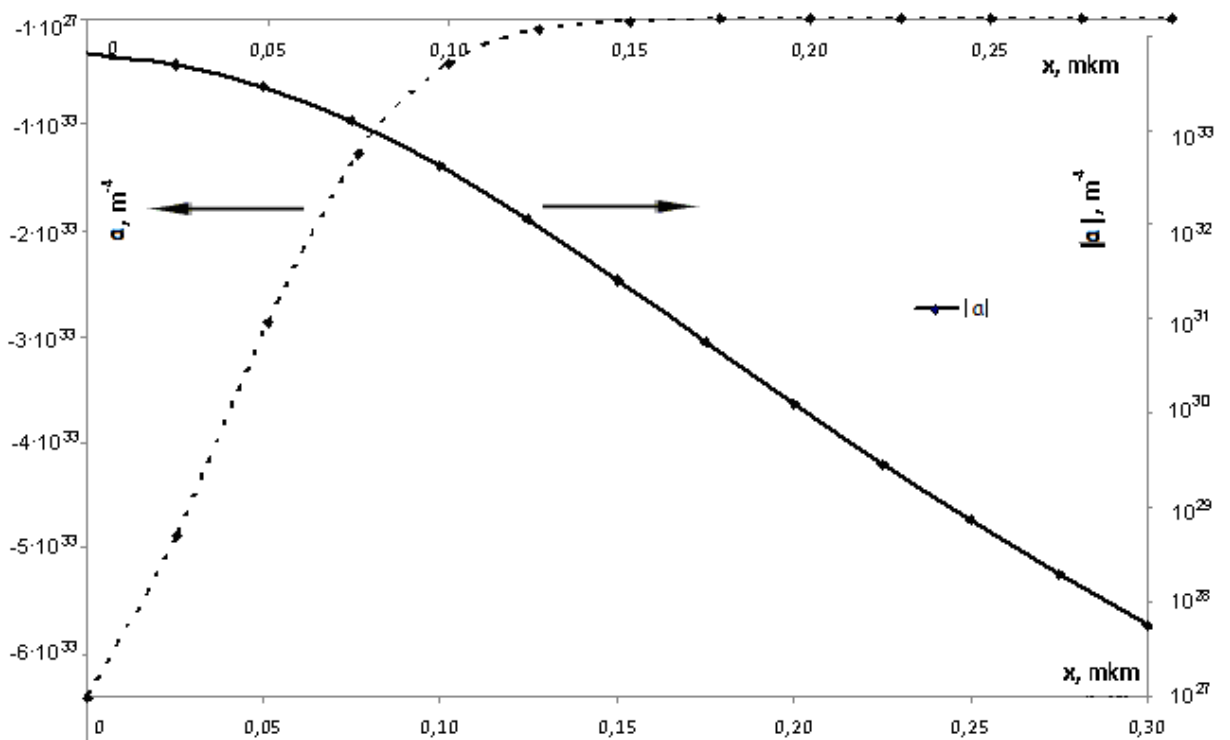


Рисунок 1.10 – Значение градиента концентрации на отрезке 0–0,3 мкм

В более сложном варианте (некристаллические полупроводники) для нахождения распределения потенциала авторы [112] предложили аналитическое решение уравнения Пуассона, рассмотрев два случая. При этом решения находятся исходя из выражения, описывающего распределение заряда, общего для обоих случаев:

$$\rho(\varphi) = e \left[\frac{g_{F0}}{l} (\exp(i e \varphi) - 1) - n_0 \exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) \right], \quad (1.20)$$

где g_{F0} – плотность глубоких локализованных состояний, l – наклон экспоненциальной зависимости, $e\varphi$ – изгиб зон, n_0 – концентрация свободных электронов, k – постоянная Больцмана, T – температура.

В случае небольшого изгиба зон распределение потенциала может быть описано формулой:

$$\varphi(x) = \frac{n_0}{e g_{F0}} \left[1 - \operatorname{ch}\left(\frac{d-x}{L_D}\right) \right], \quad (1.21)$$

где d :

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{g_{F0} e^2}} \operatorname{arcch}\left(1 + \frac{kT g_{F0} e}{n_0}\right), \quad (1.22)$$

L_D – дебаевская длина возле внутренней границы ОПЗ, определяющиеся как

$$L_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{e^2 g_{F0}}}. \quad (1.23)$$

А при сильном искривлении зон получается следующее выражение:

$$\varphi(x) = -\frac{2}{ie} \ln \left| \cos\left(\frac{d-x}{\sqrt{2}L_D}\right) \right|, \quad (1.24)$$

где d определяется как

$$d = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r \varepsilon_0}{g_{F0} e^2}} \arccos\left(\exp\left(-\frac{ie\varphi_0}{2}\right)\right), \quad (1.25)$$

$e\varphi_0$ – изгиб зон для области пространственного заряда.

Таким образом, резюмируя полученные зависимости (1.21, 1.24), можно заключить, что в первом случае получаются кривые, убывающие более быстро, чем во втором. К тому же, ценность данных равенств состоит в том, что авторы показывают неплохое согласование представленных результатов с экспериментально полученными данными.

В статье [15] приводится следующее распределение потенциала в дифференциальной форме для резкого p-n перехода:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{2kT}{\varepsilon_r \varepsilon_0}} \left[2N_c \exp\left(\frac{F - E_g}{kT}\right) \cdot \left(\operatorname{ch}\left(\frac{e\varphi}{kT}\right) - 1 \right) + N_a \left(\exp\left(\frac{-e\varphi}{kT}\right) - 1 + \frac{e\varphi}{kT} \right) \right]^{1/2}, \quad (1.26)$$

где N_c - плотность состояний у дна зоны проводимости, F - уровень Ферми, N_a - концентрация акцепторов.

1.5 Зависимости для ВАХ барьерных переходов

Следующим этапом описания неидеальности оптоэлектронных структур является анализ их вольт-амперных характеристик. В этом случае можно рассмотреть уже хорошо отработанные теоретические зависимости для фотогальванических элементов.

Основными теориями описания ВАХ полупроводниковых приборов являются диффузионная и дрейфовая модели [79, 113]. Экспериментальные зависимости силы тока от напряжения для диодных структур при прямом напряжении во многих моделях описываются экспоненциальными функциями [114]. Данные характеристики состоят из предэкспоненциальной и подэкспоненциальной констант [111], которые зависят от констант исходных материалов, технологии получения приборов и внешних условий:

$$I = b_0 e^{bU}, \quad (1.27)$$

где b_0 , b - некие коэффициенты. Внутреннюю структуру и физику построения атомной решётки характеризует предэкспоненциальный член b_0 , который представляет собой обратный ток насыщения I_0 .

Наиболее часто применяемой формулой для простейшего описания зависимостей тока от напряжения является уравнение Шокли (1.28), получаемое из зависимостей дрейфовых и диффузионных токов от концентрации и подвижности основных и неосновных носителей заряда [79]:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right). \quad (1.28)$$

где U – напряжение, T – температура. При больших токах эта формула упрощается до вида:

$$I = I_0 e^{\frac{eU}{kT}}. \quad (1.29)$$

Учёт неидеальности в (1.28), (1.29) для реальных диодных структур вводится посредством дополнительного параметра m – так называемого коэффициента неидеальности. Влияние дефектов, введённое через коэффициент неидеальности, обусловлено рассеянием и рекомбинационными процессами на структурных неоднородностях атомной решётки, что в свою очередь уменьшает токи по сравнению с отсутствием m [113]. Таким образом, данный параметр интегрально (совокупно) характеризует дефекты, рассеяние носителей заряда и другие процессы, мешающие перемещению электронов и дырок:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{eU}{mkT}} - 1 \right), \quad (1.30)$$

$$I = I_0 e^{\frac{eU}{mkT}}. \quad (1.31)$$

Исследование коэффициента неидеальности, который, строго говоря, неодинаков при различном напряжении прямой ветви, позволяет получить информацию о механизмах токопереноса [111, 115] на данном участке ВАХ. Для этого зависимость силы тока от напряжения представляется в полупологарифмическом масштабе и разделяется на отрезки прямой [116].

Все приведённые выше зависимости (1.28)–(1.31) и формулы далее используют обратный ток насыщения I_0 , обусловленный неидеальностями диодной структуры. В пределе обратный ток

$$\lim_{U \rightarrow -\infty} |I| = I_0 \quad (1.32)$$

стремится к максимальному значению I_0 , которое может быть определено как:

$$I_0 = eS \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right). \quad (1.33)$$

L_n, L_p – диффузионные длины пробега электронов и дырок, n_p, p_n – концентрации неосновных носителей заряда, D_n, D_p – их коэффициенты диффузии, S – площадь p-n перехода. Тем не менее обратный ток может зависеть от приложенного напряжения вследствие термогенерации в обеднённой области, в частности на ловушках.

Подставляя (1.33) в (1.28), получаем следующую зависимость [115]:

$$I_0 = eS \left(\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right) \left(e^{\frac{eU}{kT}} - 1 \right). \quad (1.34)$$

Непосредственный учёт неидеальности через макропараметр материала осуществляется с помощью введения сопротивления базового слоя полупроводникового прибора. Данная формула применяется для так называемых диодов с толстой базой и имеет вид [117]:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{e(U - IR_\delta)}{kT}} - 1 \right). \quad (1.35)$$

Сопротивление базы R_δ может быть найдено из дифференцирования ВАХ исследуемых диодов.

Подытоживая вышеприведённые формулы, необходимо указать явный вид коэффициента b – это в простейшем случае (1.29) выражение

$$b = \frac{e}{kT}. \quad (1.36)$$

Иногда удобнее пользоваться величиной, обратной b . Обозначим её φ_T :

$$\varphi_T = b^{-1} = \frac{kT}{e}. \quad (1.37)$$

При комнатной температуре ($T = 293$ К) $\varphi_T \approx 0,026$ В.

В кристаллических полупроводниках в основном преобладают диффузионный и рекомбинационный механизмы переноса [118]. При этом ВАХ описывается формулой вида:

$$I = I_{01} \left(\exp \left(\frac{e(U - IR_{\delta})}{m_1 kT} \right) - 1 \right) + I_{02} \left(\exp \left(\frac{e(U - IR_{\delta})}{m_2 kT} \right) - 1 \right) + \frac{U - IR_{\delta}}{R_{ш}}. \quad (1.38)$$

Здесь $R_{ш}$ – шунтирующее сопротивление. Коэффициент неидеальности m_1 для диффузионного механизма переноса равен 1, а для рекомбинационного m_2 лежит в интервале от 1 до 2 при нахождении центра рекомбинации не в середине запрещённой зоны и равен двум – в середине [6].

1.6 Выводы по главе 1

1. Многообразие методов получения неидеальных материалов обуславливает множество форм существования твердотельных конденсированных состояний, в основе которых лежит немонотонная кристаллическая решётка.

2. Изучены методы получения неидеальных материалов на основе кремния и углерода. Свойства микро-, нанокристаллических и аморфных структур на их основе в отличие от кристаллических существенным образом зависят от неидеальности и дефектности, которые в свою очередь определяются технологическими условиями. Для производства данных материалов с заданными параметрами необходимо изучать их оптические и электрические свойства.

3. Производство фуллеренсодержащих материалов немногочисленно и весьма дорого, поэтому представляется необходимым и интересным поиск новых методов с новыми преимуществами.

4. В кремнии, как и в любом другом твердотельном веществе, наблюдаются различного рода точечные дефекты, которые занимают определённые

энергетические уровни и влияют на характеристики исследуемого материала в целом.

5. Неидеальность даже монокристаллической структуры влияет и на профиль распределения легирующей примеси при изготовлении твердотельных приборов, поэтому необходимо детальное изучение данного влияния.

6. Существуют несколько механизмов токопереноса в полупроводниковых приборах. Вольт-амперные характеристики позволяют рассмотреть их вклад в проводимость при разных уровнях напряжения, при этом данные зависимости характеризуются своими коэффициентами неидеальности. Особенно важным представляется изучение фотопреобразователей, ВАХ которых определяют коэффициент полезного действия твердотельного прибора.

ГЛАВА 2 ПОЛУЧЕНИЕ НЕИДЕАЛЬНЫХ КРЕМНИЕВЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ МИКРОСКОПИЯ

2.1 Получение материалов

С целью детализации аналитических зависимостей, согласования литературных и теоретических результатов в диссертационной работе были проведены серии собственных экспериментальных исследований, которые базировались на изучении образцов аморфного и наноструктурированного кремния, а также фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов.

2.1.1 Получение аморфного кремния методом магнетронного распыления

Из большого количества методов получения тонкоплёночных приборов для экспериментальных исследований и подтверждения теоретических моделей оптических характеристик на основе кремния был выбран метод магнетронного распыления в промышленном вакууме.

Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si и a-Si:H) были получены на магнетронных установках типа УРМ 3.279.014 и УРМ 3.279.026 при давлении в рабочей камере 10^{-2} – 10^{-3} Па, напряжении и токе мишени – 500–650 В и 1,5–2 А соответственно [119]. Скорость осаждения составляла 0,1–0,4 мкм/мин, а ток газового разряда – 40 мА.

Газовый состав в камере магнетрона включал в себя аргон и водород. Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния образовывались при различной относительной концентрации водорода (0–60%), которая определялась как отношение парциального давления водорода к давлению аргоноводородной смеси.

В качестве подложек для исследуемых плёнок использовались диэлектрики, полупроводники и проводники. При этом подложки выбирались по нескольким критериям. По функциональному назначению они делились следующим образом:

1. Проводящие подложки на основе латуни, титана, серебра, бериллиевой бронзы, алюминиевой фольги. Основная задача такого типа подложек состояла в формировании тыльного токоведущего контакта и по возможности отражающего слоя.

2. Диэлектрические – различного рода стёкла, которые служили защитным экраном и одновременно несущей конструкцией для тонких плёнок. Использовались покровные стёкла для оптических исследований, стёкла для рентгеновского (научного) фотографирования и двух–пятимиллиметровое высококачественное стекло. Толщины стеклянных подложек варьировались от 0,1 до 5 мм при площадях от 1 до 30 см². Обладая прозрачностью, они выполняли роль защитного экрана от внешних воздействий для тонкоплёночных структур. Также использовались стеклокерамические подложки на основе ситаллов ЩЕО 781 001 0У, ЩУ 7. 817 002-15, СТ-50-1 (СТ-50-1-1-0.6).

3. Полупроводниковые подложки представляли собой пластины кристаллического кремния р- и n-типа, функциональность которых заключалась в возможности создания фазных гетероструктур – аморфный-кристаллический материал.

Второй критерий выбора подложек заключался в качестве обрабатываемой поверхности с целью создания наиболее качественных плёнок и исследования их физических свойств в зависимости от шероховатости поверхности. Лучшими поверхностями обладали ситаллы СТ-50-1 ($R_z = 0,03–0,04$ мкм), плёнки оксида кремния (0,02–0,03 мкм), покровные стёкла (0,04–0,05 мкм), кремний (0,019–0,029 мкм). Большую дефектность (0,1–0,5 и 0,6–1 мкм соответственно) имели стёкла для фотографирования и стекло толщиной 2–5 мм, металлические поверхности, подвергнутые механическому шлифованию (0,5–1 мкм). Заведомо

сложный поверхностный рельеф с относительно большими неоднородностями находился на обратной стороне ситаллов ($R_z = 4\text{--}5$ мкм).

Третьим параметром при выборе подложек служил их химический состав, который задавал структуру растущего тонкоплёночного атомного слоя. Наилучшим стехиометрическим составом для растущих кремниевых плёнок естественным образом был чистый кристалл кремния. Следующий тип подложек – оксид кремния – обеспечивал достаточную стехиометрию для образующегося атомного слоя кремния. Другая подгруппа подложек, в основе которой лежит оксид кремния – различного типа стёкла и ситаллы – также рассматривалась из соображения возможного формирования новых растущих плёнок кремния на них. Химические формулы этих веществ были следующими: ситалл СТ50-1 – $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-TiO}_2$ [120, 121], фотостекло – $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-BaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$, покровное стекло – $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ и стекло толщиной 2–5 мм – $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$. Металлы, естественно, имели свой элементный состав.

2.1.2 Получение нанокремния и фуллеренсодержащего материала методом высокотемпературного плазмохимического синтеза

Нанокристаллический кремний и фуллеренсодержащие материалы получались методом высокотемпературного плазмохимического синтеза. Схематическое изображение установки представлено на рисунке 2.1. В качестве охлаждающего вещества (coolant) использовалась вода, буферного газа (gas) – аргон. Начальным материалом служил кремний, размельчённый в микрокристаллический порошок при размерах частиц в десятки микрометров [122, 123]. После размельчения частицы помещались в плазму (plasma) с температурой 8000–12000 °С [124]. При таких температурах кремний возгоняется. После этого происходила сублимация с получением нанокристаллического кремния в виде порошка (pwSi). Посредством аэроселекции нанокремний разделялся на несколько

типов порошков с различными средними размерами частиц (filter system). Выгрузка контейнеров являлась последним этапом производства pwSi описанным методом. На установке возможно производство около 100 грамм материала за час.

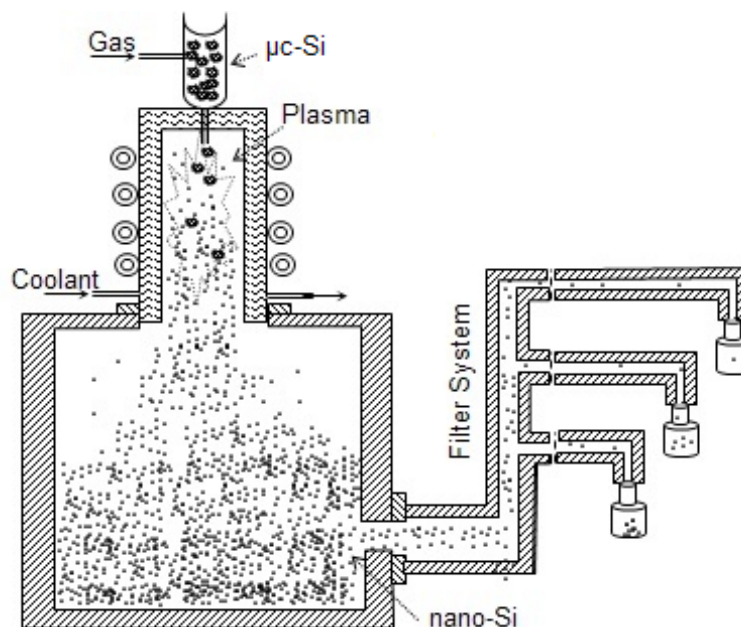


Рисунок 2.1 – Схематическое обозначение установки получения нанопорошкового кремния методом плазмохимического синтеза

Полученные наночастицы имеют размер 8–200 нм и характеризуются средним размером 20–40 нм. За счёт этого площадь поверхности частиц одного грамма материала достигает 600–700 м². Его плотность составляет 0,083 г/см³, а чистота – 99,3%. Основные свойства вещества сохраняются до минус 160 °С. Порошок обладает устойчивостью к СВЧ излучению и радиационной стойкостью до 280 Рад. Важным фактом для фотоэлектрики является высокое поглощение света.

Фуллеренсодержащий материал получался по такой же технологии, как и нанокристаллический кремний, только путём всыпания в плазму порошка особо чистого графита. Полученный ФСМ характеризуется наличием C₆₀ и высших фуллеренов в количестве более 8,1% [125].

Фуллерены выделялись с помощью помещения ФСМ в толуол с дальнейшим просушиванием и температурно-вакуумной обработкой отделённой взвеси.

Фуллерен C_{60} обладает площадью поверхности $1020 \text{ м}^2/\text{г}$ и чистотой более 98,1%. Чистота C_{70} также более 98,1%.

Смесь ФСМ и нанокристаллического кремния получалась путём совместной подачи молотого микрокристаллического кремния и графитового порошка в реакционную камеру, кодовое обозначение такого материала – pwSi+FCM . Модифицированная смесь нанокремния и ФСМ образовывалась посредством подачи в реактор уже полученного нанокристаллического кремния и первичного графитового порошка. Кодовое название этой смеси – pw2Si+FCM .

2.1.3 Получение фуллеренсодержащего материала методом каталитического крекинга

Фуллеренсодержащие материалы также производились методом низкотемпературного крекинга. Резиносодержащие отходы предварительно размельчались, а затем нагревались до температуры $450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6–8 часов с применением железо-медно-цинкового катализатора [126–128]. Получаемая парогазовая смесь охлаждалась до температуры в $30\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$, а образующийся технический фуллеренсодержащий углерод отделялся. Кроме того, магнитным способом производилось удаление металлических материалов.

В результате в виде порошка был получен фуллеренсодержащий материал, который затем был спрессован при различных давлениях (10–50 атм). ФСМ имеет вид, показанный на рисунке 2.2, и характерный для графита или сажи насыщенный чёрный цвет.

Следует отметить, что данный метод получения ФСМ представляет интерес и с экологической точки зрения, позволяя утилизировать резиносодержащие отходы.



Рисунок 2.2 – Фотография образца углерода, полученного низкотемпературным крекингом

2.2 Микроскопия полученных образцов

Для изучения вида частиц нанокристаллического кремния и ФСМ и их поверхности были использованы следующие микроскопы: микроинтерферометр Линника МИИ-4, растровый электронный микроскоп РЭМ-106, атомно-силовые микроскопы компании NT-MDT «НАНОЭДЮКАТОР II» и ИНТЕГРА Прима.

2.2.1 Оптическая микроскопия

Для получения увеличенного изображения фотографируемых образцов с помощью микроскопа МИИ-4 использовался набор объективов следующей кратности: 10, 20, 40, 60, 70, 90, 100 и 10, 15-кратные окуляры. Исследования проводились как в проходящем, так и в отражённом свете, при этом комбинация этих способов освещения выбиралась для получения объёмного изображения структуры изучаемых материалов. Источниками оптического излучения служили светодиоды, дающие белый и узкополосный свет, лампа накаливания мощностью 150 Вт, а также гелий-неоновый и полупроводниковые лазеры. Для фотографирования применялись цифровые приборы с матрицами разрешением 5, 8 и 14,2 мегапикселей.

2.2.1.1 Аморфный и аморфный гидрогенизированный кремний

Оптическая микроскопия показала, что плёночные структуры, образующиеся при концентрации водорода перед формированием аргоно-водородной плазмы 0% (рисунок 2.3), 20% (рисунок 2.4), 30% (рисунок 2.5, а) и 50% (рисунок 2.5, b) имеют достаточно однородную структуру.

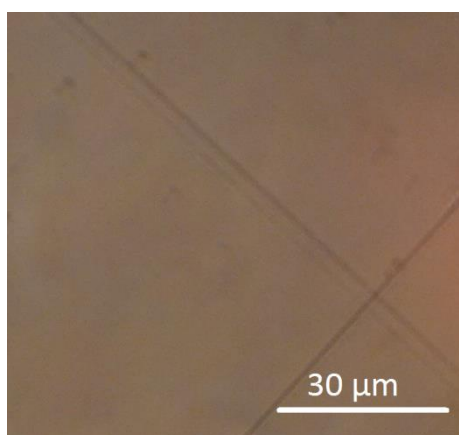


Рисунок 2.3 – Микрофотография плёнки аморфного кремния

Аморфный гидрогенизированный кремний обладает большей прозрачностью, чем не содержащий водорода (рисунки 2.4, 2.5).

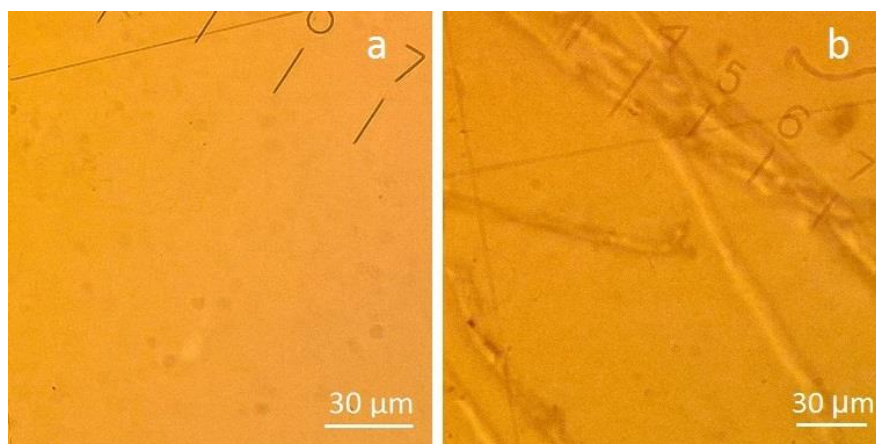


Рисунок 2.4 – Микроизображения плёнок a-Si:H с концентрацией водорода в плазме 20%

Однако на некоторых образцах формировались отдельные структуры, например, в правой части рисунка показаны микротрубчатые образования (рисунок 2.4, b).

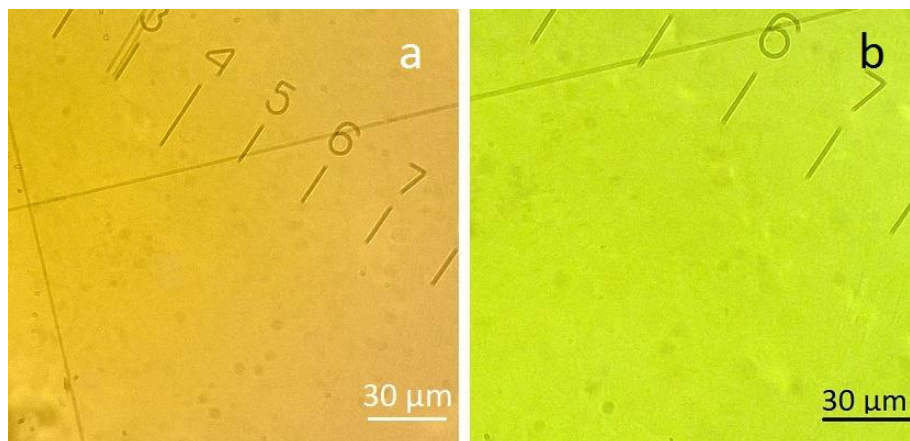


Рисунок 2.5 – Фото плёнок a-Si:H при концентрации водорода в камере магнетрона 30% (a) и 50% (b)

Как видно из полученных изображений, с увеличением концентрации водорода происходит постепенный переход отражаемого спектра из красно-коричневой в жёлто-зелёную область. Эту особенность можно объяснить увеличением ширины запрещённой зоны и изменением распределения дефектных центров у образцов с увеличением концентрации водорода в камере.

2.2.1.2 Порошковые кремниевые и углеродные материалы

Первичная оптическая микроскопия порошковых материалов осуществлялась последовательным увеличением разрешающей способности микроскопа и фиксацией изображения в цифровом виде. При этом использовались как просвечивающий, так и отражённый режим визуализации. В зависимости от требуемого объёма и режима материал либо фиксировался прозрачными клеящими составами, либо рассыпался на прозрачные подложки. Сложность наблюдения заключалась в том, что материалы имели высокий коэффициент поглощения. Это затрудняло в особенности просвечивающую оптическую микроскопию. Поэтому

требовалось усиление интенсивности первичного излучения, которое обеспечивалось 3–5 ваттными узко- и широкополосными светодиодами, а в отдельных случаях – полупроводниковыми и газовыми лазерами.

На рисунке 2.6, а представлен вид сверху микроскопа с установленным объективом. Над объективом располагается порошковый образец, нанесённый на стеклянную подложку без применения склеивающих материалов. Стеклянная пластина с порошками представлена на рисунке 2.6, б.

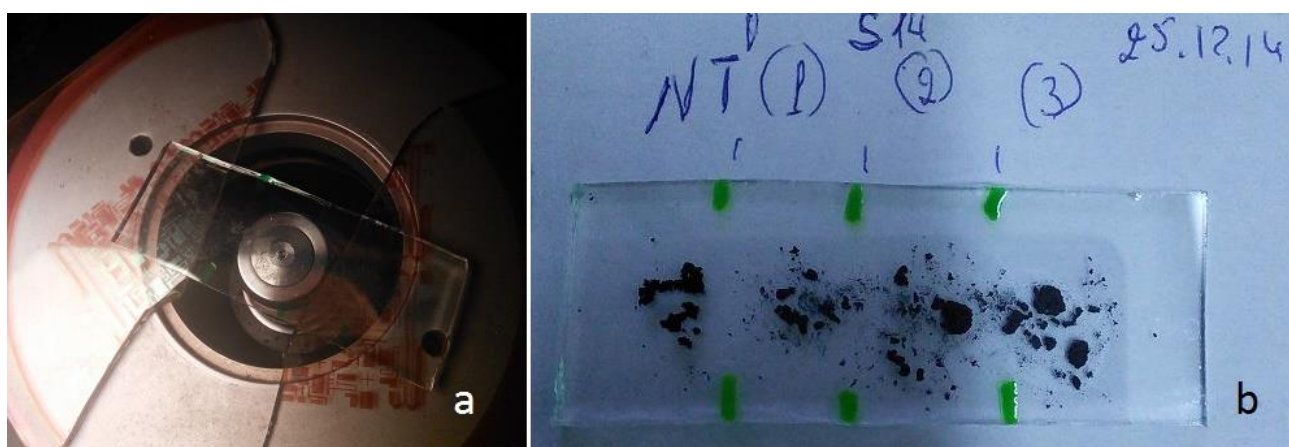


Рисунок 2.6 – Объектив микроскопа с установленными образцами (а) и образцы порошкового материала (б)

На рисунке 2.7 приведены микрофотографии образцов нанокристаллического кремния с подсветкой проходящим и отражённым светом. При увеличении в 150 раз (рисунок 2.7, а) можно увидеть скопления частиц порошкового материала различной формы. Из рисунка 2.7, б, показывающего увеличение $pwSi$ в 600 раз, видно, что порошковый кремний, полученный в результате влияния высокотемпературной плазмы, состоит из микрочастиц и микротрубок с диаметром около 8 мкм. При большем увеличении (1350 крат) можно рассмотреть отдельные микрочастицы (рисунок 2.7, с).

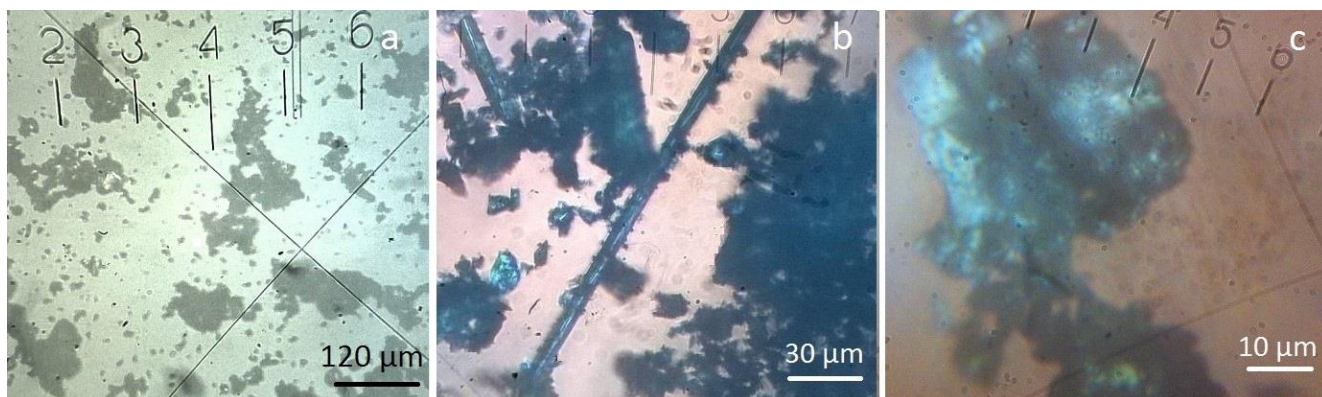


Рисунок 2.7 – Фото pwSi с увеличением в 150 (а), 600 (b), и 1350 крат (с)

Исследовались и смеси нанокристаллического кремния и фуллеренсодержащего вещества (рисунок 2.8). На рисунке 2.8, а увеличение составляет 600 крат, использовалась подсветка как проходящим, так и отражённым оптическим излучением. В результате наблюдаются скопления микрочастиц pwSi+FCM и видна их кристаллическая структура. На рисунке 2.8, б представлены частицы исследуемого порошкового материала при увеличении в 900 раз, среди них встречаются и с размером в единицы мкм. А на рисунке 2.8, с, полученном путём увеличения изображения порошка в 1350 раз, показаны микротрубка диаметром около 13 мкм и находящиеся рядом с ней микрочастицы. Микрофотографии 2.8, б и 2.8, с получены только в проходящем и отражённом свете соответственно.

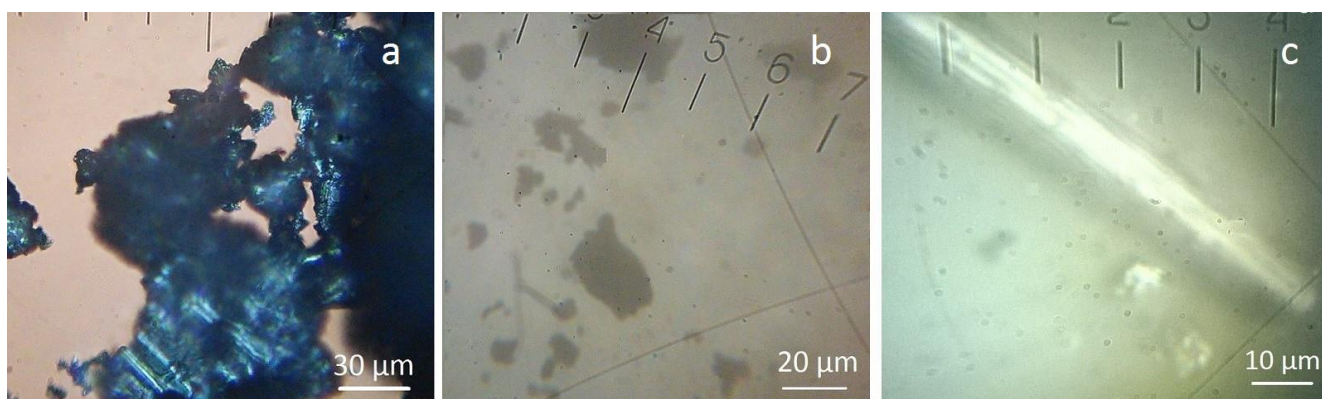


Рисунок 2.8 – Частицы pwSi+FCM (а), более мелкие частицы (b) и микротрубка (с)

Фуллеренсодержащий материал в смеси с нанокремнием pw2Si+FCM при увеличении оптическим микроскопом напоминает по своему виду порошок смеси pwSi+FCM . На рисунке 2.9, а наблюдается углеродная нанотрубка. Рисунок 2.9, b в отражённом свете представляет структуру частиц различного размера и их скоплений. Рисунок 2.9, c в проходящем излучении показывает частицы порошковой смеси и микротрубку. С учётом того, что трубчатая структура имеет вид, характерный для таковых у кремниевого порошка (рисунок 2.7, b), можно сделать вывод, что она состоит из атомов кремния.

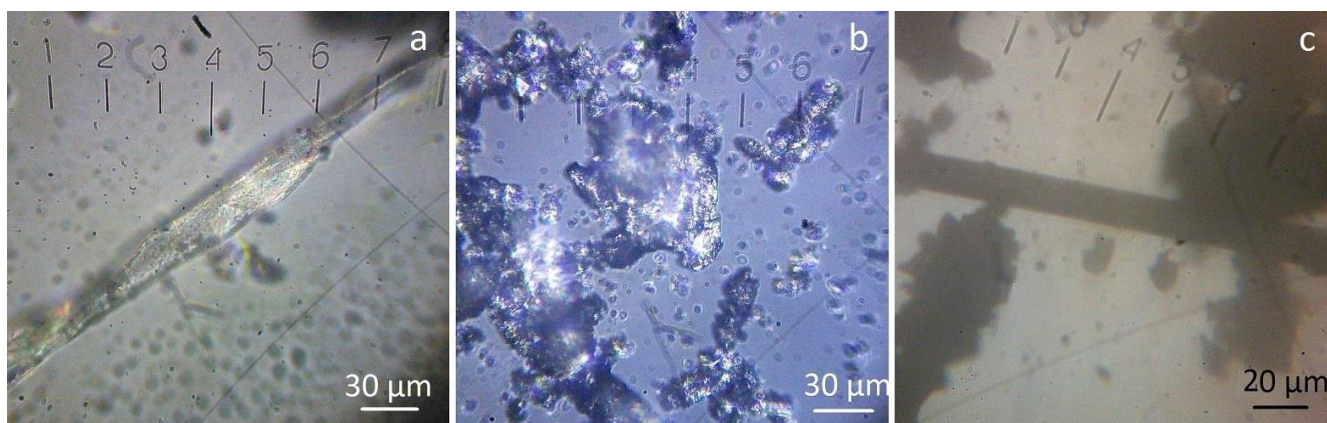


Рисунок 2.9 – Углеродная нанотрубка (а), частицы смеси pw2Si+FCM (b), кремниевая нанотрубка (с)

При увеличении в 600 раз фуллеренов C_{60} в отражённом свете были видны микрокристаллы фуллерита размером порядка 70 мкм (рисунок 2.10).

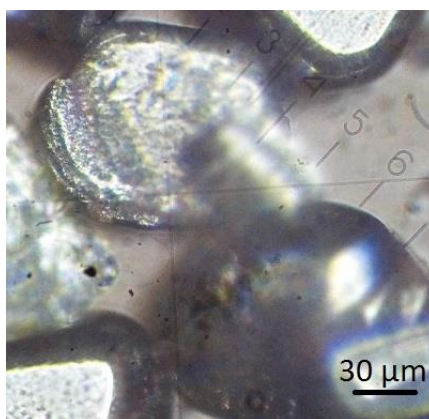


Рисунок 2.10 – Частицы фуллеренов C_{60} при увеличении на приборе МИИ-4

2.2.2 Электронная микроскопия

2.2.2.1 Плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния

Как показало исследование на электронном микроскопе, плёнки аморфного безводородного кремния, полученного магнетронным распылением, имеют в целом однородную структуру с небольшими изредка встречающимися дефектами (рисунок 2.11).

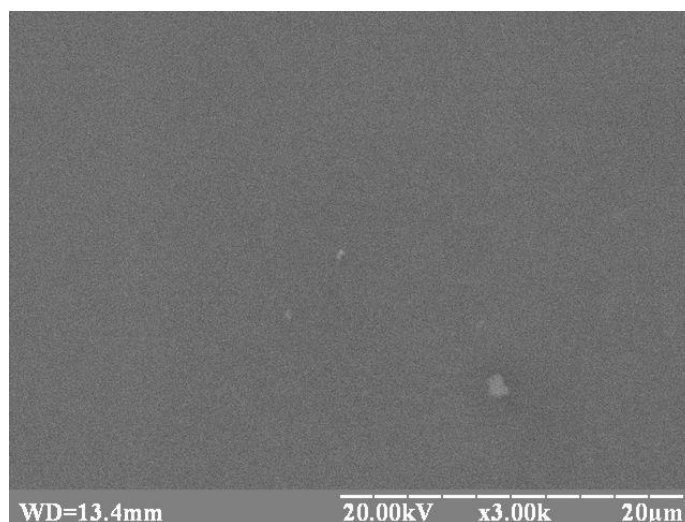


Рисунок 2.11– Изображение плёнки a-Si, полученное с помощью электронного микроскопа

На следующем изображении представлены увеличенные неоднородности в осаждённых плёнках (рисунок 2.12, а), вызванные внутренними напряжённостями неидеальной структуры, а также дефекты, образовавшиеся на краях плёнок (рисунок 2.12, b).

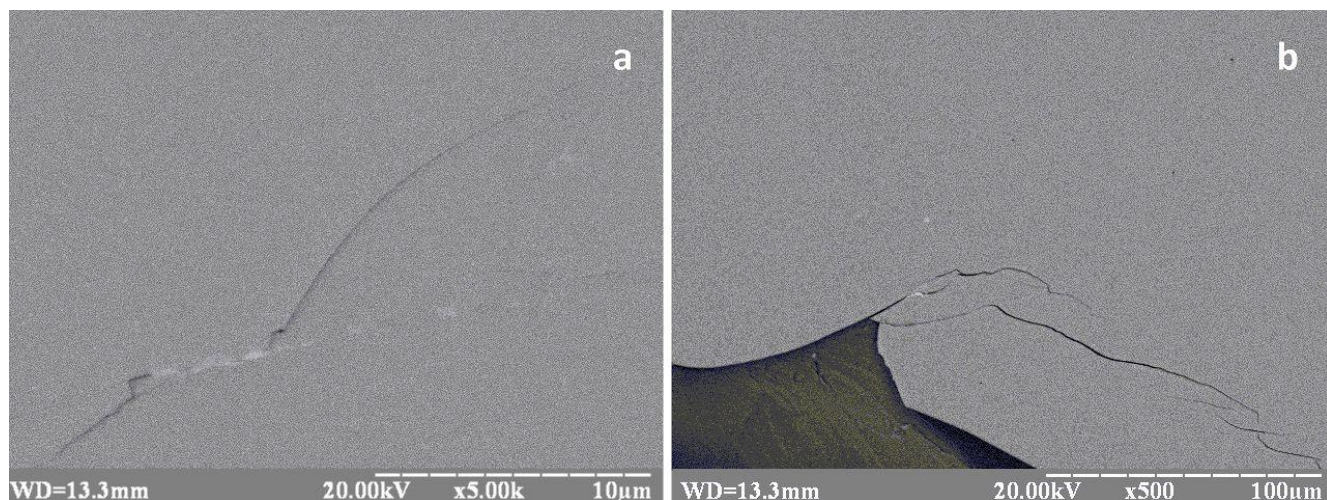


Рисунок 2.12 – Дислокация (а) и край плёнки (b) аморфного кремния

В целом фотографии аморфного гидрогенизированного кремния, полученного при отношении парциального давления водорода к общему давлению аргоно-водородной смеси, равном 0,3, имеют похожую с негидрогенизированным кремнием поверхностную структуру, но с большей дефектностью (рисунок 2.13, а). При доле водорода в 0,5, напротив, также образовывается относительно однородная структура (рисунок 2.13, b).

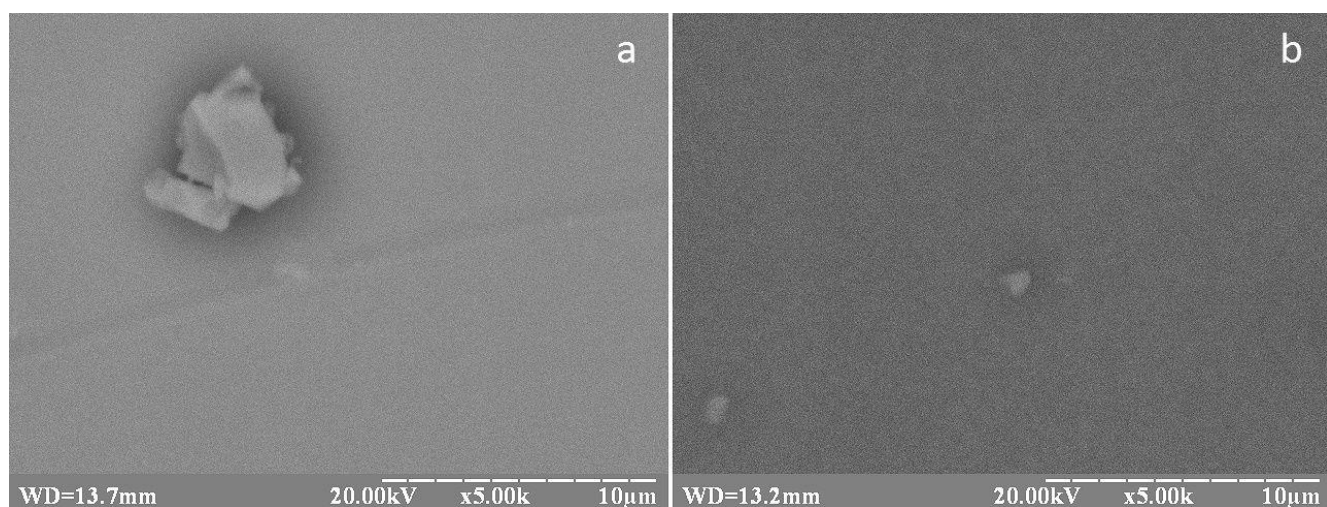


Рисунок 2.13 – Дефекты на плёнках a-Si:H: содержание водорода в 30% (а) и 50% (b)

2.2.2.2 Нанокристаллический порошковый кремний

На следующих рисунках представлены фото нанокристаллического кремния, полученные с помощью электронного микроскопа. При использовании электронного микроскопа помимо оптического удаётся гораздо лучше рассмотреть поверхностную структуру pwSi (рисунки 2.14, 2.15). Полученные фотографии позволили оценить форму и размеры микрочастиц порошкового материала. Наблюдаются, как и в случае применения оптического микроскопа, микрокристаллы и трубчатые структуры [122, 123].

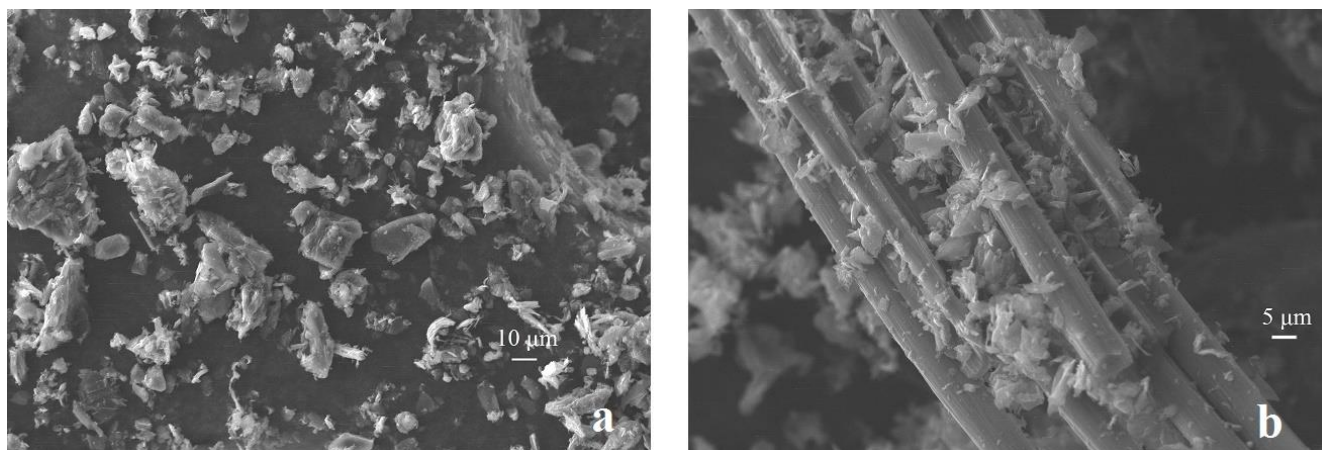


Рисунок 2.14 – Микрочастицы (а) и микротрубки (б) порошкового кремния при увеличении с помощью электронного микроскопа

При большем увеличении можно более детально рассмотреть поверхностную структуру порошков (рисунок 2.15). На рисунке 2.15, а, б представлены отдельные микрочастицы, при этом виден их сложный разветвлённый поверхностный рельеф. Рисунок 2.15, с показывает как отдельную микротрубку, так и их скопление. У поверхности трубчатых структур наблюдаются и микрочастицы [125].

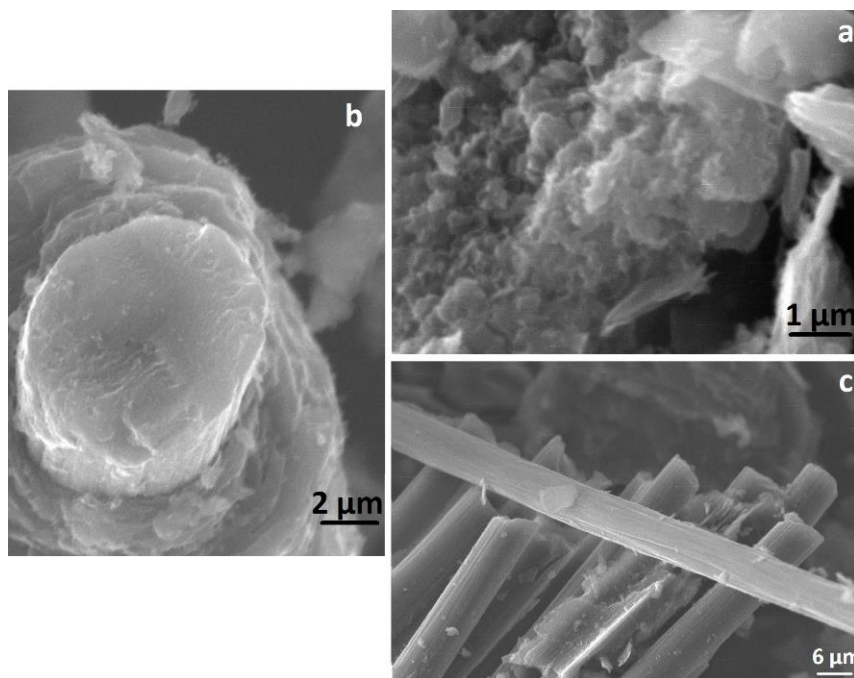


Рисунок 2.15 – Поверхности частиц при большем увеличении (a, b) и трубчатые структуры (c)

Однако представленные выше рисунки не позволяют увидеть нанокристаллиты. В связи с этим также применялась электронная микроскопия повышенного увеличения (рисунки 2.16, 2.17). Отдельная частица показана на рисунке 2.16. Видно, что порошок состоит из кремниевых микрочастиц с большим количеством нанокристаллитов на их поверхности.

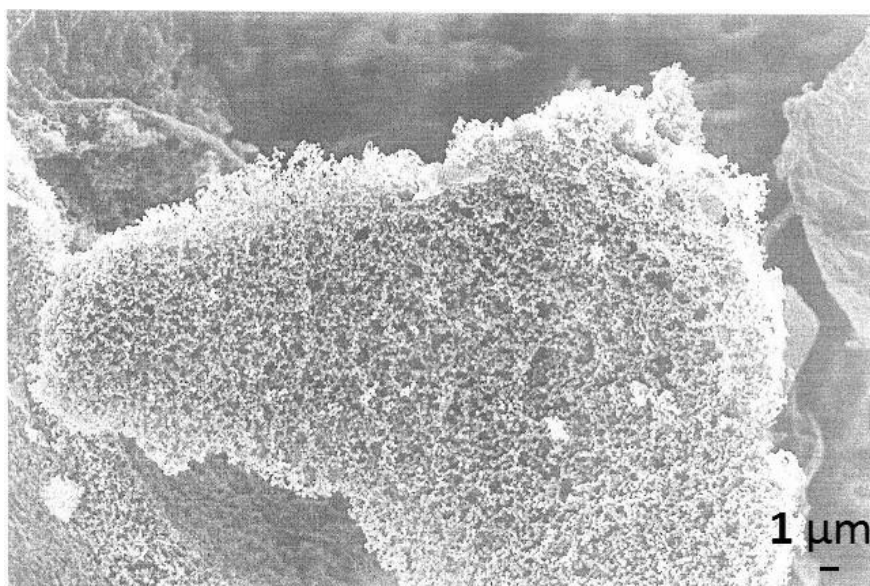


Рисунок 2.16– Нанокристаллиты на поверхности частицы pwSi

На следующем фото показаны нанокристаллиты при большем увеличении и электронограмма для нанокристаллического кремния [122].

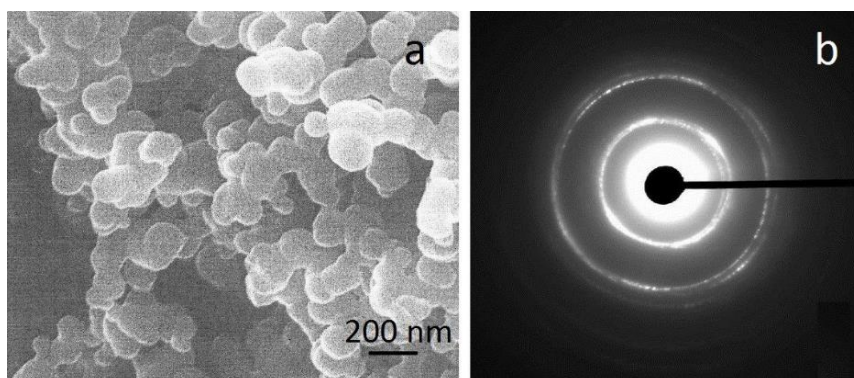


Рисунок 2.17 – Нанокристаллиты на поверхности порошкового кремния при большем увеличении (а) и его электронограмма (b)

Электронограмма, представляющая собой совокупность концентрических окружностей (колец), показывает микро-нанокристаллическое строение вещества.

2.2.3 Атомно-силовая микроскопия плёнок, полученных из порошка нанокристаллического кремния

Сложный рельеф поверхности порошкового кремния более детально зондировался с помощью атомно-силового микроскопа. Перед исследованиями проводилась подготовка образцов. Так как образцы представляли собой порошки, то возникала задача их закрепления. На стеклянную подложку наносился тонкий слой полимера, затем поверх него порошок. Незакреплённые частицы сдувались воздухом. В результате образовывался достаточно равномерный и хорошо закреплённый слой pwSi.

Исследования при площади сканирования 2500 мкм² показали, что микрочастица нанокристаллического кремния имеет относительно рельефную поверхность (рисунок 2.18). Максимальная глубина впадин – 175 нм, а высота пиков – 343 нм при перепаде по высоте в 518 нм [125]. Шероховатость равна 51 нм.

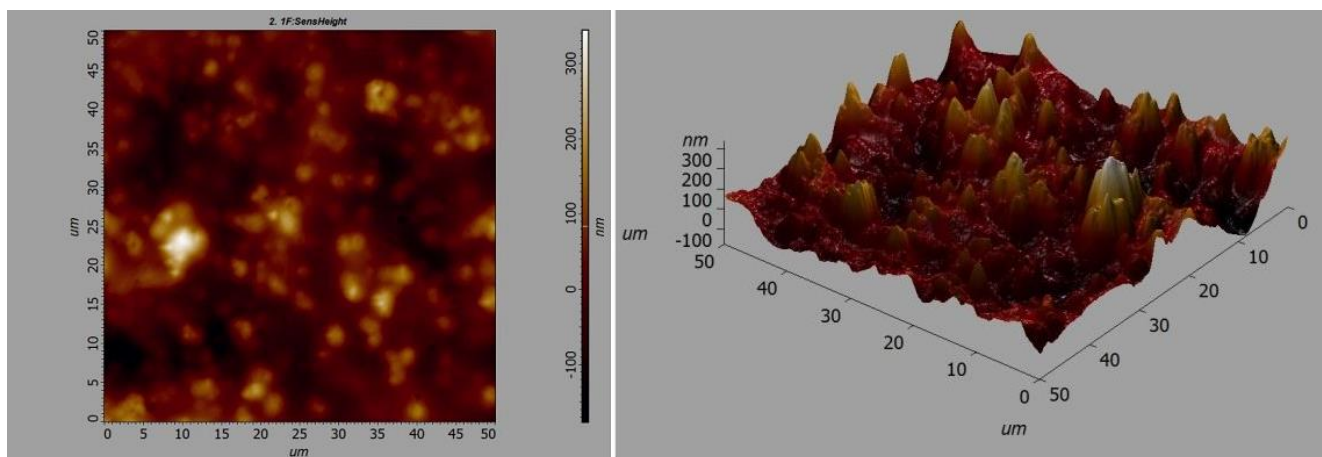


Рисунок 2.18 – АСМ изображение поверхности нанокристаллического кремния

Исследования другой области сканирования показали, что размер одной из микрочастиц оказался равным 12–13 мкм, глубина – 2,5 мкм, а высота – 2,2 мкм, что давало толщину в 4,7 мкм (рисунки 2.19, 2.20). Средняя шероховатость составила 0,557 мкм.

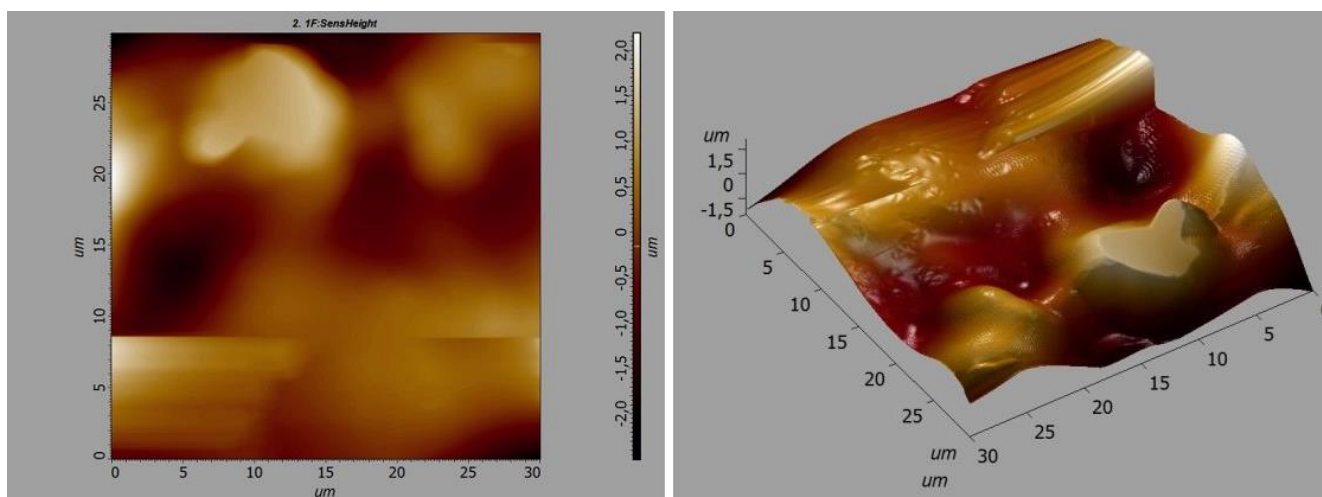


Рисунок 2.19 – Частица нанокремния при рассмотрении на атомно-силовом микроскопе

С учётом такой большой шероховатости и перепада высот возникает вывод о том, что наблюдалась или одна рельефная частица или несколько более мелких (рисунки 2.19, 2.20).

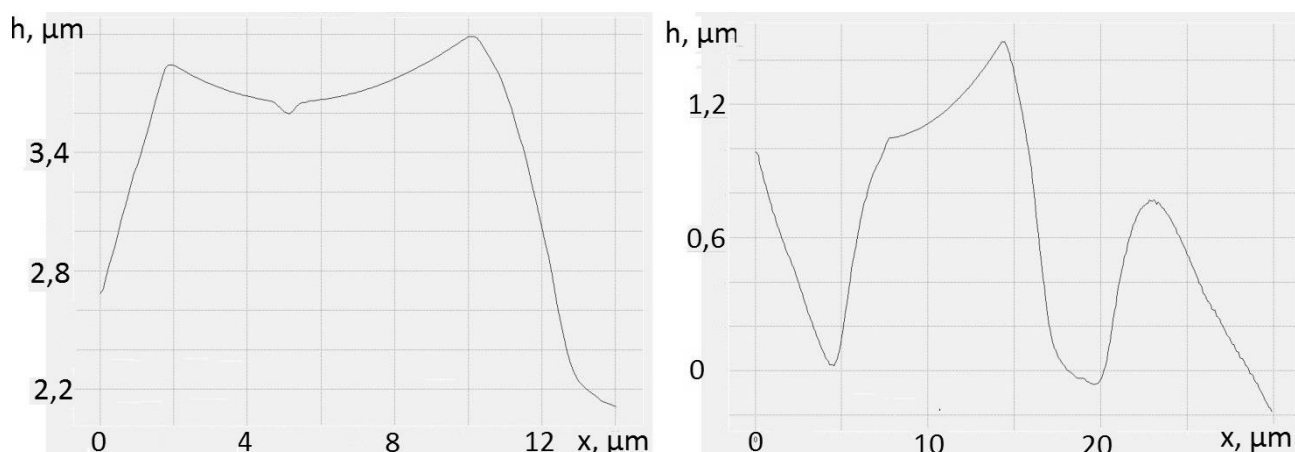


Рисунок 2.20 – Профиль одной из частиц порошка нанокристаллического кремния

Подытоживая информацию, полученную с использованием атомно-силового микроскопа, можно подтвердить данные о высокой площади поверхности частиц нанокристаллического кремния.

2.3 Рентгенофазовый анализ фуллеренсодержащего материала, полученного методом каталитического крекинга

Рентгенофазовый анализ образцов ФСМ, полученных низкотемпературным крекингом, проводился на дифрактометрах ДРОН-3 и ДРОН-8. Применялась рентгеновская трубка, имеющая медный анод, и графитовый монохроматор. Использовалась линия $K_{\alpha} = 154,184$ пм. Анализ показал содержание фуллеренов C_{60} в образце ФСМ, полученного таким способом, равное 2,7% (таблица 2.1) [127, 128]. COD ID описаны в [129].

На рентгенограмме видны пики, за которые ответственны фуллерены C_{60} (рисунок 2.21).

Таблица 2.1 –Химический состав ФСМ, полученного крекингом

COD ID	Химическая формула	Международное название	Массовая доля в %
96-110-0005	C	Carbon	28,9
96-901-4005	C	Carbon	19,2
96-901-2589	C	Carbon	13,2
96-210-1500	C	Carbon	12,9
96-110-1022	C	Carbon Graphite 3R	9,7
96-901-2595	C	Carbon	7,7
96-901-1074	C ₆₀	Buckminsterfullerene	2,7
96-901-2242	C	Supercubane	2,2
96-901-2594	C	Carbon	2,0
96-901-2593	C	Carbon	0,7
96-101-1061	C	Carbon Graphite 2H	0,4
96-901-2591	C	Carbon	0,4

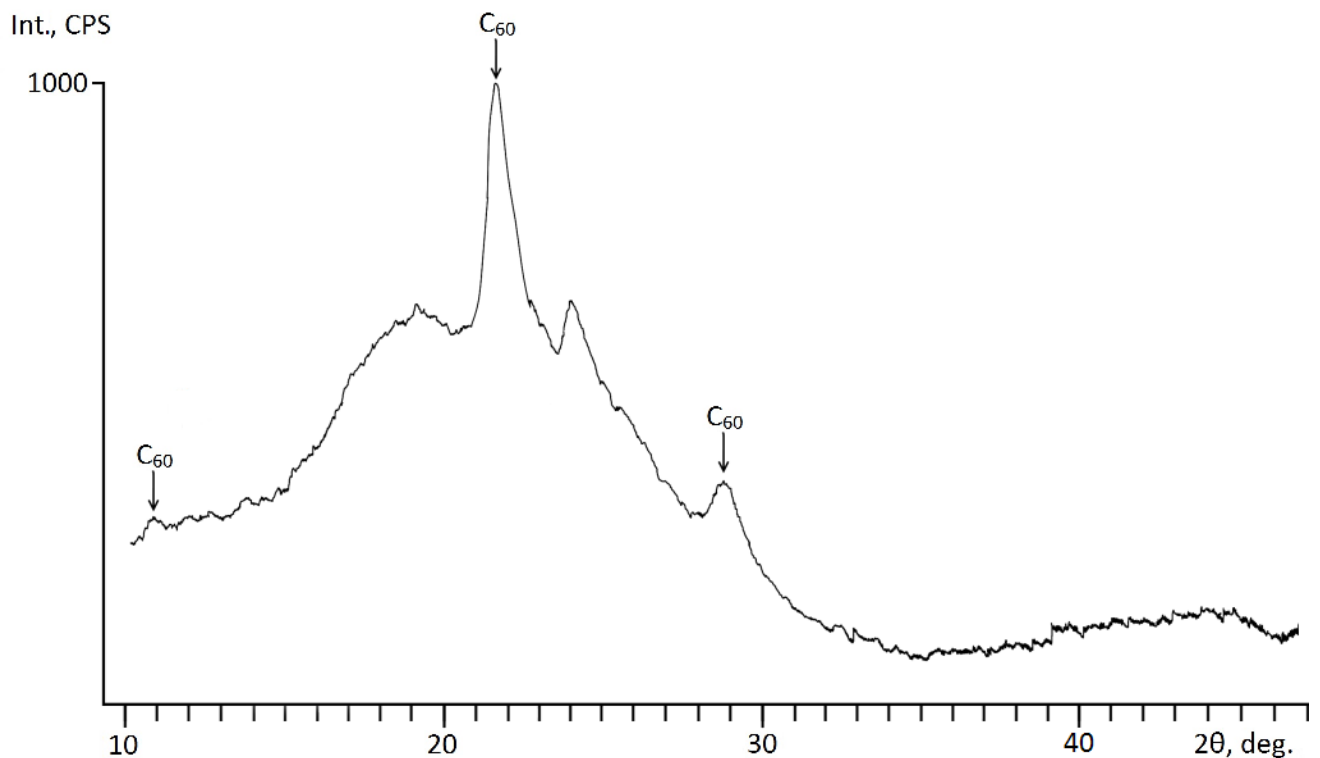


Рисунок 2.21 – Рентгенограмма образца ФСМ, полученного крекингом

2.4 Выводы по главе 2

1. Полученные плёнки аморфного кремния характеризуются достаточной однородностью и устойчивой адгезией на диэлектрических подложках. В зависимости от концентрации водорода в плазме они имеют различный цвет, что связано с различием их спектров отражения. Это обусловлено смещением оптического края поглощения за счёт изменения концентрации водорода в плёнках аморфного гидrogenизированного кремния и изменения распределения дефектов в них.

2. Нанокристаллический порошковый кремний был получен методом плазмохимического синтеза при температуре 8000–12000 °С. Такой метод уже отработан для получения фуллеренсодержащего вещества. PwSi обладает высокой пористостью и представляет собой порошок микрокристаллического кремния, на поверхности которого находятся нанокристаллиты со средним размером 20–40 нм. Кроме того, при увеличении как под оптическим, так и под электронным микроскопом, наблюдаются и трубчатые структуры.

3. Углерод, полученный низкотемпературным крекингом, содержит фуллерены в количестве 2,7%.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ РЕШЁТКИ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ И ФСМ

3.1 Оптические характеристики

3.1.1 Методика эксперимента для исследования оптических характеристик

Сложность измерения оптических свойств исследуемых образцов заключалась в широком диапазоне изменений коэффициентов пропускания и отражения. Поэтому в работе использовались монохроматоры на основе призмного и дифракционного расщепления тестирующего оптического пучка. Для исследования спектров прохождения и отражения в видимом диапазоне применялись 2 монохроматора: МДР-4, ДМР-4. Собирались специализированные оптические схемы, усиленные светодиодными и лазерными источниками на оптических столах [130].

Для всестороннего анализа и уменьшения ошибок, связанных с нелинейностями при высоких поглощениях исследованных материалов, использовались два основных метода разложения широкополосного оптического излучения. Первый, на основе расщепления света призмой Литтрова [131], применяется на монохроматоре ДМР-4. Второй заключается в селекции заданной волны посредством дифракционной решётки, задействованной в приборе МДР-4, которая поворачивалась шаговым двигателем ШДР-711 или вручную. Использовались дифракционные решётки со следующим количеством штрихов на мм: 2400, 1200, 600, которые характеризовались рабочими областями 200–500 нм, 400–1000 нм и 800–2000 нм соответственно и обратной дисперсией в 1,3, 2,6 и 5,2 нанометра на миллиметр соответственно.

В зависимости от вида образцов в оптических схемах применялись наборы оптических излучателей: галогеновые и ксеноновые лампы, лазеры и светодиоды.

В качестве приёмников монохроматического излучения на выходе из монохроматоров использовались фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 и фотодиоды ФД-7К, ФД-263.

С целью получения спектров для дальнейшего выявления колебательных мод в ИК диапазоне был взят спектрофотометр SPECORD 75IR, который обеспечивал измерение в интервале обратных длин волн (пространственных частот) $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. В приборе применяется двухлучевая схема. В качестве приёмника излучения, превращающего его в электрический ток, использовался вакуумный термоэлемент.

Усиленный сигнал после оцифровки на АЦП типа WCY 1004-P запоминался на персональном компьютере и параллельно фиксировался на ленте самописца.

3.1.2 Поглощение кремнием оптического излучения в видимом диапазоне

Плёнки аморфного кремния в зависимости от условий получения имели большой разброс по интенсивности прошедшего сквозь них излучения. Это значительно затрудняло ход измерения и требовало отдельных настроек оптической системы. Для плёнок чистого кремния толщиной около одного микрона требовалась дополнительная мощность источника, которая обеспечивалась 3-х и 10-ти ваттными светодиодами. Размер щели монохроматора, на которую проецировалось проходящее излучение с заданных точек материала, менялся в диапазоне $0\text{--}400\text{ мкм}$. При этом образцы характеризовались следующими размерами: $24\times 24\text{ мм}$ – покровные стёкла, $40\times 40\text{ мм}$ – стёкла для фотографии и оконное стекло при толщинах $0,15\text{ мм}$, 1 мм и 3 мм соответственно. После пятикратного сканирования заданной точки образец перемещался на шаг по горизонтали или вертикали, соответствующий $0,1$ от размера подложки. Далее данные усреднялись по всему материалу со стандартной теорией ошибок.

Компилирование спектров аморфных плёнок и оптических зависимостей коэффициентов поглощения как монокристаллического, так и

микроструктурного, реализовывалось с параллельным анализом результатов, полученных ведущими научно-исследовательскими группами России и мира.

3.1.2.1 Монокристаллический кремний

Влияние неидеальности кристаллической структуры на оптические свойства кремния сначала осуществлялось посредством анализа свойств его монокристаллов. Спектры отражения тестового монокристаллического кремния имели явную зависимость от обработки поверхности. Коэффициент поглощения пересчитывался исходя из фотопроводимости (кривая Our Samples на рисунке 3.1).

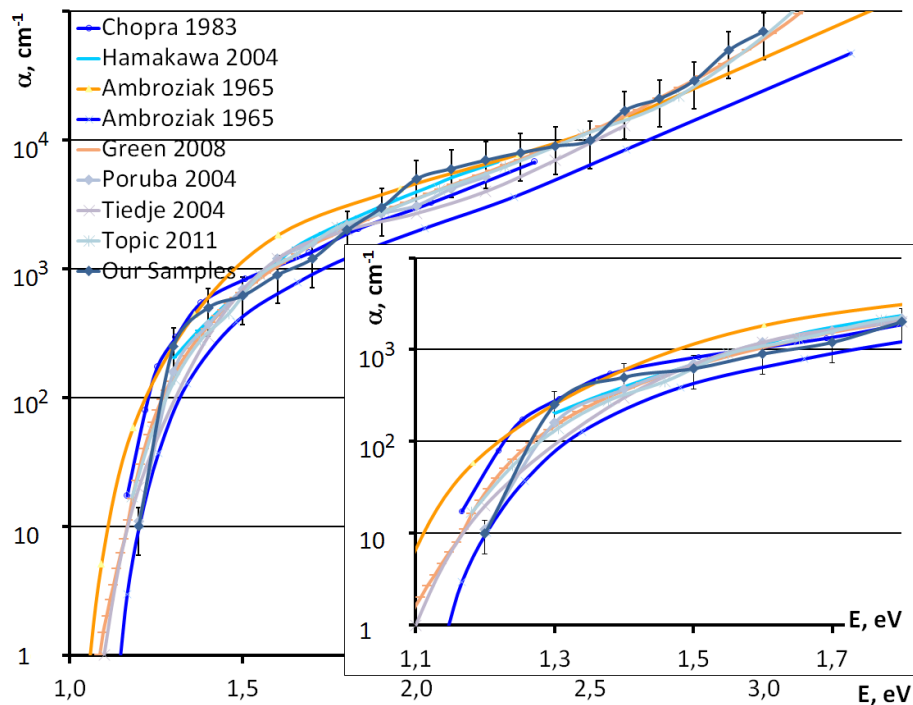


Рисунок 3.1 – Кривые коэффициента поглощения монокристаллического кремния, приводимые рядом авторов в диапазонах 0,9–3,4 эВ и 1,3–1,8 эВ (на вставке)

Анализ объединённых зависимостей коэффициента поглощения на рисунке 3.1 показывает, что несмотря на то, что кристаллический кремний имеет монокристаллическую структуру, разброс спектров составляет порядка 10% [132–142]. Это по-видимому обусловлено различием его атомных цепочек, имеющих неуправляемые дефектные уровни, которые характеризуют неидеальность кристаллической

решётки. Оптическая ширина запрещённой зоны для всех характеристик равна 1,12 эВ. Чтобы подробнее рассмотреть отличие коэффициента поглощения для разных характеристик, их перегиб и дальнейшее возрастание были рассмотрены более детально (вставка на рисунке 3.1).

3.1.2.2 Микрористаллический кремний

Различные образцы микрористаллического кремния могут иметь разнообразные размеры кристаллитов. В целом микрористаллический кремний имеет большое сходство с монокристаллическим при рассмотрении их зависимостей коэффициента поглощения [137, 140, 143]. Ширина запрещённой зоны заметно не отличается от таковой для монокремния (рисунок 3.2).

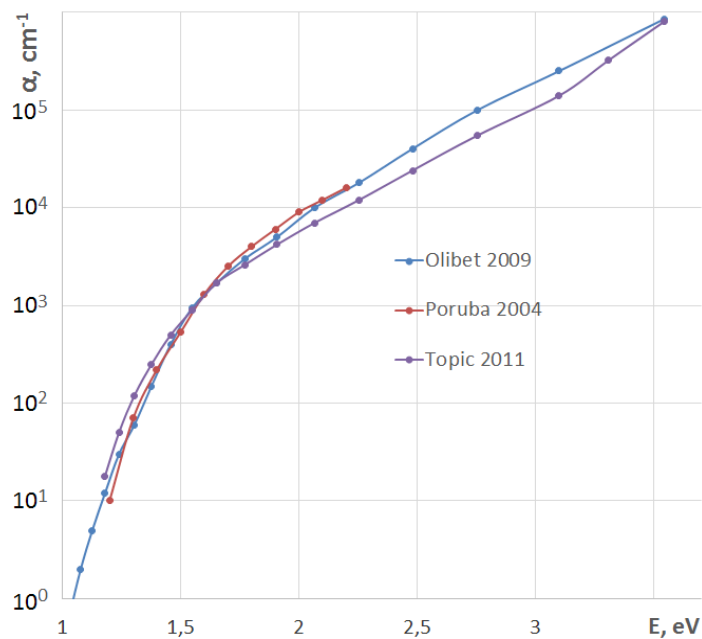


Рисунок 3.2 – Кривые коэффициента поглощения микрористаллического кремния, приводимые рядом авторов в диапазоне 0,9–3,5 эВ

Одним из отличий является факт того, что у микрористаллического кремния наблюдается равномерное возрастание коэффициента поглощения α при энергиях падающего излучения, больших 1,7 эВ, а у характеристик для монокристаллического наблюдается сначала меньший рост ($3 \cdot 10^4$ см⁻¹ у

монокремния против 10^5 см^{-1} у микрокристаллического при 3 эВ), а затем его резкое повышение при энергиях 3,2–3,5 эВ до уровня около 10^6 см^{-1} (подобное значение коэффициента поглощения имеется и у $\mu\text{-Si}$). Рост α при 3,2–3,5 эВ связан с прямыми переходами, энергия которых равна 3,4 эВ [144]. Отклонение от среднего значения, как и в случае с монокристаллическим кремнием, равно около 10%.

3.1.2.3 Аморфный и аморфный гидрогенизированный кремний

Были исследованы собственно полученные образцы аморфного кремния и аморфного гидрогенизированного на определение спектра поглощения оптического излучения в диапазоне 1,8–2,5 эВ (рисунок 3.3). Под графиком в процентах указана доля водорода в аргоно-водородной плазме в магнетронной камере.

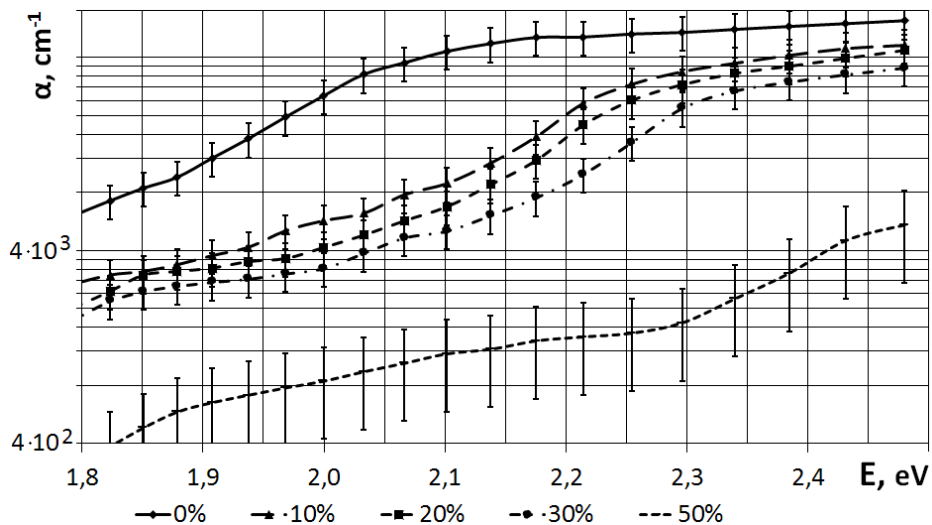


Рисунок 3.3 – Спектр поглощения в видимом диапазоне аморфного тонкоплёночного кремния в зависимости от концентрации водорода в плазме

Объединение спектров поглощения (рисунок 3.3) показало, что с повышением доли водорода в плазме от 0% до 30% вблизи 2 эВ коэффициент поглощения гидрогенизированного кремния уменьшается примерно на порядок – с 25000 см^{-1} до 3200 см^{-1} , а около 2,5 эВ – не так сильно – с 60000 см^{-1} до 35000 см^{-1} .

Если прибавить водорода до концентрации 50%, то при 2 эВ коэффициент поглощения относительно мал и составляет 900 см^{-1} , при 2,5 эВ – 5500 см^{-1} .

Сравнительный анализ собственных усреднённых характеристик и результатов ряда авторов [136, 137, 140, 145–148] представил неоднозначность экспериментальных зависимостей (рисунок 3.4).

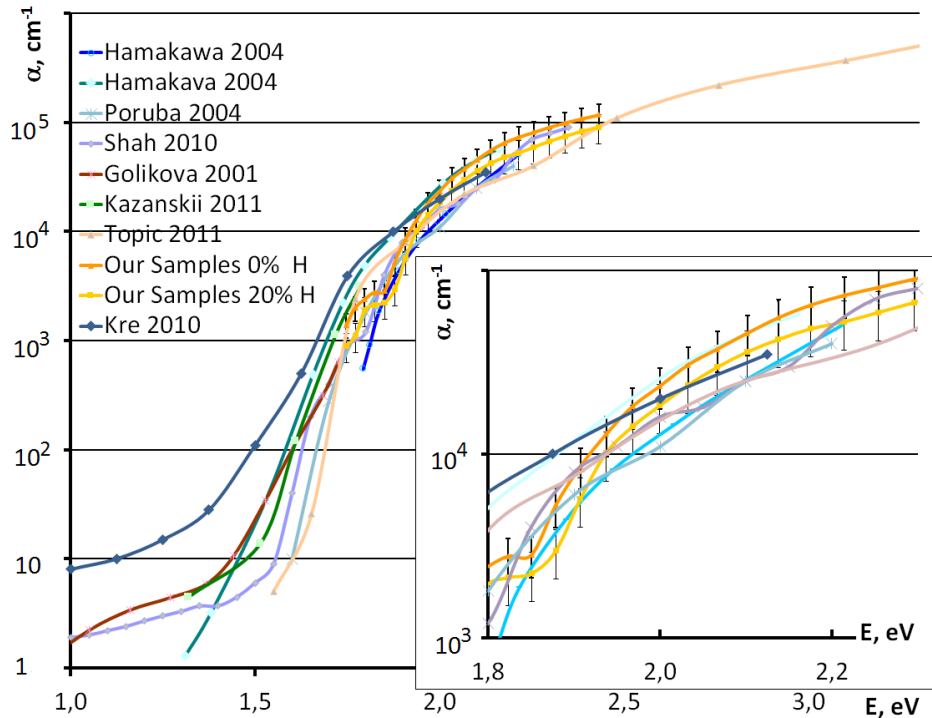


Рисунок 3.4 – Зависимости коэффициента поглощения от энергии падающего излучения для аморфного кремния, взятые из литературных данных и характеристики собственных образцов (жёлтый и оранжевый)

Как видно из графика, у аморфного кремния разброс по коэффициенту поглощения оптического излучения на заданной энергии фотона этого излучения выше, чем у монокристаллического. Особенно данный эффект хорошо виден при малых энергиях (1,0–1,7 эВ). Это обстоятельство можно объяснить большим количеством различных видов неидеальностей и тем, что свойства структур аморфного кремния различаются в зависимости от условий их получения. В частности, ширина запрещённой зоны аморфного кремния неодинакова у образцов, исследованных разными авторами (1,6–1,8 эВ) [136, 140, 146].

Кроме того, наличие дефектных уровней также влияет на повышение коэффициента поглощения в длинноволновой области. При больших энергиях падающего излучения α для аморфного кремния выше, чем для кристаллического, что даёт возможность уменьшить толщину получаемых изделий на его основе. Кривые оранжевого и жёлтого цвета (рисунок 3.4) получены в ходе выполнения диссертационной работы согласно пункту 2.1.1 и соответствуют образцам, отличающимся концентрацией водорода в исходной плазме. Представленные зависимости лежат в пределах ошибки и хорошо коррелируются с литературными источниками (рисунок 3.4) [142, 149].

3.1.2.4 Теоретическое описание влияния неидеальности

Сложность описания аморфных веществ заключается в непредсказуемости их структуры. Однако вводя некие допущения и делая упрощения, в зависимостях коэффициента поглощения можно объяснить многие закономерности спектральных характеристик.

Абсорбция оптического излучения неидеальными кристаллическими и аморфными полупроводниками происходит благодаря переходам зона – зона и дефектный центр – зона.

Отсутствие трансляционной симметрии в аморфном кремнии не даёт возможность напрямую утверждать о наличии запрещённой зоны, ближний порядок построения атомов образует квазизапрещённую зону, ширина которой больше, чем в монокристаллическом. Поэтому валентная зона (зона проводимости) находится ниже (выше): $E_c = E_c + \Delta E_c$ и $E_v = E_v - \Delta E_v$ [142]. В данном случае неидеальность решётки можно выразить увеличением энергетического зазора.

Результирующая формула для коэффициента поглощения полупроводником для переходов зона – зона [142]:

$$\alpha_{раз}^{неп} = \frac{B^{исп}}{\omega(E_0 - \hbar\omega)^2} \left(\hbar\omega - (E_g + \Delta E_g) - \hbar\omega_{kL} \right)^2 + \frac{B^{ногл}}{\omega(E_0 - \hbar\omega)^2} \left(\hbar\omega - (E_g + \Delta E_g) + \hbar\omega_{kL} \right)^2. \quad (3.1)$$

ΔE_g – величина, которая показывает увеличение или уменьшение ширины запрещённой зоны. $B^{исп}$ и $B^{ногл}$ – постоянные, не зависящие от частоты падающего излучения. E_0 – это расстояние в точке $k = 0$ между зоной проводимости и валентной зоной, 3,4 эВ для кремния, $\hbar\omega_{kL}$ – энергия испускаемого или поглощаемого фонона. Если ограничиться рассмотрением одного из случаев, например, поглощения фононов, то формула может быть записана в виде:

$$\alpha_{раз}^{неп} = \frac{B^{ногл}}{\omega(E_0 - \hbar\omega)^2} \left(\hbar\omega - (E_g + \Delta E_g) + \hbar\omega_{kL} \right)^2. \quad (3.2)$$

Зависимости (3.1), (3.2) представлены для непрямых разрешённых переходов, тем не менее они могут содержать слагаемые, пропорциональные выражению $\left(\hbar\omega - (E_g + \Delta E_g) \pm \hbar\omega_{kL} \right)^3$ в случае наличия непрямых запрещённых переходов.

3.1.2.5 Сравнение теоретических и экспериментальных характеристик

Обобщая предположения, выстроенные в теоретических зависимостях влияния неидеальности (пп. 3.1.2.4), и модельные представления взаимодействия оптического излучения с твердотельной структурой (п. 1.2.1) при анализе экспериментальных результатов была использована аппроксимация вида:

$$\alpha = B(E - E'_g)^2. \quad (3.3)$$

Но стоит заметить, что в общем виде коэффициента поглощения энергия E'_g зависит от периодичности решётки, то есть $E'_g = E_g$ в случае монокристалла. Во всех иных случаях запрещённая зона изменяется (3.1, 3.2): $E'_g = E_g + \Delta E_g$ и по сути

своей является квазизапрещённой зоной, определяемой ближним порядком неидеальной кристаллической решётки [142].

Как нельзя лучше увидеть влияние неидеальности можно из сравнения экспериментально полученных зависимостей коэффициента поглощения монокристаллического, микрокристаллического и аморфного кремния в видимом оптическом диапазоне и характеристик, рассчитанных с использованием теоретических моделей (рисунок 3.5).

Дополнительно к экспериментально полученным зависимостям коэффициента поглощения для анализа разброса за счёт неидеальности структуры полупроводника были взяты данные следующих авторов: С. Дорофеева (на рисунке 3.5 обозначены квадратами) и М. Green (треугольники) для кристаллического кремния, S. Olibet (ромбы) и А. Poruba (круги) для микрокристаллического и А. Poruba (короткие штрихи) и А. Shah (длинные штрихи) для аморфного [134, 135, 137, 142, 143, 145, 150].

Наилучшее согласование теоретических и экспериментальных характеристик на рисунке 3.5 наблюдается при ширине запрещённой зоны, составляющей 1,12 эВ для c-Si, 1,15–1,16 эВ для μ c-Si и 1,65–1,66 эВ для a-Si. В построенных теоретических зависимостях используются константы B , показывающие степень поглощения при непрямых разрешённых переходах, равные $7700 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$ и $4200 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$ для кристаллического кремния Дорофеева и Green соответственно, $4500 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$ и $6000 \text{ эВ}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$ для микрокристаллического кремния (данные Olibet и Poruba) и $10^5 \text{ эВ}^{-2} \text{ см}^{-1}$ и $1,5 \cdot 10^5 \text{ эВ}^{-2} \text{ см}^{-1}$ для аморфного кремния (данные Poruba и Shah соответственно). Остальные константы принимались равными нулю. В таком случае наблюдается достаточно незначительное отклонение экспериментальных данных от теоретических.

Для лучшего согласования с экспериментальными данными коэффициент поглощения a-Si при 1,0–1,5 эВ (данные Shah), образованный под влиянием дефектных состояний, моделировался применением следующей формулы [151]:

$$\alpha = G \exp\left(\frac{g(\hbar\omega - E_0)}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Использовались постоянные $G = 0,28 \text{ см}^{-1}$, $g = 0,051$ и $E_0 = 50 \text{ мэВ}$ (вставка рисунка 3.5).

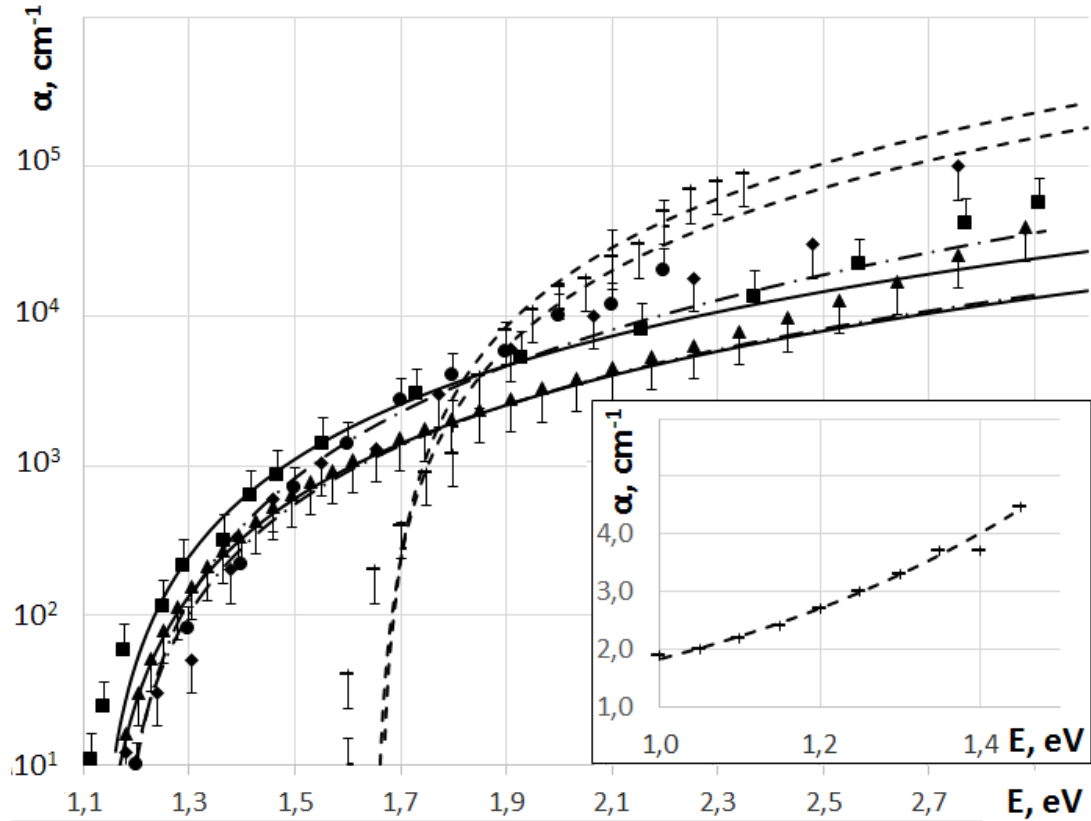


Рисунок 3.5 – Сравнение экспериментальных (■, ▲ – c-Si, ◆, ● – μ -Si и -, — – a-Si) и теоретических зависимостей (сплошная линия – c-Si, штрихпунктирная – μ -Si и штриховая – a-Si) спектров поглощения в диапазоне 1,1–3,0 эВ. На вставке – сравнение экспериментальных и теоретических зависимостей для a-Si в области 1,0–1,5 эВ

3.1.3 Спектры аморфного кремния в ИК диапазоне и влияние дефектов

3.1.3.1 Спектр пропускания

Полученные спектры прохождения для аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния показали уменьшение коэффициента прохождения

в зависимости от концентрации водорода в плазме камеры магнетрона (рисунок 3.6).

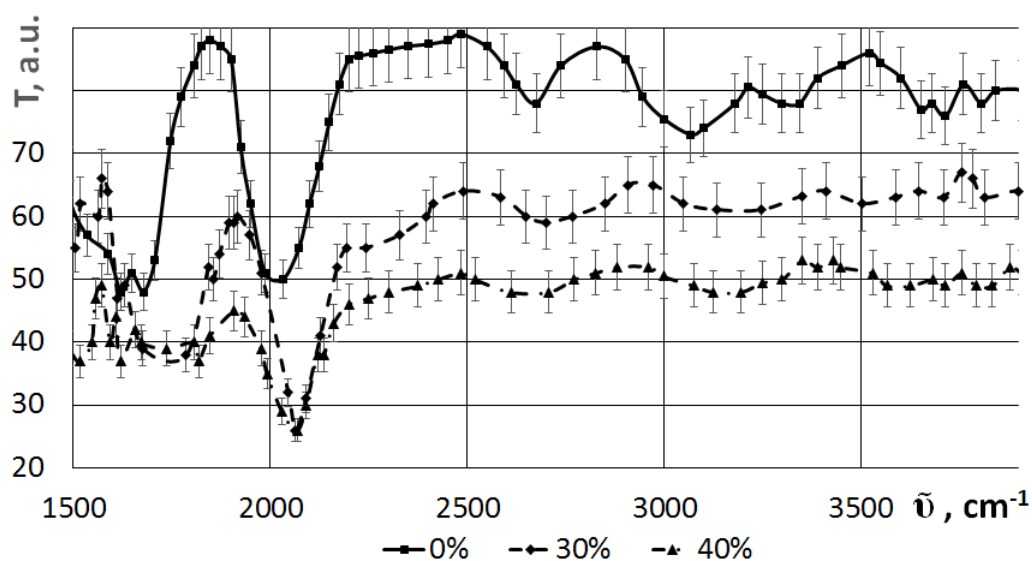


Рисунок 3.6 – Коэффициент прохождения сквозь плёнки аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния в зависимости от концентрации водорода в плазме при обратных длинах волн 1500–3900 см^{-1}

В среднем коэффициент пропускания a-Si:H при 30% содержании водорода в плазме ниже на 27% по сравнению с таковым для a-Si. Добавление водорода до 40% уменьшает коэффициент ещё на 18%. Можно отметить волнообразное изменение спектра прохождения для всех трёх зависимостей при пространственных частотах свыше 2500 см^{-1} с несколькими максимумами, плавно переходящими в минимумы. При меньших обратных длинах волн наблюдается более резкий минимум (2032 см^{-1} для a-Si и 2069 см^{-1} для a-Si:H) и максимум (1847 см^{-1} и около 1920 см^{-1} соответственно).

3.1.3.2 Спектр отражения

При получении спектра зеркального отражения для аморфного кремния была выявлена его зависимость от типа подложек, на которые были нанесены плёнки a-Si (рисунок 3.7). Наибольший коэффициент отражения (более 80%) отмечается в

случае напыления аморфного кремния на зеркальную поверхность стекло-алюминий. При обратной длине волны около 1700 см^{-1} наблюдается уменьшение коэффициента отражения до 59%. Примечательно, что при этой длине волны снижение происходит и у образцов стекло-алюминий, но отражение меняется не столь значительно, всего на 2% – с 94% до 92%. В целом стоит отметить небольшое уменьшение коэффициента отражения (около 5%) на всём диапазоне рассматриваемых обратных длин волн у системы стекло-алюминий с напылённой плёнкой a-Si по сравнению с такой же подложкой без плёнки кремния.

Наименьшим коэффициентом отражения обладает стекло, что легко объяснимо его оптической прозрачностью в широком диапазоне длин волн. Тем не менее на 1050 см^{-1} коэффициент достаточно высок – 25%, затем он резко снижается и в диапазоне $1220\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ практически равен нулю. При дальнейшем увеличении длины волны падающего излучения зависимость практически параллельна оси абсцисс, а коэффициент отражения составляет 4–5%. После напыления плёнки аморфного кремния наблюдается значительное увеличение отражения после 1100 см^{-1} . С учётом того, что структура кремний-стекло при 1230 см^{-1} отражает 66% падающего на неё ИК излучения, а стекло на данном участке практически не отражает, можно сделать вывод о том, что коэффициент отражения целиком складывается из коэффициента отражения плёнки аморфного кремния. С увеличением длины волны наблюдается постепенное снижение степени отражения системы кремний-стекло. Примерно сходная характеристика у системы кремний-ситалл за исключением небольшого сдвига минимума отражения с 1030 до 1070 см^{-1} , повышенного отражения в диапазоне обратных длин волн $2500\text{--}3900\text{ см}^{-1}$, и, напротив, пониженного при $1230\text{--}2500\text{ см}^{-1}$.

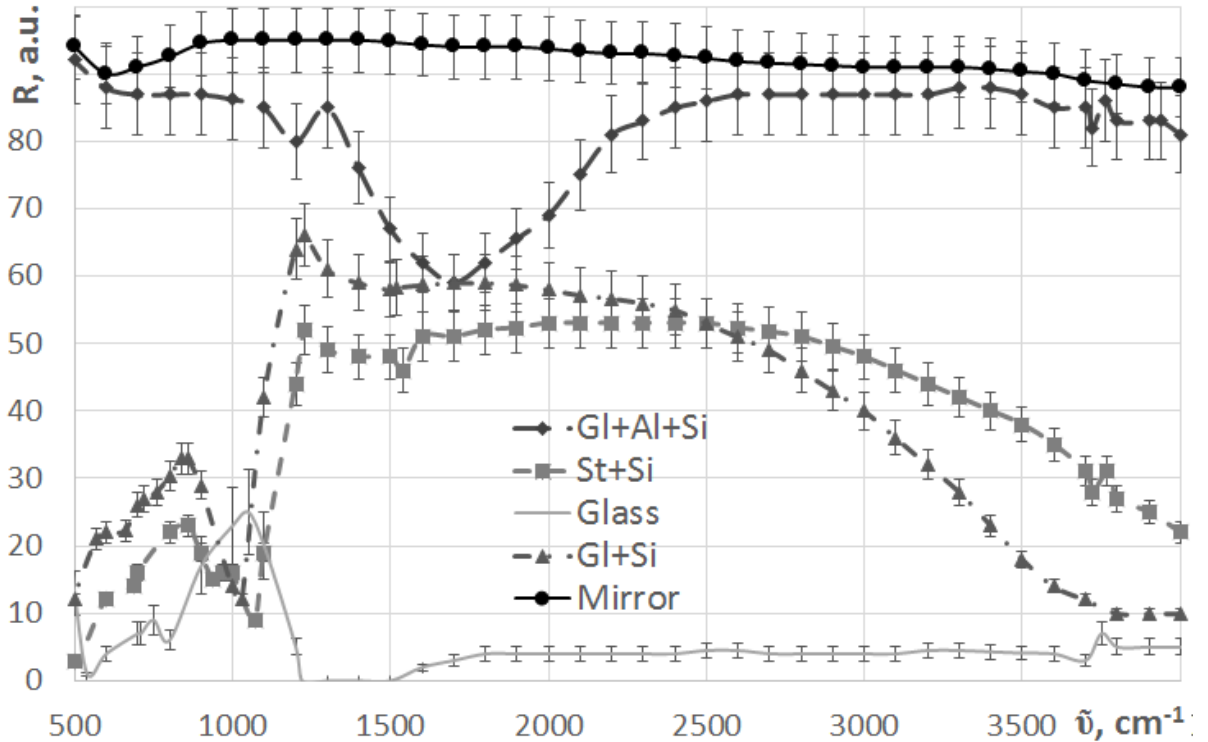


Рисунок 3.7 – Коэффициент отражения стекла (Gl), зеркала (Gl+Al) и аморфного кремния в зависимости от типа подложки (Gl+Al+Si – кремний и зеркало, St+Si – кремний и ситалл, Gl+Si – кремний и стекло) при обратных длинах волн 500–3900 cm^{-1}

Добавление водорода в камеру магнетрона приводит к снижению коэффициента отражения в 2 раза (рисунок 3.8) – с 50–60% для a-Si до 22–24% для a-Si:H при парциальном давлении водорода в 0,6 от общего давления смеси водород-аргон. При обратных длинах волн падающего излучения, больших 2500 cm^{-1} , наблюдается резкое уменьшение коэффициента отражения аморфного кремния и незначительное аморфного гидrogenизированного. При 3600–3900 cm^{-1} отражательная способность плёнок примерно равна и даже немного больше у a-Si:H. При 1030 cm^{-1} для a-Si и 1100 cm^{-1} для a-Si:H имеются минимумы, кроме того, a-Si:H практически не отражает ($R = 1\%$).

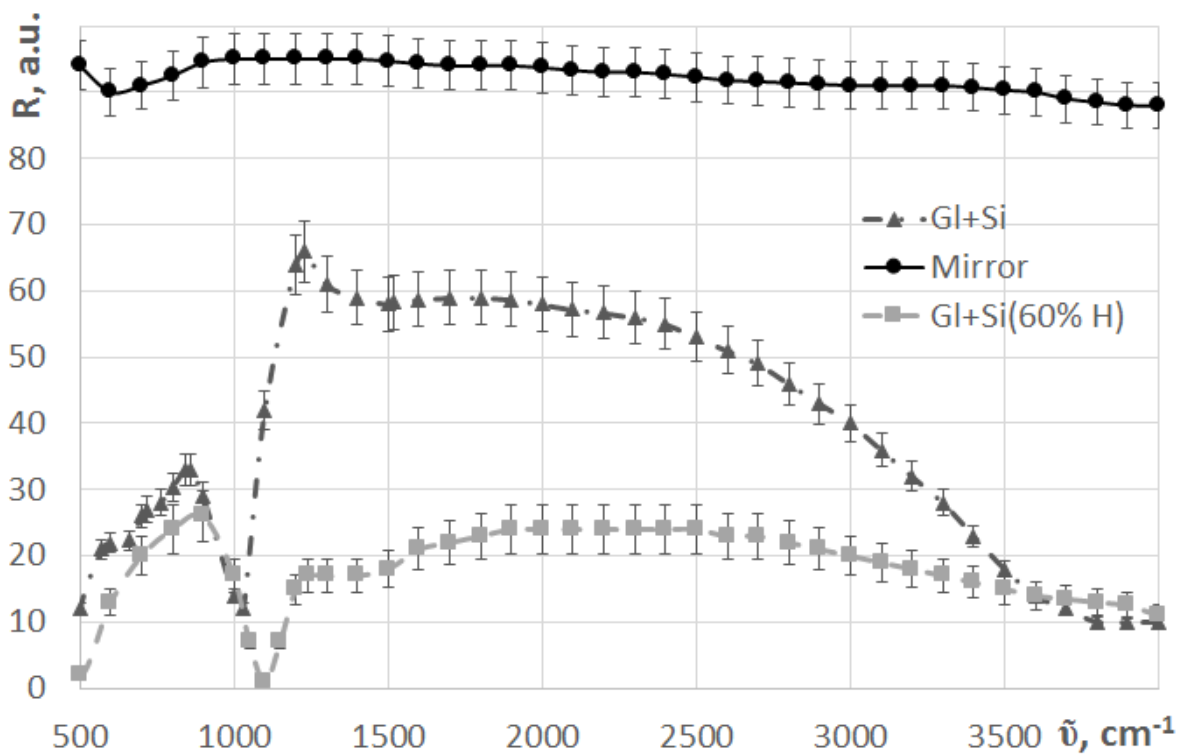


Рисунок 3.8 – Коэффициент отражения зеркала, аморфного и аморфного гидрогенизированного кремния на стекле при обратных длинах волн 500–3900 см⁻¹

3.1.3.3. Модельное представление неидеальности кремниевой структуры при взаимодействии с ИК излучением

Кремний представляет собой непрямозонный полупроводник с содержащимися в его структуре дефектами, количество которых зависит от кристаллизации Si. Полупроводник с дефектами характеризуется абсорбцией оптического излучения, связанной не только с переходами зона – зона, но и с переходами дефектный центр – зона.

Коэффициент поглощения полупроводником с дефектами α_{Σ} можно записать как сумму:

$$\alpha_{\Sigma} = \alpha_{cr} + \alpha_a, \quad (3.5)$$

первое из слагаемых, α_{cr} , определяется переходами в квазикристаллической периодичности. Второе, α_a , показывает поглощение дефектами в материале [119, 149, 152].

Для того, чтобы определить каждую из частей суммы, нужно понимать влияние процесса формирования структуры, благодаря которому закладывается геометрия полупроводниковой матрицы. Наиболее интересной и разнообразной является дефектная составляющая.

Для построения модели была выбрана модель на основе дипольного представления атома, описанная в первом разделе. Зонная диаграмма дефектного материала рассматривается в виде совокупности разрешённых псевдозон (проводимости и валентной) и гаммы локализованных уровней дефектных центров (рисунки 3.9, 3.10, 3.11) [119, 149, 153].

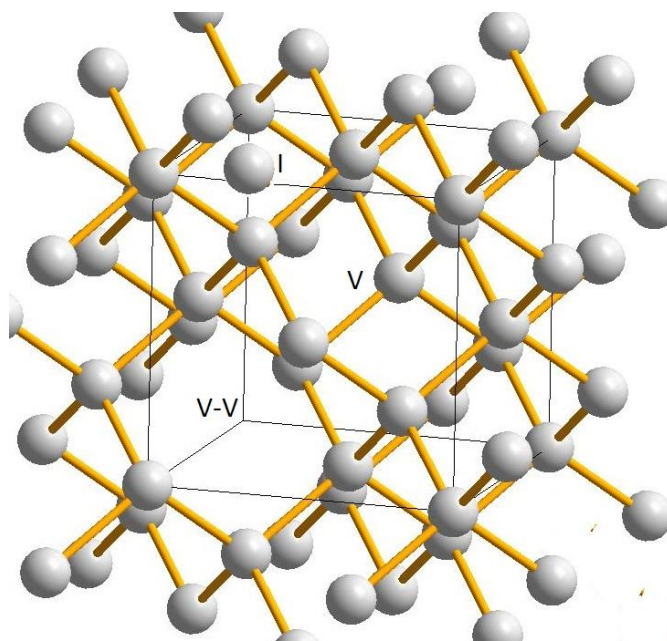


Рисунок 3.9 – Дефектность в кремнии: вакансия (V), межузельный атом (I), дивакансия (V-V)

В аморфном гидрогенизированном кремнии к вышеперечисленным в первой главе точечным дефектам также добавляются колебания связанных атомов кремния и водорода (рисунок 3.10), среди которых так называемые качание, ножницы, растяжение связи, валентные колебания и другие [154].

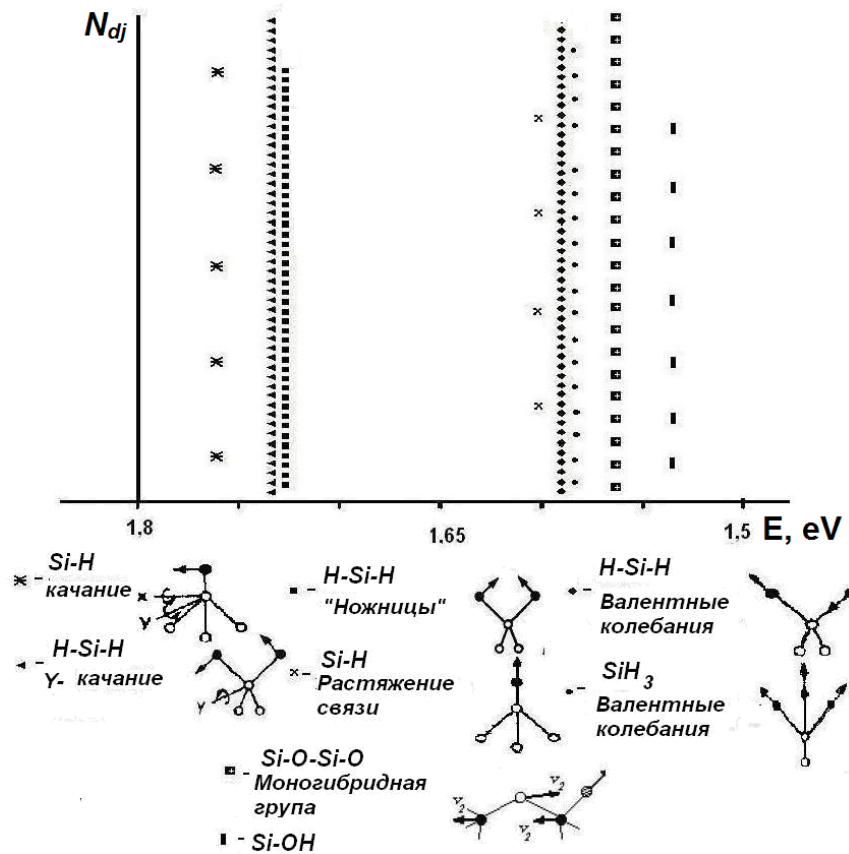


Рисунок 3.10 – Некоторые энергетические центры аморфной плёнки гидрогенизированного кремния

В результате каждые типы дефектов образуют свои энергетические уровни в запрещённой зоне непрямозонного полупроводника, которые совместно с разрешёнными уровнями дают общую картину неидеальной структуры (рисунок 3.11).

Соответствующим образом при взаимодействии дефектного центра с падающей электромагнитной волной определённой частоты наблюдается квантовый переход электрона из этого энергетического уровня в зону проводимости (рисунок 3.12, а). При этом каждый из дефектов можно представить эйнштейновской аппроксимацией (как систему с двумя энергетическими уровнями) с концентрациями $N_j = N_1$ и $N_{cq} = N_2$ (рисунки 3.9, 3.11, 3.12, б) [119, 149].

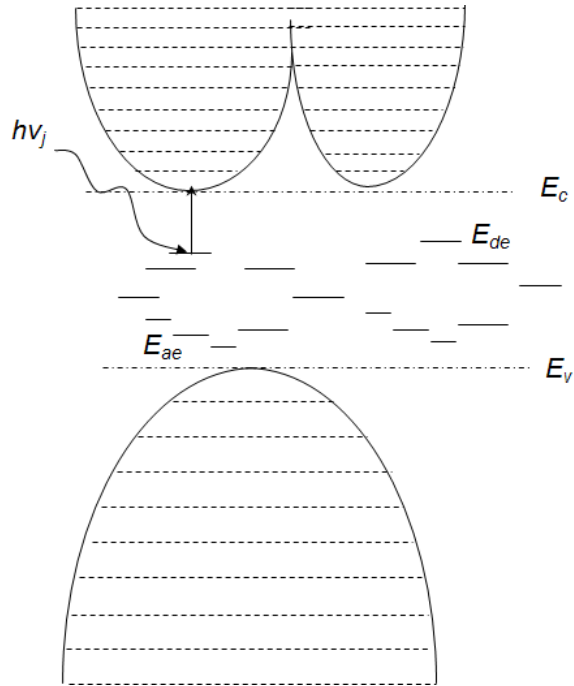


Рисунок 3.11 – Зонная структура непрямозонного полупроводника с дефектами – образование зон и энергетических уровней дефектов (E_{ae} – акцепторный, E_{de} – донорный уровень)

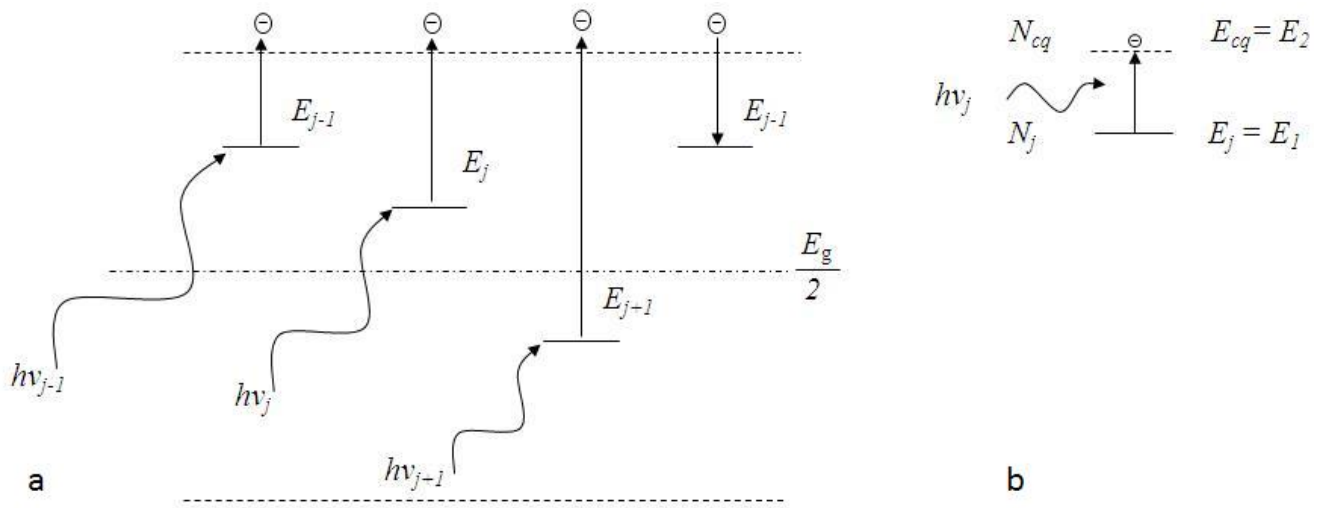


Рисунок 3.12 – Поглощение оптического излучения в запрещённой зоне полупроводника дефектами (а), эйнштейновская аппроксимация (б)

Так как количество элементарных резонаторов, влияющих на поглощение в ИК области, обуславливается дефектным распределением, то 1-2-й резонатор

соответствует j -типу дефекта (рисунок 3.12). Естественно предположить, что концентрация дефектов намного меньше плотности состояний N_c :

$$N_c \gg N_j, \quad (3.6)$$

а максимально возможное количество переходов будет ограничено N_j , поэтому:

$$\alpha_{aj}(\lambda) = \frac{4\pi e^2 \Delta N_j \omega^2 \gamma_j}{cm_n \left[\left(\omega_{21j}^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]}, \quad (3.7)$$

γ_j определяется временем жизни генерируемой электронно-дырочной пары. Просуммировав коэффициент поглощения по типам дефектов, количество которых равно K , т.е.

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^K \alpha_{aj}(\lambda), \quad (3.8)$$

из (3.7) и (3.8) можно найти общий коэффициент поглощения дефектной частью для полупроводника с дефектами:

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi e^2 \Delta N_j \omega^2 \gamma_j}{cm_n \left[\left(\omega_{21j}^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]}. \quad (3.9)$$

а с учётом количественного параметра дефектов b_j –

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi e^2 N_c b_j \omega^2 \gamma_j}{cm_n \left[\left(\omega_{21j}^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]}. \quad (3.10)$$

При последующем введении энергетического параметра ξ_j [119], определяющего положение дефекта в запрещённой зоне относительно её середины, вышепредставленная формула принимает вид [119, 155]:

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^K \frac{4\pi e^2 N_c b_j \omega^2 \gamma_j}{cm_n \left[\left(\left(\frac{E_g}{2\hbar} - \frac{\xi_j}{\hbar} \right)^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]}, \quad (3.11)$$

Отсчёт ξ_j был взят соответствующим образом из-за кривизны границ валентной и запрещённой зон и запрещённой и зоны проводимости.

3.1.3.4. Детализация спектра поглощения аморфного кремния

Вышеприведённое описание влияния дефектных состояний неидеальной атомной решётки было рассмотрено с использованием зависимости коэффициента поглощения плёнки a-Si, напылённой в камере магнетрона, в среднем ИК диапазоне (рисунок 3.13). Эксперимент показал, что кривая спектра в области 1600–3900 см⁻¹ имеет множество впадин и пиков [119, 149]. На рисунке также представлено расположение каждого из типов дефектов, влияющих на абсорбцию в данном регионе.

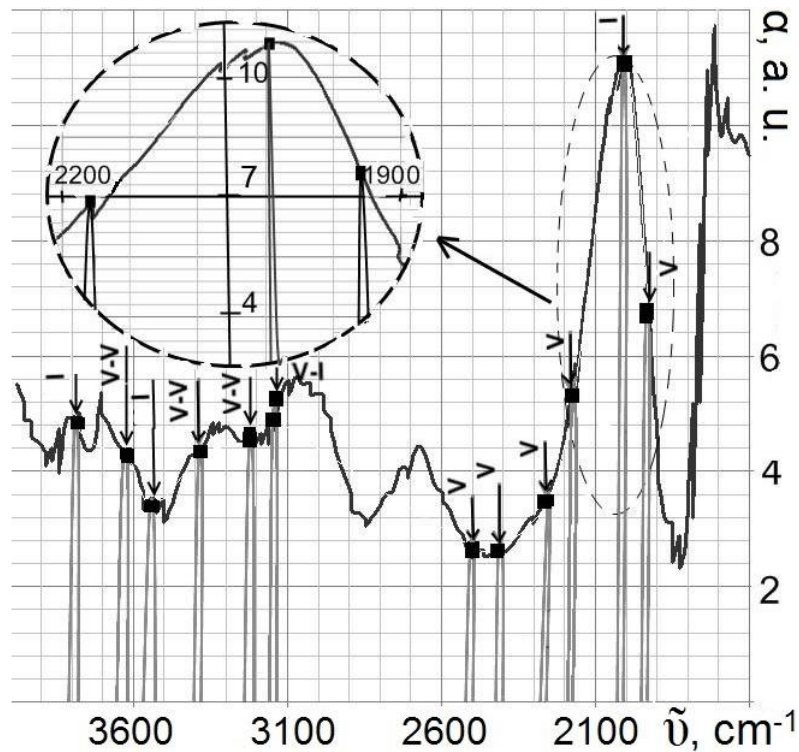


Рисунок 3.13 – Спектр поглощения плёнки a-Si в диапазоне 1600–3900 см⁻¹. На вставке более детально рассмотрен пик при 1900–2200 см⁻¹

С учётом рассмотренных дефектных центров, оказывающих влияние на поглощение аморфным кремнием в исследованном диапазоне, коэффициент поглощения определяется следующей суммой согласно (3.8) [119, 155]:

$$\begin{aligned} \alpha_a(\lambda) = & \alpha_1(2,64) + \alpha_2(2,76) + \alpha_3(2,82) + \alpha_4(2,95) + \alpha_5(3,10) + \alpha_6(3,18) \\ & + \alpha_7(4,00) + \alpha_8(4,13) + \alpha_9(4,43) + \alpha_{10}(4,59) + \alpha_{11}(4,96) + \alpha_{12}(5,17), \end{aligned} \quad (3.12)$$

в скобках показаны длины волн в мкм.

Следующим шагом было определение типов дефектов, находящихся в запрещённой зоне аморфного кремния (рисунок 3.14) и влияющих на коэффициент поглощения в точках, представленных в вышележащей формуле (3.12). Первый из них, $\alpha(2,64)$, возможно соответствует собственному межузельному атому, который расположен на энергетическом уровне $E=E_c-0,47$ эВ $\pm 0,04$ эВ.

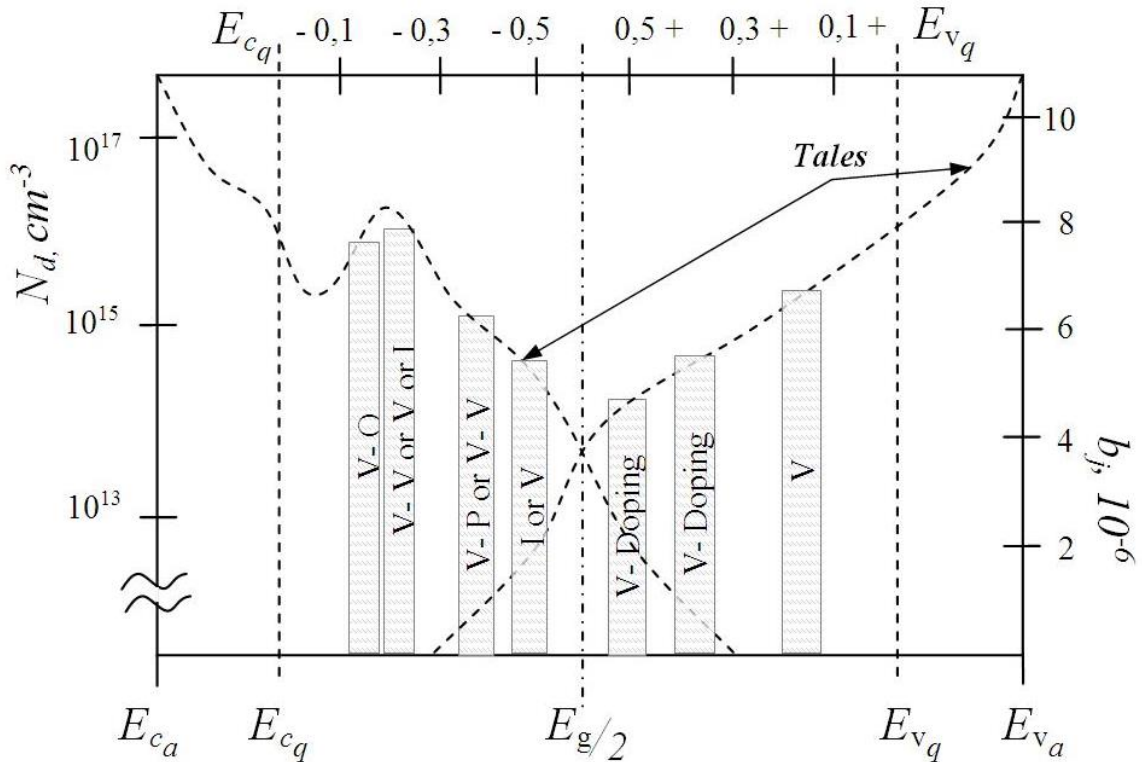


Рисунок 3.14 – Влияние основных типов дефектов в a-Si при пространственных частотах $1600\text{--}3800 \text{ cm}^{-1}$

Двойной вакансионный уровень с энергией 0,45 эВ может в связи с атомом кислорода давать поглощение на длине волны 2,76 мкм. Менее выраженный межузельный атом, образованный под действием рядом расположенных дивакансий, находится на 0,44 эВ. При длине волны падающего излучения 2,95 мкм наблюдается влияние взаимодействия вакансии и атома фосфора, при этом такой тип дефекта образует уровень в запрещённой зоне: $E=E_c-0,42$ эВ $\pm 0,04$ эВ. В этом же энергетическом состоянии может располагаться дивакансия. Неоднозначность

энергетического уровня на 0,4 эВ обусловлена целой серией возможных дефектов, присущих неидеальной последовательности атомов: междузельным атомом, вакансией в комплексе с атомом фосфора и дивакансией. Располагающийся совсем рядом уровень 0,39 эВ имеет природу объединения вакансии с междузельным атомом.

Следующая серия приведённых энергетических уровней может быть объяснена различными состояниями вакансий, которые дают три последовательно расположенных пика: 0,31, 0,30, 0,28 эВ.

Далее в области 1900–2200 см^{-1} наблюдается группа дефектных центров. Энергетический центр при $E=E_c-0,27$ эВ $\pm 0,03$ эВ принадлежит вакансии, а $E=E_c-0,25$ эВ $\pm 0,03$ эВ занимает междузельный атом. Поглощение при длине волны 5,17 мкм обусловлено наличием или вакансии, или дивакансии.

Согласно формулы (3.11) влияние дефектных центров j -типа на коэффициент поглощения описывается двумя константами b_j и ξ_j . Как пример использования данного модельного представления, был описан пик в диапазоне 1900–2200 см^{-1} , изображённый на вставке рисунка 3.13. Он образуется тремя типами дефектных центров (таблица 3.1):

Таблица 3.1 – Значения b_j и ξ_j для пика на 1900–2200 см^{-1}

Тип дефекта	$\tilde{\nu}$, см^{-1}	$b_j \cdot 10^{-6}$	ξ_j , эВ
Вакансия	2177	3,8	0,63
Междузельный атом	2016	7,7	0,65
Дивакансия	1936	1,5	0,66

3.2 Электрические характеристики

Одним из основных свойств твердотельных структур, используемых в электронике, является их проводимость. Неидеальность и многокомпонентность

дефектных состояний в несовершенных кристаллических решётках приводит к большому количеству механизмов проводимости, которые в той или иной степени могут быть полезны или вредны для современной микро- и наноэлектроники. Исходя из этих предпосылок, в данной главе были рассмотрены свойства неидеальных структур кремния и ФСМ, полученных путём высокотемпературного синтеза и низкотемпературного крекинга.

3.2.1 Методика эксперимента и установка для исследования электрических характеристик

Для получения зависимостей сопротивления от температуры и вольт-амперных характеристик порошковых материалов потребовалось изготовить установку, схема и внешний вид которой представлены на рисунке 3.15 [122, 156, 157]. Основные её составляющие – это стеклянный контейнер с толстыми ударопрочными стенками и полостью цилиндрической формы (а), содержащий образец из сыпучего материала, подводимые к образцу контакты (b) и зажим (с).

Подготовка к работе выполнялась следующим образом. После предварительного взвешивания пустого стеклянного контейнера в него загружался выбранный материал, формируя равномерный слой (рисунок 3.15, а). Контрольное взвешивание осуществлялось для определения массы материала совместно с ёмкостью. Сдавливание порошка и встряхивание контейнера не допускалось. Затем верхний контакт приводился в соприкосновение с исследуемым материалом. Далее сборка помещалась в вертикальную контактную систему. На верхнюю часть зажима устанавливалась горизонтально расположенная площадка, в которую помещались грузы известной массы, формируя ту или иную степень давления на образец. После установления равновесия, по истечению 1 минуты, установка подключалась к схеме измерения.

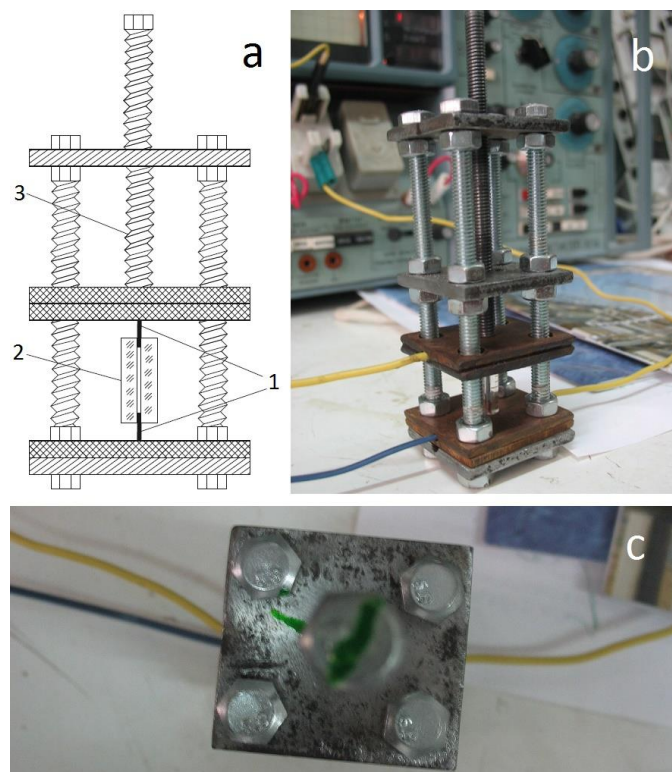


Рисунок 3.15 – Установка для исследования характеристик проводимости порошковых материалов. Схематическое обозначение (а) и внешний вид сбоку (b) и сверху (с)

Контактная система состояла из отлично проводящих электрический ток медных проводников. Кроме установки с медными контактами для исследования ВАХ порошковых материалов к контейнеру с образцом подводились попарно алюминиевые, медные, серебряные контакты и их комбинации. Наконечники проводников, подводимые к колбе, имели вид усечённых конусов или цилиндров (рисунок 3.16). Диаметр поперечного сечения контактов подбирался таким образом, чтобы порошок не высыпался и был приблизительно равным диаметру внутренней части контейнера, в которую помещался материал (рисунки 3.16–3.18).

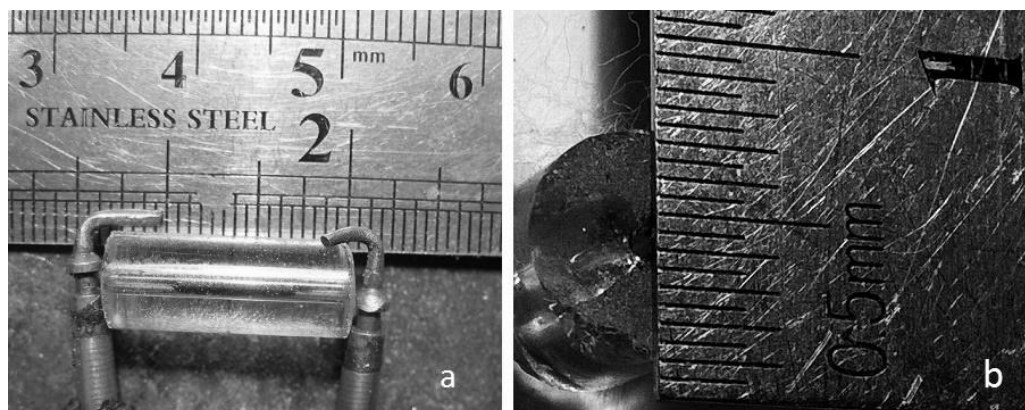


Рисунок 3.16 – Внешний вид и размеры контактной системы и контейнера с засыпанным в него образцом: а – вид сбоку, б – вид сверху

Для определения удельных сопротивлений и уменьшения влияния погрешностей ёмкости, в которые помещались порошковые материалы, выбирались различной длины (рисунки 3.16, 3.17).

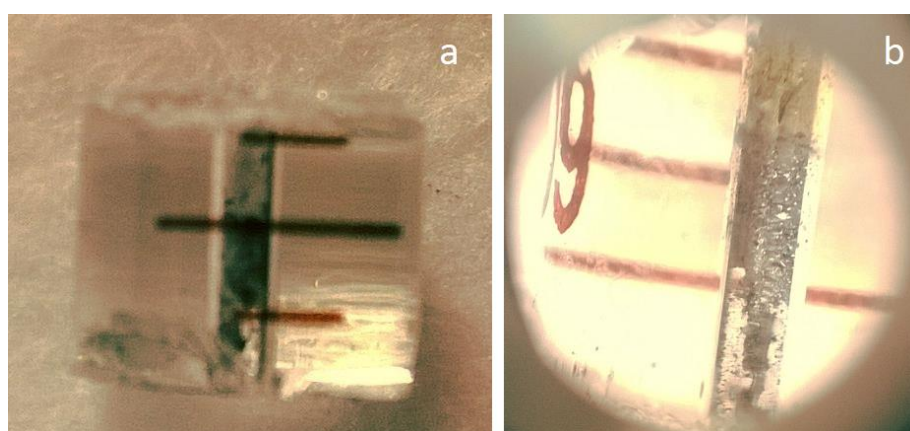


Рисунок 3.17 – Контейнеры с порошком при увеличении, содержащие pwSi (а) и C_{60} и pwSi (чёрный порошок в нижней и порошок коричневого цвета в верхней части ёмкости соответственно, б)

Металлические контакты, подводимые к порошку, в случае превышения диаметра контейнера равномерно затачивались с помощью абразивного материала (рисунок 3.18).

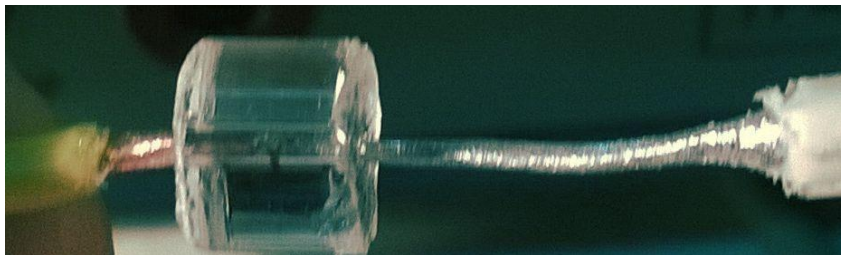


Рисунок 3.18 – Контейнер с образцом и подключённые медный и алюминиевый контакты

Для получения вольт-амперных характеристик полупроводниковых материалов и приборов использовались измерители характеристик TR-4805 и Л2-56.

3.2.2 Зависимости сопротивления от давления для порошковых материалов

Основное несовершенство периодической структуры в порошковых материалах определяется границами разделов между частицами. Исследование неидеальности на границах перехода осуществлялось при изменении расстояний между частицами наноструктурированного кремния и фуллеренсодержащего материалов путём определения их сопротивлений в зависимости от сжатия.

Измерение зависимостей сопротивления порошковых материалов от приложенного к ним давления было произведено с помощью описанной выше установки, на верхнюю часть которой помещались грузы массой 0,21, 0,92, 1,5 и 2,61 кг. Система подключалась к омметру.

Полученные зависимости сопротивления порошковых образцов показали обратную пропорциональность массам установленных грузов (рисунок 3.19). В целом с учётом равной площади внутреннего поперечного сечения контейнеров графики показали большее удельное сопротивление для нанокристаллического кремния по сравнению с его смесью с фуллеренсодержащим веществом. Кроме этого, среднее отношение сопротивлений при отсутствии груза и с грузом максимальной массы как для нанокремния, так и для его смеси с ФСМ примерно

одинаково (1,28 против 1,25), но один из образцов pwSi показал резкое уменьшение сопротивления. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что рост проводимости образцов с увеличением приложенного давления связан с увеличением плотности и уменьшением среднего расстояния между микрочастицами порошков.

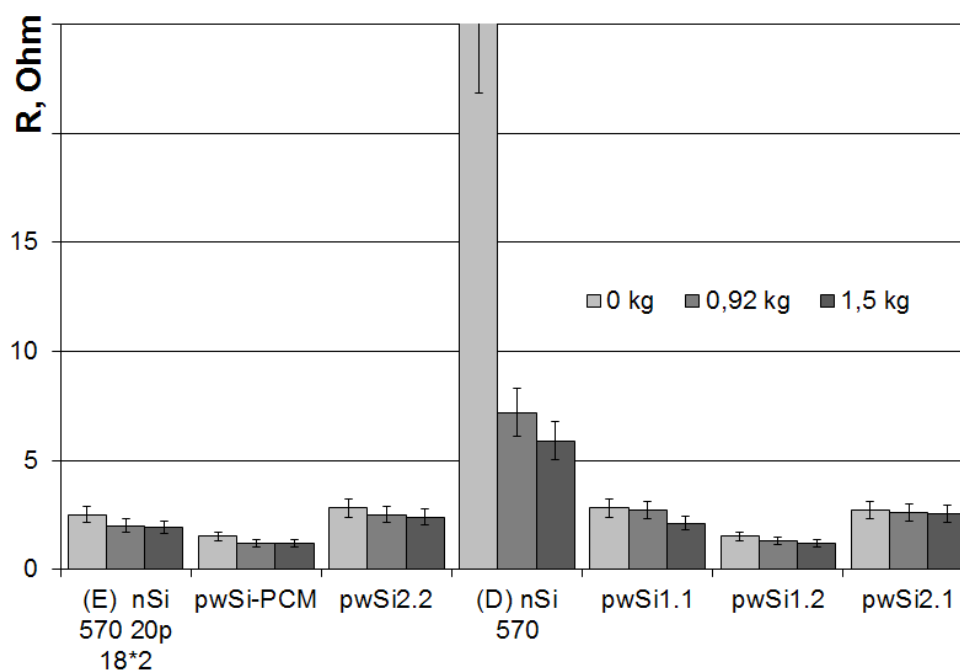


Рисунок 3.19 – Зависимость сопротивления образцов порошковых материалов (нанокремний маркирован pwSi и nSi) от приложенного давления

Удельное сопротивление исследованных фуллеренов C_{60} составляет порядка 10^7 Ом·см.

3.2.3 Температурные зависимости проводимости для порошковых материалов

Зависимость проводимости от температуры структуры является одним из основных инструментов сканирования по запрещённой зоне на уровне нескольких десятых электрон-вольт, что позволяет в той или иной мере наблюдать за дефектностью, а значит и определять неидеальность внутренней структуры

материала. Снятие температурных характеристик нанокристаллического кремния проводилось при температурах в пределах 273–400 К, при которых он обладает собственной проводимостью. При этом с увеличением температуры электропроводность возрастает по экспоненциальному закону.

Образцы помещались в термостабилизированную камеру в держателях (рисунок 3.15). Температура фиксировалась термопарами хромель-алюмель с точностью до десятой градуса. Во избежание температурного гистерезиса измерения осуществлялись в течение 8–10 часов в автоматическом и ручном режиме с выборкой в каждой точке как минимум 10 раз. Измерения одного образца проводились не менее трёх раз, после чего по методу наименьших квадратов происходило усреднение зависимостей.

Энергия активации в таком случае вычислялась по следующей формуле:

$$E_a = \frac{2kT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{\Sigma_2}{\Sigma_1}, \quad (3.13)$$

где T_1, T_2 – начальная и конечная температуры соответственно, Σ_1 и Σ_2 – начальная и конечная электропроводности.

В свою очередь, проводимость рассчитывалась исходя из обратной пропорциональности сопротивлению R :

$$\Sigma = \frac{1}{R}. \quad (3.14)$$

Для достижения большей точности в подсчёте энергии активации на усреднённых температурных зависимостях выбирались крайние точки (T_1, Σ_1) , (T_2, Σ_2) .

3.2.3.1 Рабочие характеристики

Зависимости электропроводности исследуемых образцов как нанокристаллического кремния, так и ФСМ показали экспоненциальный рост с увеличением температуры образца.

Исследуя зависимости удельной проводимости от температуры и фазовый состав порошкового немонотонного кремния, можно отметить прыжковую проводимость, что доказывается увеличением электропроводности при увеличении давления (рисунок 3.20); основную роль здесь играет неидеальность кристаллической решётки, а именно границы раздела нанокристаллов. А рост проводимости под действием температуры обуславливается генерацией носителей заряда. Результирующая электропроводность экспоненциально возрастает с увеличением температуры [122, 156].

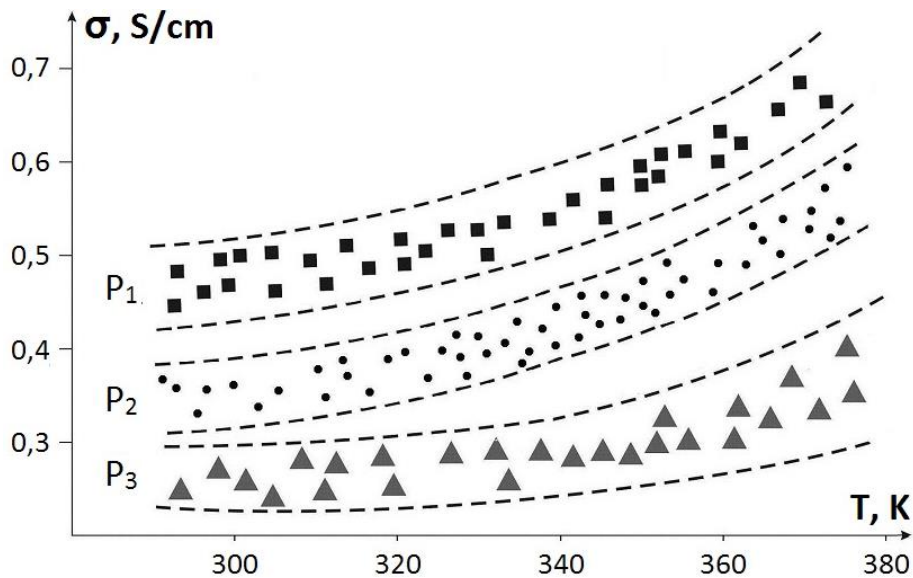


Рисунок 3.20 – Удельная проводимость образца нанокристаллического кремния в зависимости от температуры при нескольких прикладываемых к нему давлениях

$$(P_1 > P_2 > P_3)$$

Энергия активации проводимости, определённая для нанокристаллического кремния, росла с увеличением давления, прикладываемого к порошку (рисунок 3.21), что может быть объяснено упорядочиванием расположения нанокристаллов при их сближении [122].

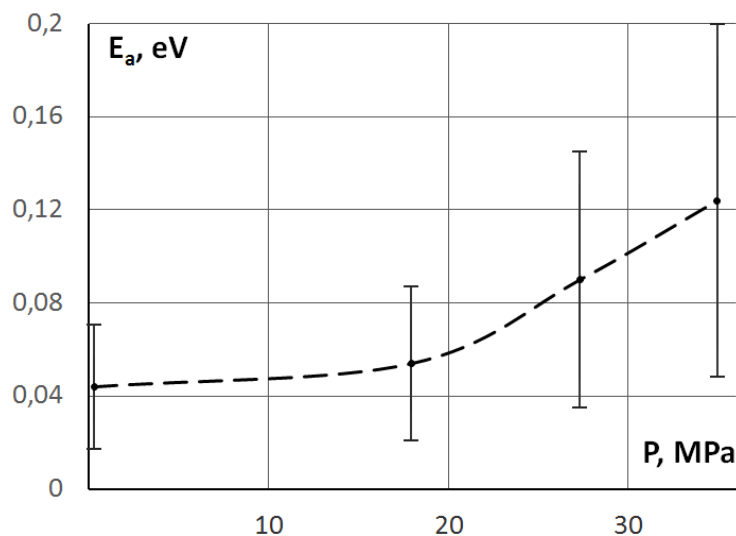


Рисунок 3.21 – Энергия активации, полученная исходя из температурной зависимости проводимости, для нанокристаллического кремния при разных приложенных к образцу давлениях

Полученные удельные сопротивления для порошкового нанокристаллического кремния меняются в достаточно широком диапазоне (0,022–12,2 Ом·см) в зависимости от партии (рисунок 3.22). Это связано с условиями получения нанокремния.

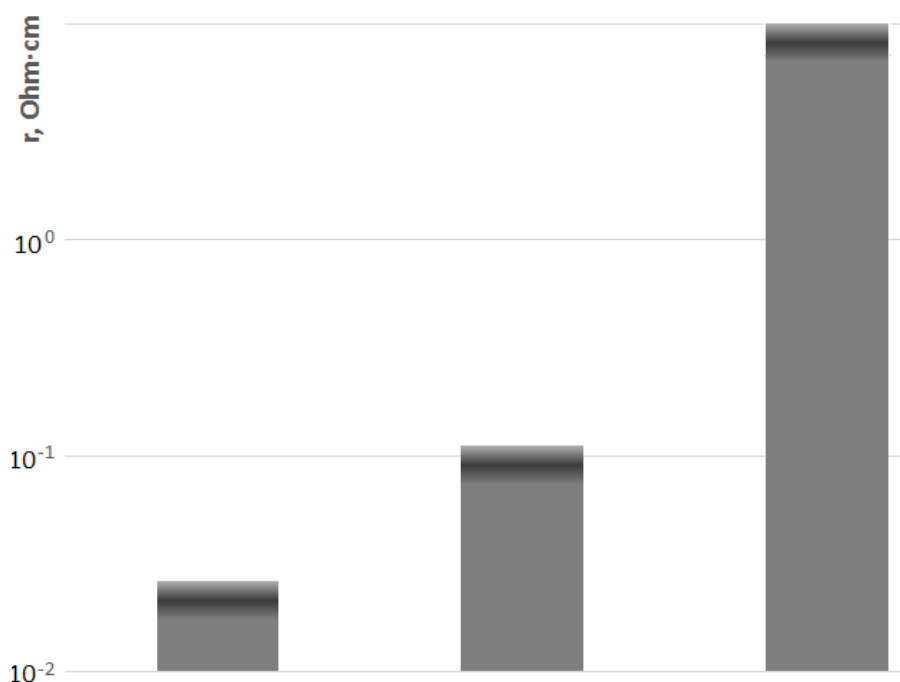


Рисунок 3.22 – Удельная электропроводность образцов нанокристаллического кремния из разных партий

Смеси $\rho wSi+FCM$ характеризуются немного меньшими удельными сопротивлениями (около 0,017–0,019 Ом·см, рисунок 3.23) по сравнению со смесями $\rho w2Si+FCM$ (около 0,021–0,023 Ом·см, рисунок 3.24).

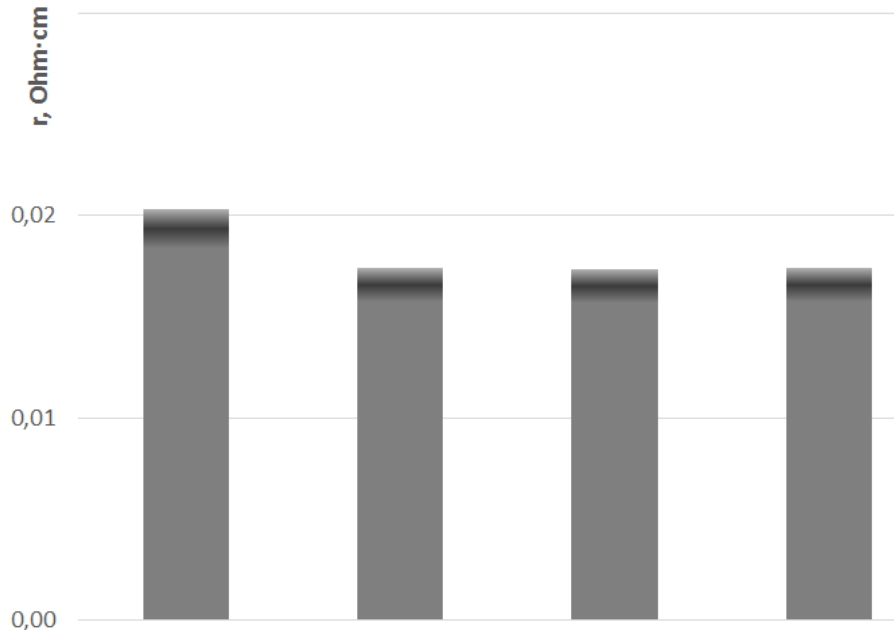


Рисунок 3.23 – Удельная электропроводность образцов $\rho wSi+FCM$ из разных партий

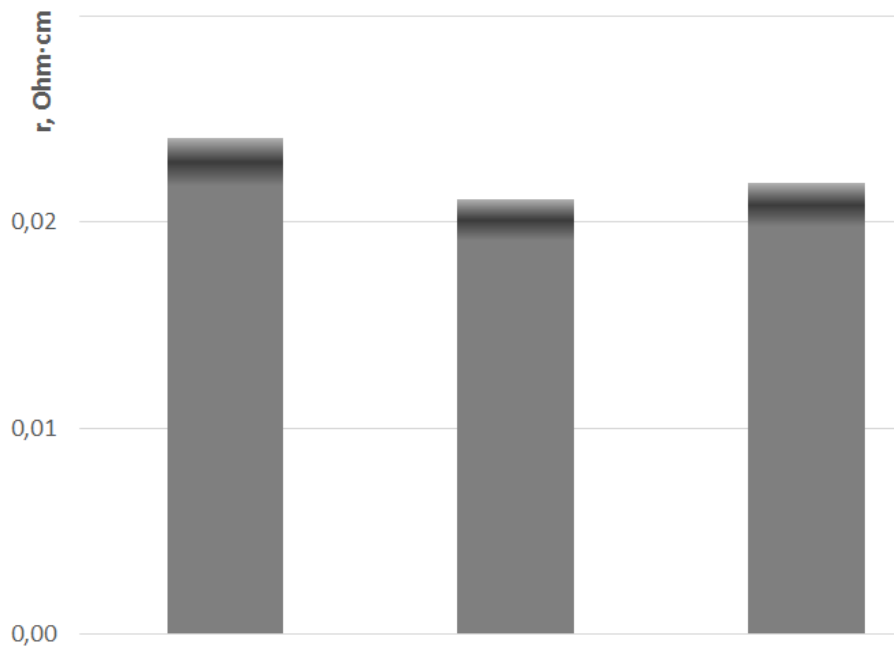


Рисунок 3.24 – Удельная электропроводность образцов нанокристаллического кремния в смеси с ФСМ ($\rho w2Si+FCM$) из разных партий

Фуллеренсодержащий материал, полученный методом низкотемпературного крекинга, показал следующие температурные характеристики проводимости (рисунок 3.25). Энергия активации порошка, к которому не прилагалось давление (●), составила 0,057–0,15 эВ. Другая приводимая характеристика (◆) отвечает за температурную зависимость проводимости ФСМ, сжатого под давлением 4 МПа. Энергии активации лежат в диапазоне 0,016–0,038 эВ [128].

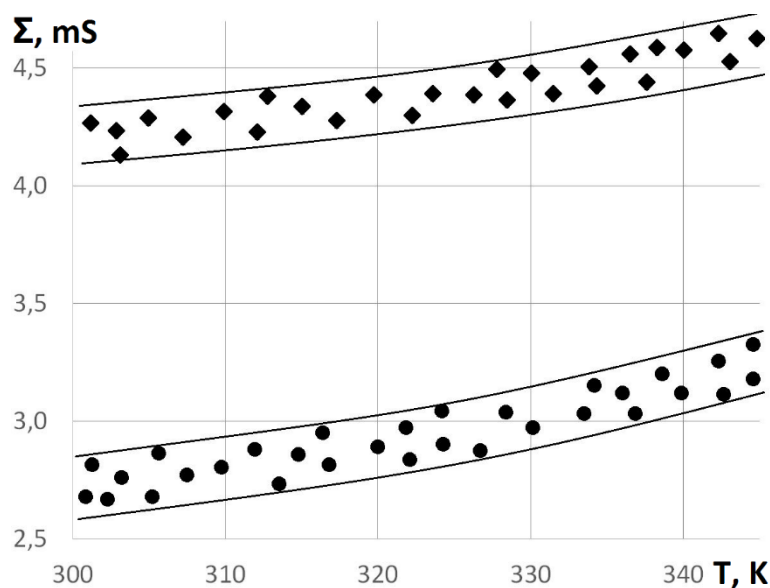


Рисунок 3.25 – Температурная зависимость проводимости для ФСМ, полученного низкотемпературным крекингом

3.2.3.2 Сравнение характеристик порошковых материалов на основании их температурных зависимостей проводимости

Рассчитанные удельные сопротивления для нанокристаллического кремния в зависимости от типа порошка (партии) варьируются в пределах 0,022–12,2 Ом·см, полученного высокотемпературным синтезом ФСМ (обозначен FCM(H)) – 0,012–0,015 Ом·см, рwSi+FCM – 0,017–0,019 Ом·см, рw2Si+FCM – 0,021–0,023 Ом·см (рисунок 3.26). Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным методом, обладает удельным сопротивлением 3–10 Ом·см (обозначен FCM(L)). Фуллерен C₆₀ характеризуется сопротивлением порядка 10⁷ Ом·см [125].

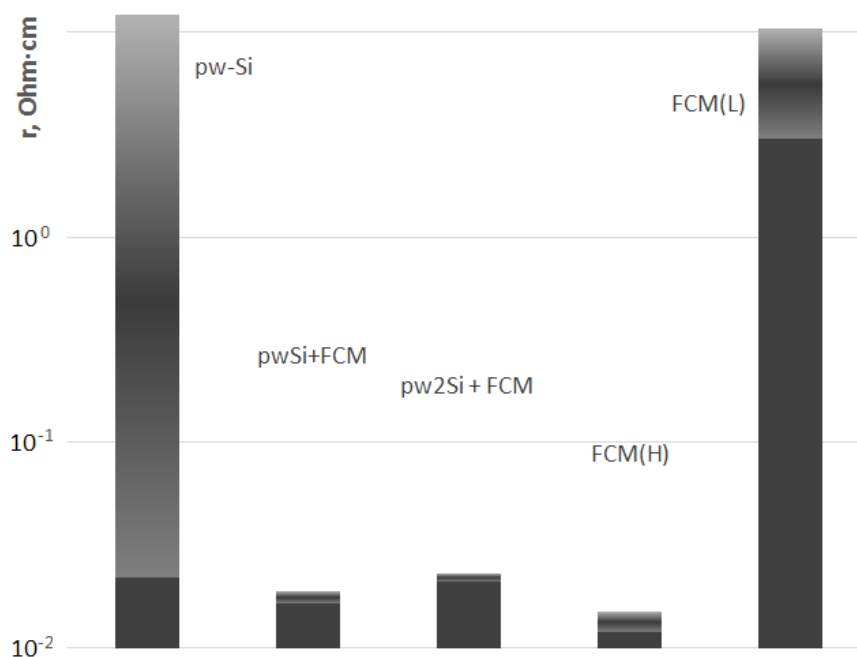


Рисунок 3.26 – Удельные сопротивления исследованных порошковых образцов

Энергии активации исследованных материалов при различных давлениях (0–35 МПа) колебались в пределах: 0,02–0,22 эВ для нанокремния, 0,01–0,05 эВ для полученного при высоких температурах ФСМ, 0,02–0,31 эВ для смеси pwSi+FCM и 0,04–0,09 эВ для pw2Si+FCM (рисунок 3.27) [125]. Фуллеренсодержащий материал, полученный при низких температурах, как было сказано выше, характеризовался энергиями активации, лежащими в диапазоне 0,016–0,15 эВ.

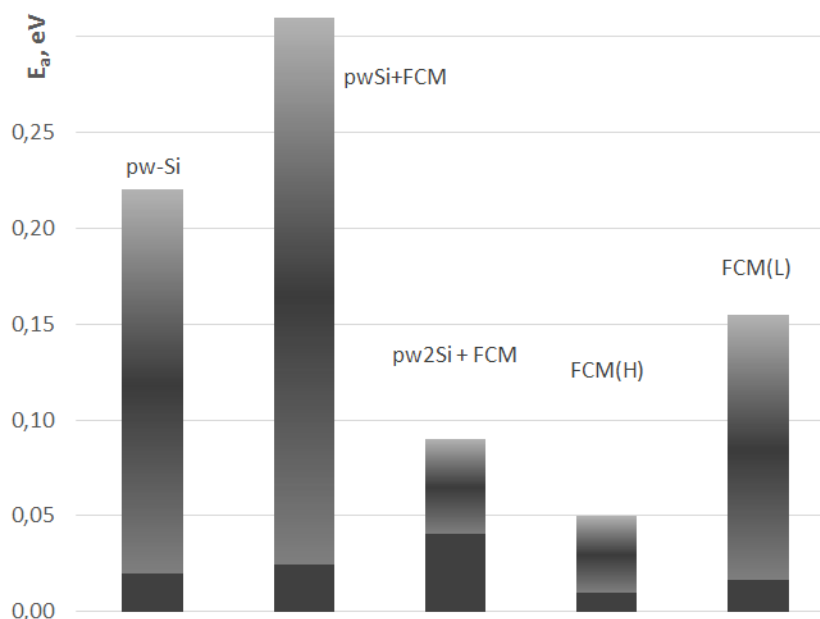


Рисунок 3.27 – Энергии активации в зависимости от исследованного материала

3.2.4 Вольт-амперные характеристики

3.2.4.1 Порошковые материалы, полученные методом высокотемпературного плазмохимического синтеза

При малых (0–100 мА) и больших токах (0–8 А) были получены вольт-амперные характеристики порошковых материалов. Зависимости имеют линейный характер.

Снятие тока производилось с помощью установки (рисунок 3.15). Увеличение давления на порошок путём установки грузов различной массы приводило к увеличению силы тока (рисунок 3.28) [122].

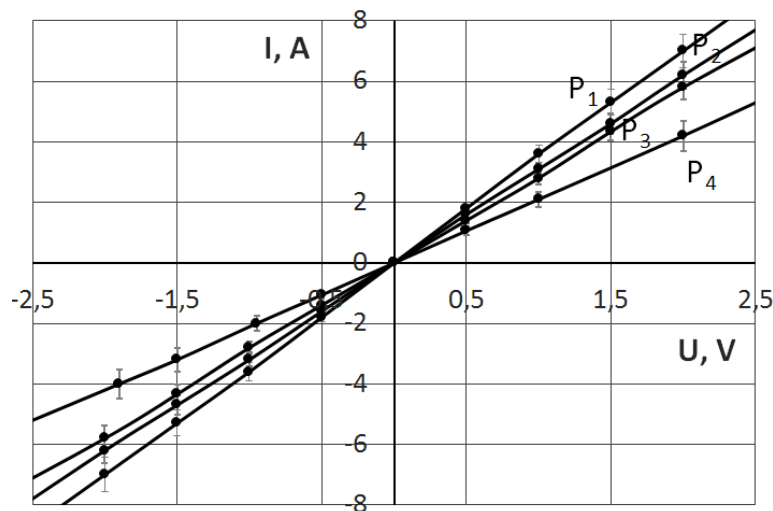


Рисунок 3.28 – Зависимости силы тока от напряжения при различных давлениях на порошок нанокристаллического кремния: $P_1 = 28,7$ МПа, $P_2 = 17,8$ МПа, $P_3 = 9,3$ МПа, P_4 – отсутствует

Как показали нормированные на размер образца ВАХ, самое большое удельное сопротивление у нанокристаллического кремния, в свою очередь, его смесь с ФСМ $rw2Si+FCM$ обладает большим удельным сопротивлением по сравнению со смесью $rwSi+FCM$ (рисунок 3.29). Использование пары медных контактов показало идентичные результаты по сравнению с использованием

контактов медь-алюминий благодаря низкому сопротивлению контактной пары при использовании того или иного металла.

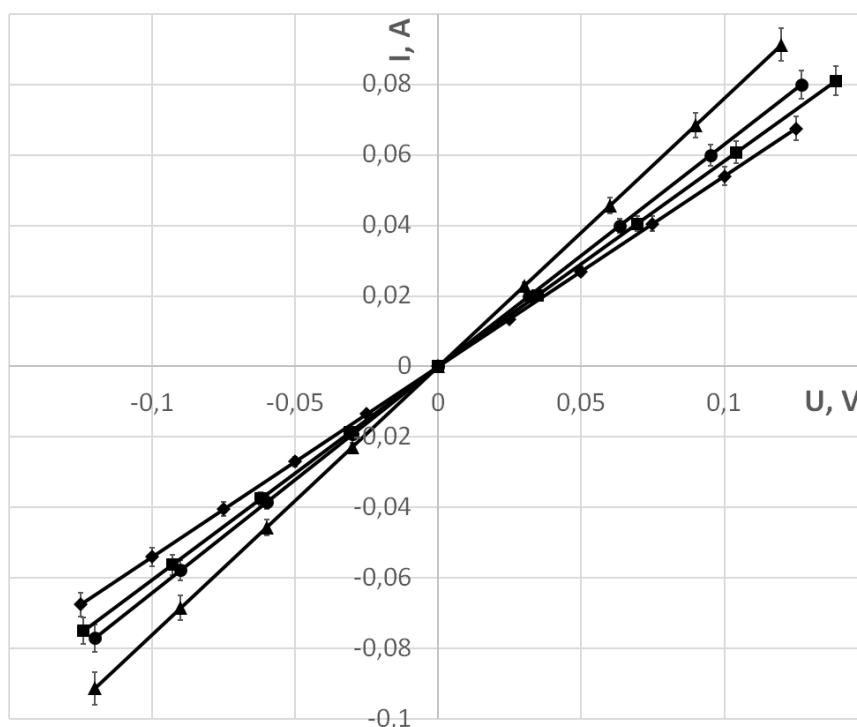


Рисунок 3.29 – ВАХ нормированных по размеру образцов в зависимости от типа материала: \blacklozenge – pSi, \blacktriangle – FCM, \bullet – pSi+FCM, \blacksquare – p2Si+FCM

Удельное сопротивление образцов нанокристаллического кремния, FCM и смесей нанокристаллического кремния и FCM исходя из их ВАХ, полученных на характеристикографе, составило сотые доли Ом·см и приблизительно совпало с найденным с помощью омметра.

3.2.4.2 Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом

На рисунке 3.30 представлены ВАХ фуллеренсодержащего вещества, полученного низкотемпературным крекингом, в зависимости от давления, прикладываемого к порошку [127, 128].

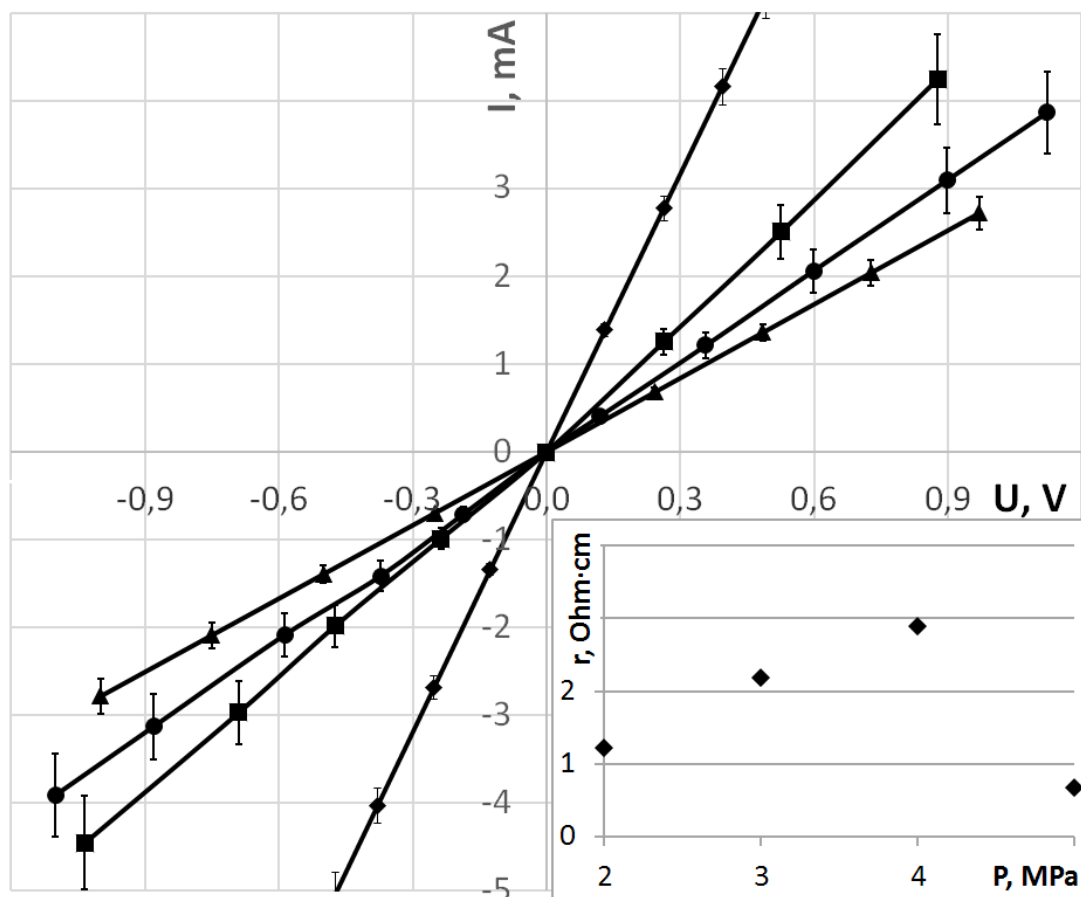


Рисунок 3.30 – ВАХ ФСМ, полученного каталитическим крекингом, сжатого при разном давлении: ■ – 2 МПа, ● – 3 МПа, ▲ – 4 МПа, ◆ – 5 МПа. На вставке – удельные сопротивления

Рассчитанные удельные сопротивления показаны на вставке рисунка 3.30. До 2 МПа удельные сопротивления снижаются, что обусловлено сближением углеродных глобул. Далее наблюдается сначала рост удельных сопротивлений (в случае повышения давления до 4 МПа), а затем падение при увеличении давления. Первое обстоятельство скорее всего связано с тем, что углеродные глобулы с увеличением давления разрушаются, и это разрушение играет определяющую роль, повышая сопротивление вследствие уменьшения площади контакта. При дальнейшем увеличении давления остатки глобул, подвергшихся разрушению, сближаются и соприкасаются между собой большей площадью поверхности, при этом сопротивление образца падает.

3.3 Выводы по главе 3

1. Плавное увеличение коэффициента поглощения в диапазоне энергий 1,7–3,5 эВ и «сглаживание» резкого увеличения α , характерного для монокристалла при прямых переходах вблизи $k=0$ (3,2–3,5 эВ) объяснено неидеальностью микрокристаллических кремниевых структур, образованной границами зёрен.

2. Сравнение теоретически и экспериментально полученных результатов показало, что увеличение ширины запрещённой зоны на 0,5 эВ напрямую связано с различной природой неидеальности, которая присутствует в кремниевой структуре. Более того, широкий разброс в характеристиках аморфного кремния (0,2 эВ) доказывает, что разнообразие дефектных уровней, то есть видов неидеальности, может позволить варьировать параметрами энергетических зон полупроводниковых структур.

3. Постоянные, отвечающие за поглощение при непрямых разрешённых переходах для монокристаллического, микрокристаллического и аморфного кремния, имеют значения $4200\text{--}7700 \text{ эВ}^2\cdot\text{см}^{-1}$, $4500\text{--}6000 \text{ эВ}^2\cdot\text{см}^{-1}$ и $(1\text{--}1,5)\cdot 10^5 \text{ эВ}^2 \text{ см}^{-1}$ соответственно при ширинах запрещённых зон в 1,12 эВ, 1,15–1,16 эВ, 1,65–1,66 эВ.

4. Коэффициент поглощения некристаллическими полупроводниками представлен в виде поглощения квазикристаллической частью и неидеальностями атомной решётки материала. Коэффициент поглощения неидеальностями вещества показан в виде суммы дефектных составляющих, которые прямо пропорциональны количественному параметру b_j и содержат соответствующее энергетическое положение ξ_j в знаменателе.

5. Спектр поглощения полученных аморфных плёнок кремния в пределах $1600\text{--}3900 \text{ см}^{-1}$ согласно предложенной зависимости коэффициента поглощения неидеальной частью кристалла был описан суммарным влиянием дефектов, основные из которых – вакансии с энергией $\xi_j = 0,63 \text{ эВ}$ и частотой встречаемости

$b_j = 3,8 \cdot 10^{-6}$, межузельные атомы ($\zeta_j = 0,65$ эВ, $b_j = 7,7 \cdot 10^{-6}$) и дивакансии ($\zeta_j = 0,66$ эВ, $b_j = 1,5 \cdot 10^{-6}$).

Нанокристаллический кремний и фуллеренсодержащие материалы, имеют несовершенство периодической структуры, определяющееся границами разделов между частицами, в результате этого воздействия давления и температуры показывают ощутимый разброс электрических параметров.

6. Исследованные порошковые материалы на основе кремния и ФСМ, полученные при температуре 8000–12000 °С в среде аргона характеризуются удельными сопротивлениями 0,022–12,2 Ом·см для нанокремния, 0,012–0,015 Ом·см для ФСМ, 0,017–0,019 Ом·см в случае $\text{pwSi}+\text{FCM}$ и 0,021–0,023 Ом·см – $\text{pw2Si}+\text{FCM}$. Фуллеренсодержащий материал, полученный методом низкотемпературного крекинга, имеет удельное сопротивление 3–10 Ом·см.

7. Энергии активации проводимости для pwSi составляют 0,02–0,22 эВ (увеличиваются с увеличением давления вследствие уменьшения неидеальности структуры), для ФСМ – 0,01–0,05 эВ, для смеси $\text{pwSi}+\text{FCM}$ – 0,02–0,31 эВ, $\text{pw2Si}+\text{FCM}$ – 0,04–0,09 эВ. У ФСМ, полученного при низкой температуре они лежат на уровне 0,016–0,15 эВ.

8. ВАХ нанокристаллического кремния представляют собой прямые линии, зависящие от степени давления на порошок. При повышении давления до 29 МПа происходит увеличение силы тока в 1,5–2 раза. Данный эффект подтверждает высокую пористость и неидеальность материала. ВАХ ФСМ, полученного при низких температурах, также меняют свой вид под действием давления на порошок, при этом удельное сопротивление может изменяться более чем в 3 раза. При увеличении давления до 2 МПа удельное сопротивление падает, до 4 МПа – растёт, при большем – падает.

Таким образом, меняя разные технологии получения и материалы неидеальных структур, можно варьировать сопротивлением рабочих слоёв и энергией активации проводимости, а неидеальность определяется количеством и видом наноразмерных объектов в структуре материала.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ НЕИДЕАЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ НА ПРОФИЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСИ И ВАХ БАРЬЕРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ

Неидеальность атомной структуры материалов влияет и на базовые свойства изготовленных на их основе приборов. Неоднородности в веществе значительно увеличивают поглощение, меняют характер проводимости и т.д. Как было показано в предыдущих главах, различного рода дефекты создают как нейтральные, так и заряженные центры. Поэтому влияние неидеальности на характеристики электронных приборов весьма неоднозначно и требует отдельного внимания.

4.1 Особенности получения барьерных структур на основе монокристаллического кремния методом диффузии

Пожалуй, одним из основных методов построения потенциального барьера полупроводниковых приборов остаётся р-п переход, в особенности для фотовольтаики. При этом диффузионные методы достаточно точно позволяют встраивать статический заряд в базу прибора. Технологии легирования отработаны достаточно хорошо. Но для получения наиболее качественных и недорогих промышленных образцов необходимо детальное понимание множества особенностей построения потенциального барьера.

В связи с этим в работе рассматривается процесс формирования р-п перехода фотоэлектрического преобразователя и влияние неидеальности кристаллической решётки на профиль донорной примеси. Специфика построения полупроводниковых фотоэлектрических преобразователей диктует условия получения р-п перехода на глубине, составляющей 0,2–0,4 мкм (приповерхностный или мелкозалегающий барьер). Точность девиации при выстраивании прибора определяется единицами–сотнями нанометров [158]. Кроме того, для наилучшего

токособирания сгенерированных носителей заряда необходимо наличие градиента изменения концентрации примеси в области объёмного заряда.

В целом процесс диффузии достаточно сложен и включает множество параметров, которые необходимо учесть для получения требуемого профиля распределения примеси и уменьшения расхода энергии, в особенности если это термодиффузия. Например, для снижения финансовых затрат температуру, при которой производится легирование, не поднимают выше 900 °С. Оптимальной является температура в пределах 700–850 °С [159]. Однако это увеличивает время диффузии [106, 160]. Кроме того, важным вопросом является нужное выстраивание атомов легирующего вещества, которое описывается различными моделями.

4.1.1 Особенности построения реальных промышленных кремниевых барьерных структур

Для изучения влияния неидеальности кристаллической структуры промышленных приборов за базовую технологию был взят технологический процесс формирования фотоэлектрических элементов фирмы «Квазар», г. Киев, полученных методом низкотемпературной диффузии. Данный выбор обусловлен тем, что при фиксированной технологической цепочке серийно выпускаемых солнечных батарей имелось отличие в КПД фотогенерирующих структур. В зависимости от исходного сырья, точности настройки оборудования, химической чистоты реагентов, КПД ФЭП лежал в диапазоне 15,5–18%, а в пределах одной партии – $\pm 1\%$.

На наш взгляд, столь немалый разброс КПД готовых приборов говорит о том, что работа фотопреобразующих структур зависит от неидеальности конструкции их функциональных частей. В связи с этим было уделено внимание конструктивным особенностям построения фотогальванического преобразователя, который условно был разбит на две основные части: контактную и функциональную (рисунок 4.1). У фронтального контакта полупроводниковая

часть – слой кремния с текстурированной поверхностью, легированного фосфором, толщина которой составляет около 0,3–0,45 мкм. С другой стороны находится p^+ -кремний, допированный бором и / или алюминием, толщиной 3–6 мкм. Толщина базы – менее 200 мкм, большая часть которой – полупроводник p -типа, легированный бором, меньшая – p^+ . При допировании фосфором брались кремниевые пластины типа КДБ-1 с ориентацией (100), по форме представлявшие квазиквадрат 125x125 мм (\varnothing 165), объёмное удельное сопротивление составляло $r_v = 1–3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Фронтальный контакт – серебряная сетка, тыльный – подложка из алюминия толщиной 50 нм.

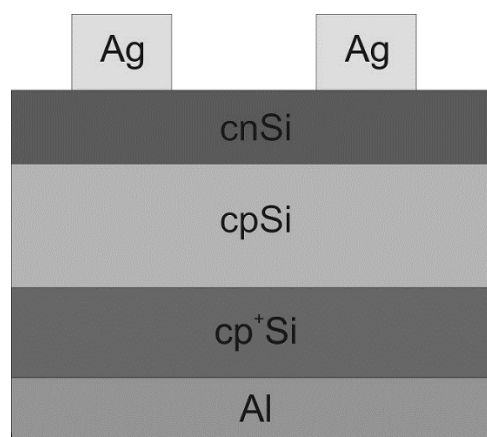


Рисунок 4.1 – Структура изучаемого элемента в разрезе. Толщины слоёв показаны не в масштабе

Модельное представление зонной диаграммы ФЭП, выстроенного по вышеописанной технологии, и профили диффундирующих при получении подобной структуры химических элементов (серебра, фосфора, алюминия) представлены на рисунке 4.2. Вследствие значительной концентрации бора / алюминия в p^+ -Si происходит нарушение идеальности кристаллической решётки, в связи с этим на рисунке такой кремний изображён как β -Si<B, Al>.

В исследуемых образцах в качестве базового слоя выступал кремний, легированный бором (c -Si). Источником фосфора служило фосфоросиликатное стекло (ФСС), представляющее собой смесь оксидов фосфора и кремния и синтезируемое в течение 15–30 минут. После легирования происходило снятие

ФСС толщиной около 50 нм и промывка пластин. Для исключения закоротки применялось плазменное травление через торцы пластин.

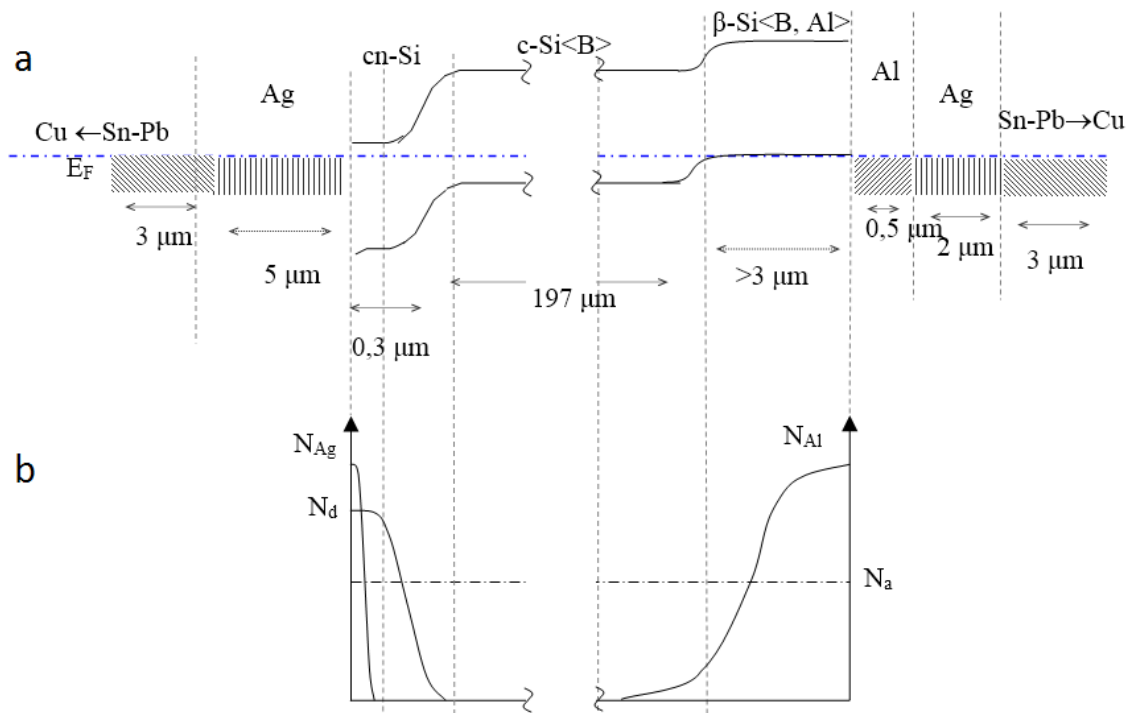


Рисунок 4.2 – Полная зонная диаграмма фотоэлемента

Фронтальные контакты получались методом трафаретной печати с использованием паст на основе серебра или алюминия. Толщина образующегося слоя серебра составляет менее 5 мкм. Для получения хорошей адгезии применялось вжигание Ag в Si. Для процесса диффузии серебра выполнялись следующие условия: чёткое определение (с целью недопущения закоротки p-n перехода) и «резкость» профиля (для получения малых токов обратной ветви ВАХ фотоэлемента). Процесс диффузии происходил при температуре 500 °С в течение 10 минут. Тыльный контакт образовывался нанесением алюминия, p⁺-слой – диффузией алюминия при температуре около 800 °С.

С целью более высокого поглощения оптического излучения фотоэлектрическим преобразователем и для защитной функции применялись антиотражающие покрытия на основе нитрида кремния Si_xN_y, которые получались плазмохимическим методом.

4.1.2 Неидеальность структуры и расчёт профиля диффузии

Для нахождения оптимальных режимов технологического процесса и определения глубины залегания необходимы, с одной стороны, достаточно точные модели (параграф 1.3), а с другой – быстрые вычисления. Учёт таких противоречивых требований привёл к тому, что подсчёты опирались на среднестатистические диффузионные постоянные. Однако, в отличие от простых диффузионных моделей, в работе дополнительно учитывались расчёты напряжённости и потенциала электрического поля.

Подобный численно-аналитический метод выстраивался по алгоритму, который основывается на интегральной зависимости (1.13). На его основе было рассмотрено влияние неидеальности твердотельной структуры на определение профиля распределения концентрации, напряжённости поля, потенциального барьера в ОПЗ. Были проанализированы девиации констант процесса диффузии при допировании фосфором монокристаллического кремния, легированного бором ($c\text{-Si}\langle B\rangle$). Концентрация бора составляла $(5\text{--}6)\cdot 10^{15}$ см⁻³. Расчёты выполнялись с использованием формулы, описывающей диффузию в полубесконечный кристалл из бесконечного источника.

Определение коэффициента диффузии – неоднозначная задача, зависящая от состояния легируемого кристалла и от внешних условий процесса. Видимо, последнее слово при расчёте профиля и нахождения глубины р-п перехода за экспериментальными аппроксимациями, описывающими движение примеси (параграф 1.3).

Первый параметр, с которым пришлось столкнуться при расчёте профиля легирования – это D_0 [161]. Он определяется аппроксимацией температурной зависимости коэффициента диффузии D до бесконечной температуры. Также он может быть определён как коэффициент диффузии при нулевой энергии активации. Естественно, точное выполнение одного из данных условий экспериментальным путём не представляется возможным. Поэтому параметр был

найден графически из зависимости фактического коэффициента диффузии примеси D от обратной температуры, которая определяется формулой, подобной уравнению Аррениуса [162]. Для корреляции полученные данные сравнивались с информацией из справочника для высококачественного монокристаллического кремния.

Следующим рассмотренным параметром являлась энергия активации, влияющая экспоненциально на профиль распределения легирующих атомов. Данный коэффициент напрямую зависит от неидеальности кристаллической решётки, а именно неоднородности структуры легируемого кристалла, концентрации вакансий, примесей и других дефектных включений. Кроме того, распределение различных типов дефектных центров, которые имеются в кристаллах, определяет перемещение примеси [163, 164]. Как результат, различие типов дефектов усложняет формулу нахождения коэффициента диффузии:

$$D = D^x + \sum_{r=1}^m (D^{-r})(n/n_i)^r + \sum_{r=1}^m (D^{+r})(n_i/n)^r, \quad (4.1)$$

здесь обозначены коэффициенты диффузии, связанные с нейтральными (D^x) и заряженными дефектами (D^{-r} и D^{+r}), причём r – целое число, показывающее степень ионизации. n_i – собственная концентрация [102, 165].

При описании процесса диффузии в случае нормальной концентрации фосфора в кремний использовалась экспоненциальная зависимость с константами: $3,85 \text{ см}^2/\text{с}$ – коэффициент диффузии D_0 , $3,66 \text{ эВ}$ – энергия активации E_a , позволяющая промоделировать профиль диффузии с большой точностью:

$$D_i^x = 3,85 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \exp\left(\frac{-3,66 \text{ эВ}}{kT}\right). \quad (4.2)$$

Для высокой концентрации фосфора, что наблюдается в приповерхностной области фотопреобразователя, применялась другая формула:

$$D_i^- = 4,44 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \exp\left(\frac{-4,0 \text{ эВ}}{kT}\right). \quad (4.3)$$

Наличие примесных атомов меняет вид формулы до (4.4):

$$D_i^2 = 44,2 \frac{\text{см}^2}{\text{с}} \exp\left(\frac{-4,37 \text{эВ}}{kT}\right). \quad (4.4)$$

Температурная зависимость D в пределах изменения параметра D_0 от $6 \cdot 10^{-5}$ до $10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ согласно рисунка 4.3 показала, что точность определения коэффициента диффузии представляет собой величину, немного меньшую одного порядка [161].

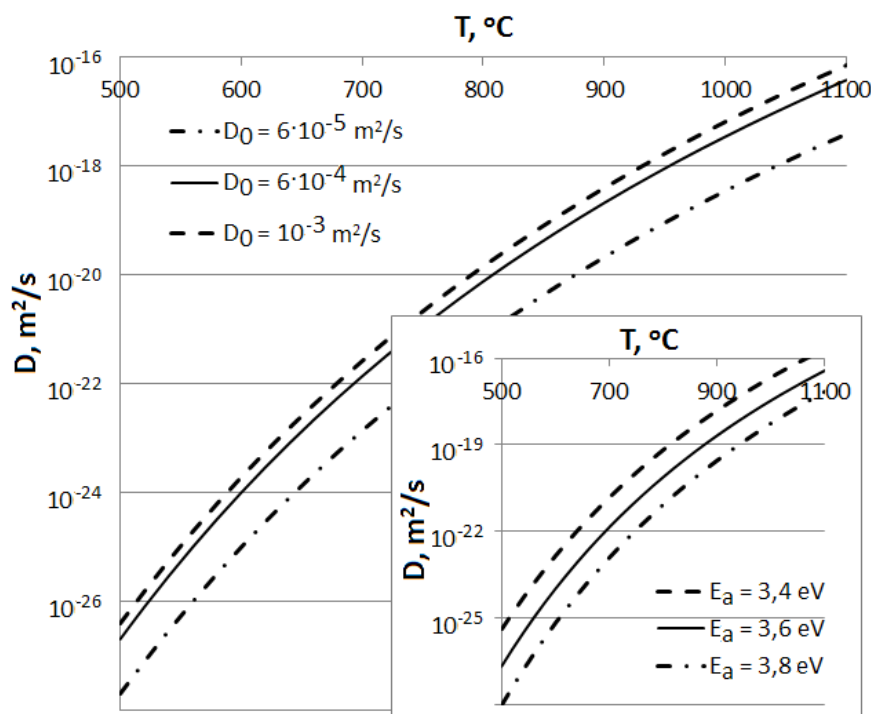


Рисунок 4.3 – Влияние температуры на значение коэффициента диффузии при изменении D_0 и энергии активации (вставка)

Концентрация диффузанта в приповерхностном слое определялась исходя из предельной растворимости фосфора в кремнии (рисунок 4.4). При невысокой температуре диффузии (750–900 °C) была взята предельная растворимость $C_s = 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Учитывая неидеальность монокристаллического кремния, применяемого в производстве фотоэлектрических приборов (параграф 1.4) и девиацию из справочных данных, представлено изменение коэффициента D_0 (рисунок 4.3), влияющее на вид профиля диффузии следующим образом (рисунок 4.4). На рисунке 4.4 D_0 меняется на 50%, температура диффузии фосфора равна 865 °C, а энергия активации – 3,66 эВ. Отклонение профиля на малую величину по оси

абсцисс связано с изменением времени загонки примеси на 10% (среднее значение – 60 минут), на большую – коэффициента диффузии. В результате моделирования наблюдалось изменение глубины залегания барьера d_{pn} на 0,02 мкм в ту или иную сторону. Из этого же рисунка видно, что увеличение времени загонки примеси от 54 до 66 минут способствует росту глубины залегания p-n перехода от 76 до 85 нанометров.

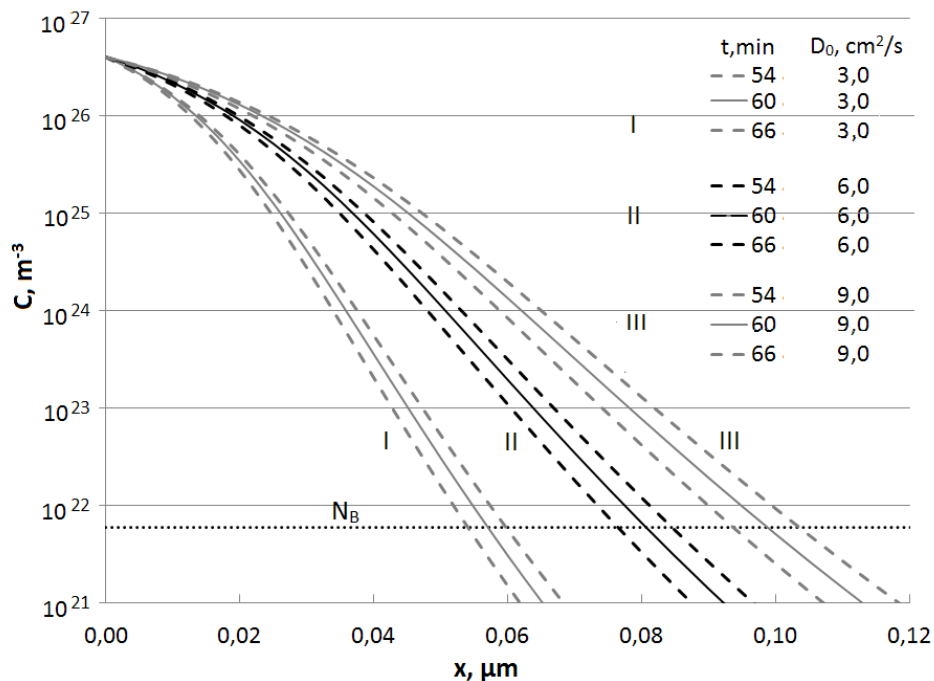


Рисунок 4.4 – Влияние D_0 на глубину залегания p-n перехода

Неточность задания энергии активации в 5% при 10% девиации по времени показала, что положение p-n перехода может быть определено в диапазоне 0,04–0,21 мкм. На графике (рисунок 4.5) большие отклонения соответствуют изменению энергии активации, малые – времени проведения диффузии. В данном случае температура загонки также была взята равной 865 °C, средняя величина времени загонки – 60 мин.

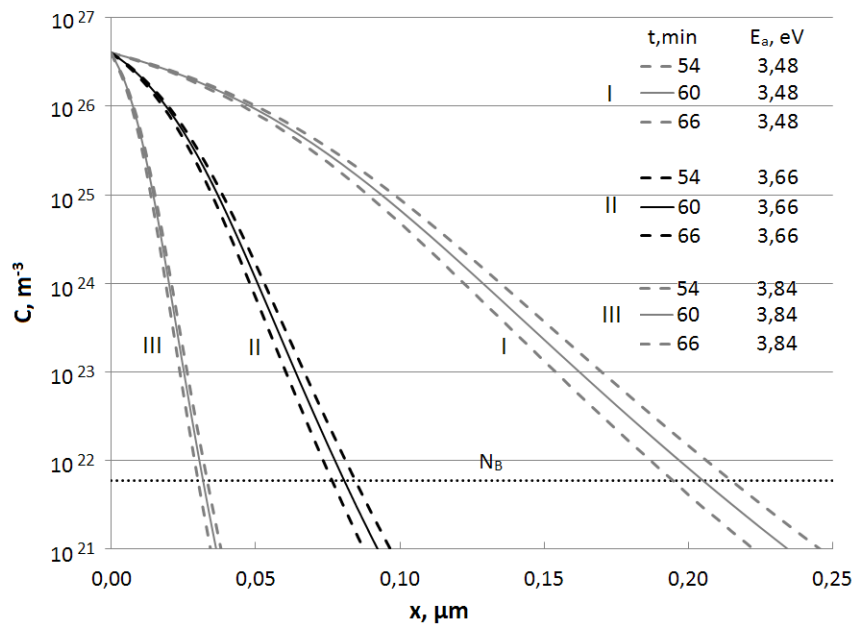


Рисунок 4.5 – Профиль диффузии при изменении энергии активации примеси и времени загонки

Изменение температуры, подобно изменению энергии активации, сильно влияло на результирующий профиль легирования. А именно: при девиации температуры в 5% в ту и иную сторону глубина залегания варьировалась в пределах 0,04–0,16 мкм (рисунок 4.6).

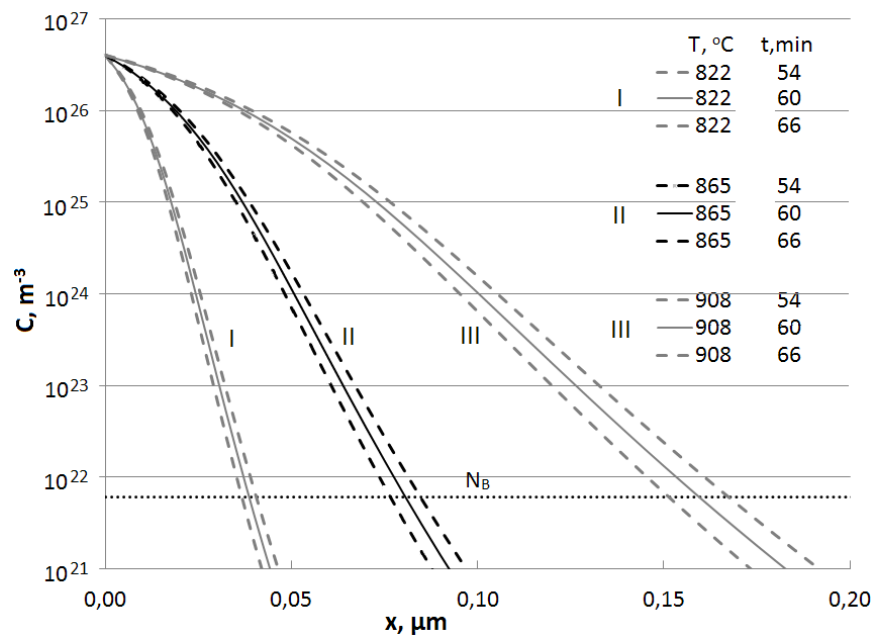


Рисунок 4.6 – Влияние изменения температуры на вид профиля диффузии

Учёт неидеальности структуры, выражаемый в неточности определения энергии активации, дал нелинейное возрастание глубины залегания: при изменении энергии активации от 3,6 до 3,4 эВ (на 5%) происходит увеличение глубины залегания на 200 нм (рисунок 4.7, пунктир), а от 3,6 до 3,8 эВ – уменьшение на 50 нм. К тому же неточность фиксирования температурного режима подобным образом, но в несколько меньшей степени влияет на неточность определения d_{pn} . Изменение этой величины от 820 до 900 °С (рисунок 4.7, сплошная линия) при $E_a = 3,6$ эВ меняло нахождение перехода относительно поверхности от 0,05 до 0,2 мкм [166].

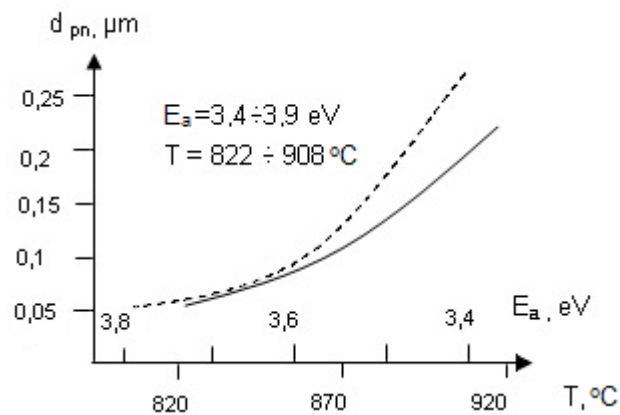


Рисунок 4.7 – Увеличение глубины залегания р-п перехода при увеличении температуры загонки примеси (сплошная кривая) и уменьшении энергии активации (пунктирная кривая)

Неточность определения коэффициентов диффузии и несовпадение их со справочными данными заключается в том, что большинство технологических операций легирования кремния производится при температурах, больших чем 1000 °С. При этом объёмная концентрация вакансий для диффузии примесного атома увеличивается с 10^7 – 10^8 см⁻³ до 10^{15} – 10^{16} см⁻³ [106, 167], поэтому для более быстрого легирования в микроэлектронике используется высокотемпературный метод диффузии. Именно поэтому возникает некоторое рассогласование экспериментальных и теоретических результатов для процессов диффузии при температурах, меньших 900 °С, что и объяснено действием внутреннего

электрического поля. При диффузионном процессе наряду с перемещением атомов примеси имеется диффузия носителей n_i . За счёт действия электрического поля происходит препятствие разделению заряда и удержание носителей около ионов. Возникновение электрического поля внутри полупроводника может удвоить диффузионный коэффициент [158].

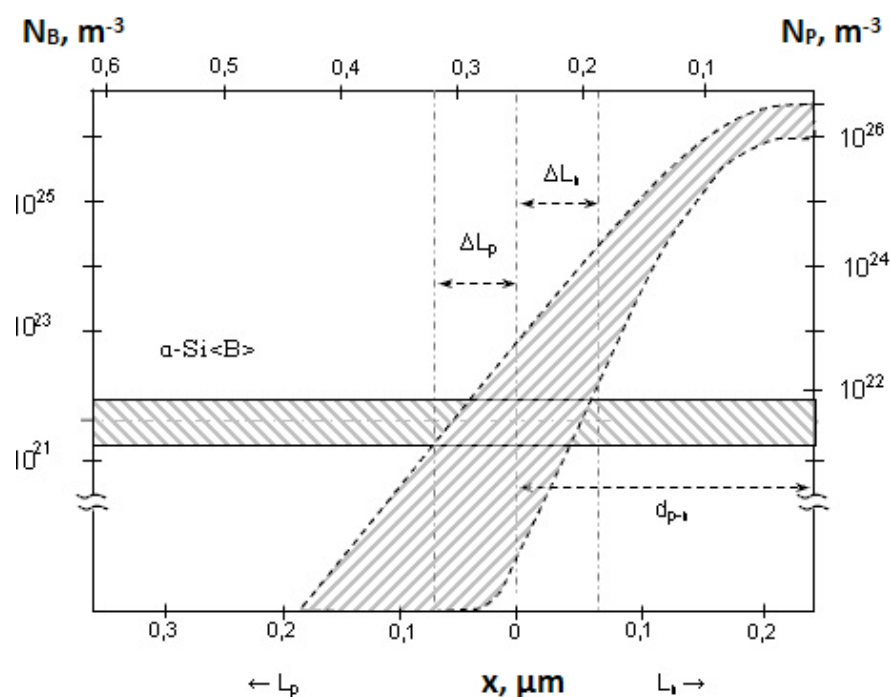


Рисунок 4.8 – Схематическое изображение неточности определения начальной концентрации атомов легирующего вещества и, как следствие, нахождения глубины залегания p-n перехода

Также в работе в качестве параметра, влияющего на точность определения профиля и глубины залегания потенциальной структуры, была рассмотрена концентрация диффузанта в приповерхностном слое C_s (рисунок 4.8) [166]. Данная величина зависит от состояния поверхности кристалла и возможности легирующих атомов диффундировать в приповерхностный слой. В нашем случае в применимости к фотоэлектрическому элементу была рассмотрена практически предельная растворимость примеси, которая при девиации на уровне 90% дала точность определения залегания барьера в 15 нанометров (рисунок 4.9).

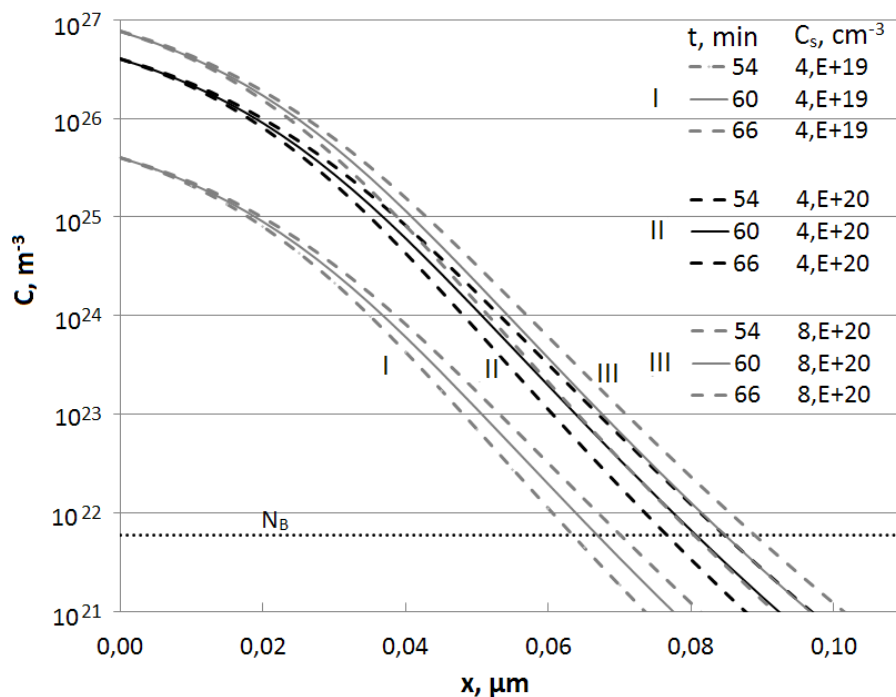


Рисунок 4.9 – Изменение глубины залегания перехода вследствие изменения начальной концентрации фосфора

Учёт распределения концентрации диффузанта в зависимости от изменения предельных концентраций и от расстояния показал плавное увеличение глубины залегания перехода (рисунок 4.10).

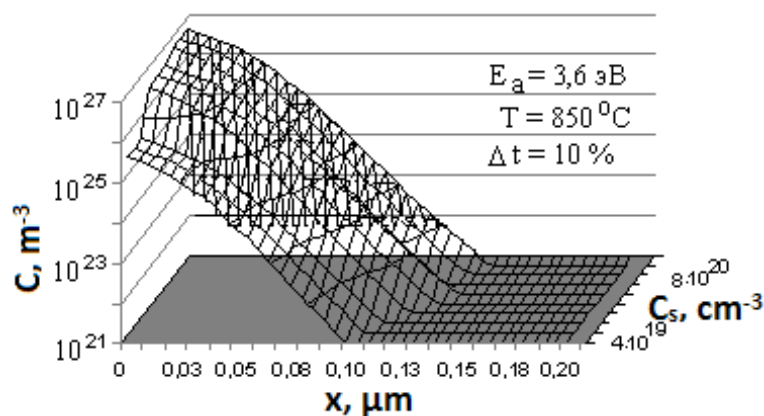


Рисунок 4.10 – Профили легирования фосфором в зависимости от его концентрации в приповерхностном слое и времени загонки

Следовательно, в результате модельных представлений, основанных на экспериментальных исследованиях, был сделан вывод о том, что изменение

концентрации атомов фосфора в приповерхностном слое C_s незначительно влияет на глубину залегания р-п перехода относительно других параметров [161]. При её изменении более чем на порядок [168] глубина залегания менялась не более чем на 20%, то есть на десятки нанометров (рисунок 4.11, сплошная линия) [166], тогда как изменение D_0 с 1 до 19 $\text{см}^2/\text{с}$ даёт увеличение залегания р-п перехода с 0,04 до 0,2 мкм (рисунок 4.11, пунктирная линия), т.е. изменение практически на порядок [166]. В данном случае энергия активация также была выбрана на уровне 3,6 эВ.

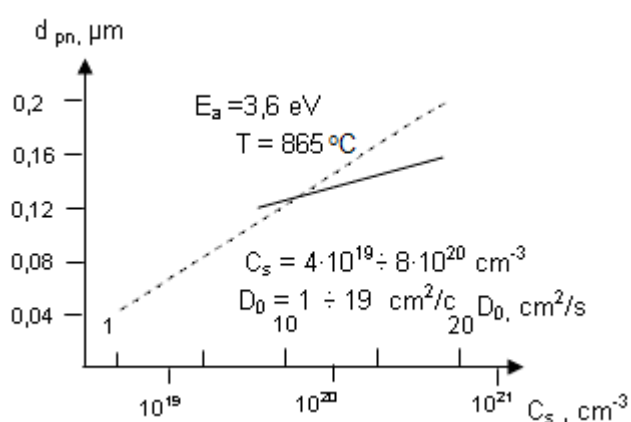


Рисунок 4.11 – Зависимости глубины залегания границы п- и р-областей от концентрации фосфора около поверхности (сплошная линия) и от коэффициента диффузии при бесконечной температуре

4.2 Построение зонной диаграммы

После расчёта распределения атомов фосфора в кремнии, легированном бором, была построена зонная диаграмма ФЭП (рисунок 4.12). Расчётная толщина ОПЗ, которая определялась по формуле для линейного распределения примеси, составила 0,38 мкм. Р-п переход залегает на глубине 0,22 мкм (глубина определялась исходя из условия электронейтральности). Сначала на основе профиля концентрации было рассчитано распределение пространственной плотности заряда ρ . После подсчёта нескомпенсированного заряда были получены

зависимости напряжённости и потенциала по следующим формулам (было произведено разделение на p- и n-области):

$$\varepsilon = \int_{-d_n}^{d_p} \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \rho dx = \int_{-d_n}^0 \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \rho_n dx + \int_0^{d_p} \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \rho_p dx = \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} Q = \frac{1}{\varepsilon_r \varepsilon_0} (Q_n^+ + Q_p^-), \quad (4.5)$$

где ε_r – диэлектрическая проницаемость среды, ε_0 – электрическая постоянная, Q – поверхностная плотность заряда, d_p и d_n – координаты начала и конца ОПЗ относительно глубины залегания p-n перехода

и

$$\phi = - \int_{-d_n}^{d_p} \varepsilon dx = - \left(\int_{-d_n}^0 \varepsilon_n dx + \int_0^{d_p} \varepsilon_p dx \right) \quad (4.6)$$

соответственно.

В результате была построена зонная диаграмма для фотоэлектрического преобразователя, а именно его n-слоя и p-базы (рисунок 4.12) [169, 170]. Зона проводимости и валентная зона обозначены сплошными линиями. ОПЗ расположена на координатах по глубине 0,17–0,55 мкм. Ширина запрещённой зоны – 1,11 эВ.

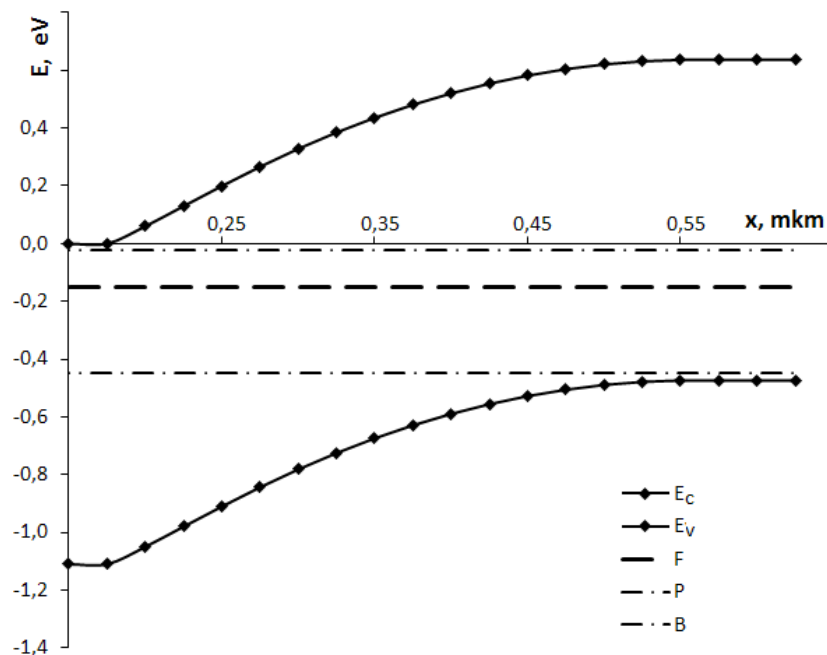


Рисунок 4.12 – Рассчитанная зонная диаграмма для барьера между n- и p-областями для ФЭП

На графике представлены энергетические уровни примесей – фосфора и бора. В модель можно включить уровень Ферми, положение которого определяет концентрация доноров N_d и акцепторов N_a [160, 167]:

$$F = E_c + kT \ln \frac{\chi N_d - \zeta N_a}{N_c}. \quad (4.7)$$

Кроме этого, в формуле присутствует температура исследуемой части прибора T и параметры ионизации примесных центров χ и ζ , значения которых брались от 0,5 до 1. Константы ионизации показывают степень активности примесей того или иного типа. Если принять во внимание полную активность доноров и акцепторов, то $\chi = \zeta = 1$. Плотность состояний N_c у дна зоны проводимости рассчитывалась как:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.8)$$

и составила $2,2 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ [169].

4.3 Диодные коэффициенты неидеальности промышленных барьерных кремниевых структур

В качестве следующего этапа были рассмотрены диодные коэффициенты неидеальности на примере ВАХ p-n переходов фотопреобразующих структур. Для этого, во-первых, сравнивались экспериментально полученные и теоретические зависимости, а во-вторых – проводился анализ коэффициентов неидеальности при разных напряжениях.

В качестве исследуемых ФЭП были взяты структуры ПАО «Квазар» и для удобства затем промаркированы [171]. Интересным образом ведут себя характеристики образцов, обозначенных как Kv 1.1, 1.5, 1.6, – уже при малых прямых напряжениях (0,1 В) наблюдается значительный ток (около 1 мА) по сравнению с зависимостями для образцов Kv 1.3 и 1.4 (около 0,1–0,2 мА) (рисунок 4.13). Теоретические зависимости, соответствующие формулам (1.28), (1.29) и (1.35), достаточно неплохо согласуются со всеми экспериментальными характеристиками,

особенно при напряжениях более 0,2 В. При малых напряжениях (до 0,1 В) теоретически полученные токи находятся на уровне, меньшем 0,1 мА.

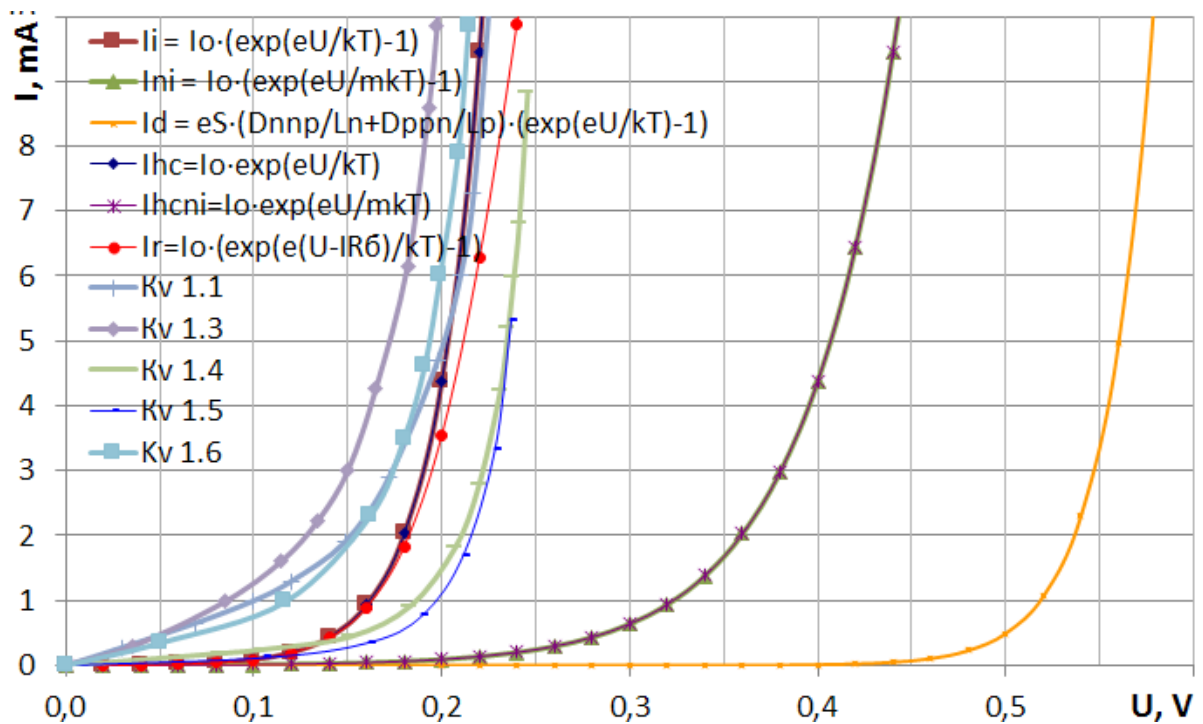


Рисунок 4.13 – Теоретические зависимости силы тока от напряжения в сравнении с экспериментальными (Кв 1.1, 1.3–1.6) для образцов ФЭП одинаковой площади при средних токах

При больших токах наблюдается меньший разброс характеристик для всех образцов (рисунок 4.14). Кроме того, интересным фактом является постепенное приближение характеристик для разных образцов друг к другу с повышением напряжения: при 0,5 В отношение максимальной силы тока (Кв 1.3) к минимальной (Кв 1.4) составляет 2,4, а при 0,6 В (для характеристик тех же образцов) – менее 1,4. Характеристика Кв 1.1 возрастает медленнее, чем у Кв 1.5 и пересекает её при напряжении 0,51 В. Что касается теоретических зависимостей, наиболее подходящих под экспериментальные, то они описываются формулами (1.30), (1.31), (1.34).

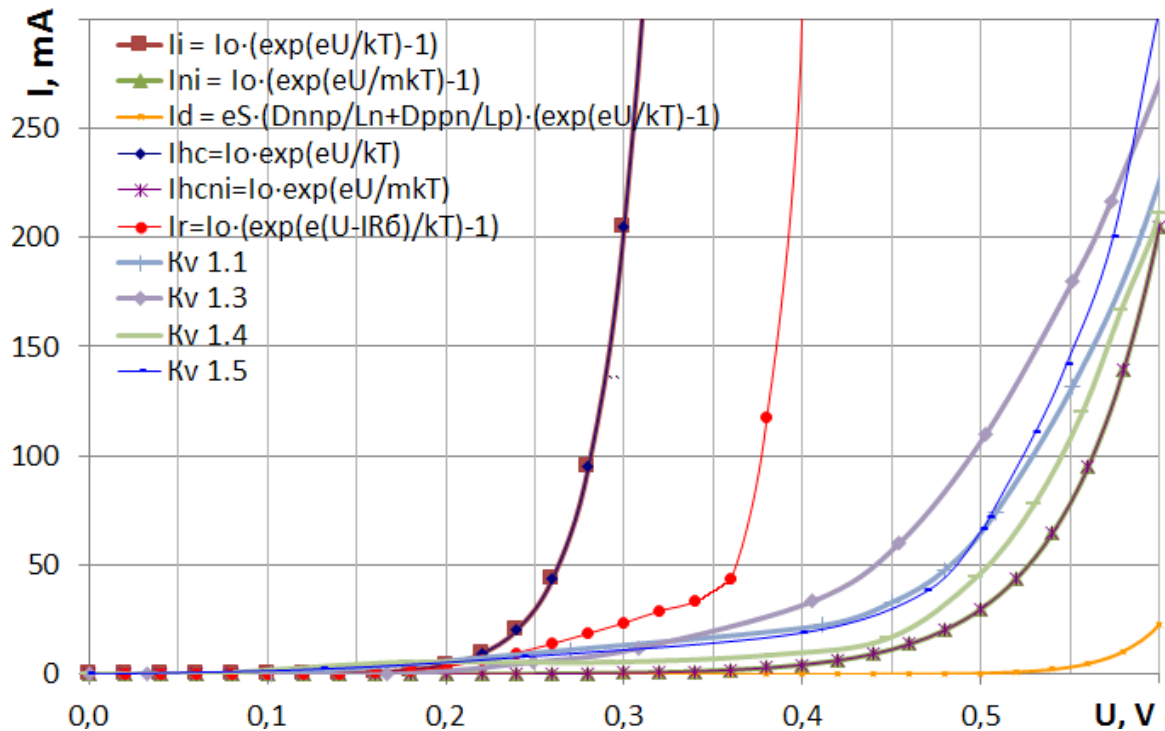


Рисунок 4.14 – Теоретические зависимости силы тока от напряжения в сравнении с экспериментальными (Kv 1.1, 1.3–1.5) для образцов ФЭП одинаковой площади при больших токах

Так как выражение для определения силы тока через напряжение является экспоненциальной функцией (не считая единицу), то для нахождения коэффициентов неидеальности её необходимо было прологарифмировать (рисунок 4.15). Для определения данных величин была взята ВАХ фотоэлектрического преобразователя размером 125 x 125 мм, произведённого фирмой «Квазар» (рисунок 4.15, вставка). Прямая линия на вставке – асимптота для определения контактной разности потенциалов. Полученная аппроксимацией прямой линией экспериментальной характеристики на больших токах контактная разность потенциалов составила 0,6 В.

Прологарифмированная ВАХ была аппроксимирована ломаной линией, следовательно, результирующая сила тока складывается из нескольких составляющих:

$$I_{\Sigma} = \sum_i I_i . \quad (4.9)$$

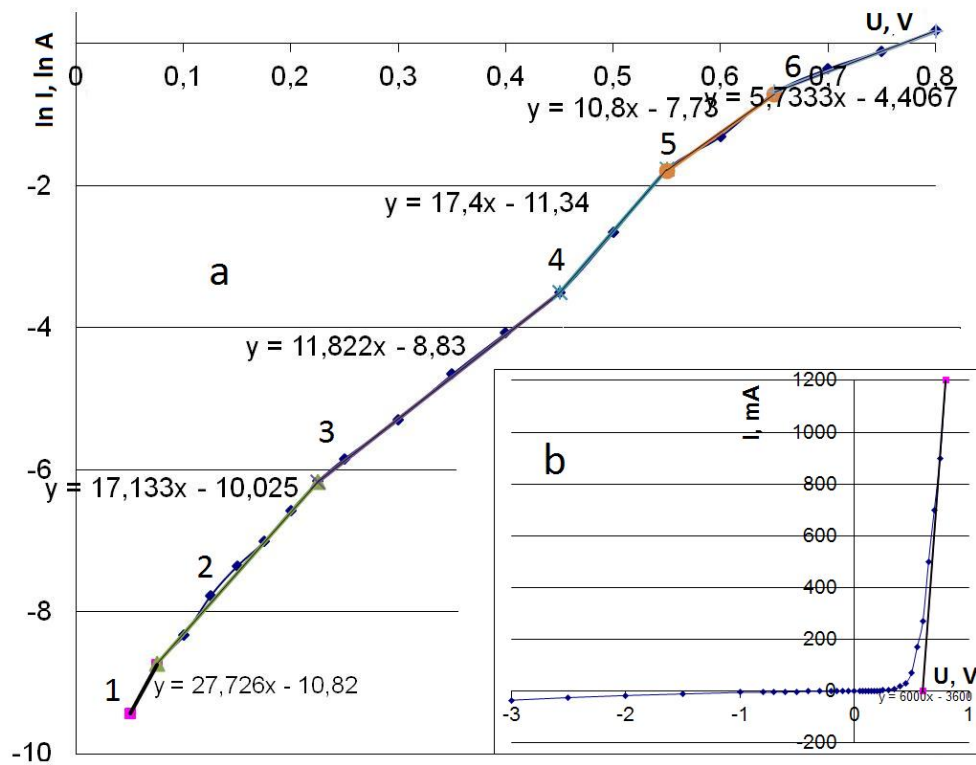


Рисунок 4.15 – Прологарифмированная ВАХ ФЭП фирмы «Кварзар», а и его ВАХ в координатах $U-I$, b

На графике наблюдается 6 участков с неодинаковыми диодными коэффициентами, а, следовательно, и различными характерами проводимости (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Участки ВАХ с вычисленными обратными токами насыщения и диодными коэффициентами

№ участка	I_0 , mA	m
1	0,0244	1,395
2	0,0441	2,258
3	0,1463	3,273
4	0,0119	2,223
5	0,4394	3,582
6	12,1552	6,751

Согласно теории (параграф 1.5) прологарифмированная рабочая характеристика была аппроксимирована участками ломаной с соответствующими коэффициентами неидеальности [172]. Первый из них (до 0,075 В) – участок малых токов (канальной проводимости). Коэффициенты неидеальности в данном случае определяются уровнями вакансий (V) и дивакансий (V-V) в запрещённой зоне при энергиях от $E_c-0,27$ эВ до $E_c-0,5$ эВ. Второй диапазон (0,075–0,225 В) показывает генерационно-рекомбинационный механизм токопереноса. При 0,225–0,45 В преобладающими являются диффузионные токи. Участок 4 (0,45–0,55 В) соответствует перегибу прямой ветви ВАХ ФЭП, в котором максимальный вклад вносят токи инжекции. Уровень высокой инжекции наблюдается при 0,55–0,65 В. Шестой участок – участок омической проводимости. Полученное из ВАХ сопротивление базы оказалось равным 0,2 Ом. Разные участки обладают неодинаковыми диодными коэффициентами m и обратными токами насыщения I_0 (таблица 4.1).

4.4 Выводы по главе 4

1. Рассмотрено, что неидеальность атомной решётки даже кристаллических твёрдых тел, в которые проводится диффузия, влияет на профиль распределения легирующей примеси, при этом коэффициент диффузии определяется различными D_0 и E_a .

2. Необходимо брать во внимание влияние нескольких диффузионных параметров на профиль легирования базового кристалла кремния р-типа донорной примесью. Наибольшим образом отражается на глубине залегания р-п перехода энергия активации и температура проведения диффузии. Уменьшение E_a от 3,84 до 3,48 эВ приводит к увеличению глубины залегания на 170 нм, увеличение T с 820 до 910 °С – на 120 нм. В целом неупорядоченность легируемого кристалла, влияющая на диффузионные константы, может изменять глубину залегания приповерхностного барьера с точностью в 50% в ту или иную сторону.

Неидеальность структуры, дающая разброс коэффициентов D_0 и C_s , которые варьируются на большие значения ($3-9 \text{ см}^2/\text{с}$ и $4 \cdot 10^{19}-8 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно), меняют данную величину в 1,7 и 1,2 раза соответственно. Временные неточности в 20% увеличивают глубину залегания в 1,1 раза.

3. Наличие дефектных состояний при неодинаковых условиях процесса диффузии при той или иной концентрации позволяет получать различные виды профиля распределения примеси. Например, с увеличением температуры свыше $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрации вакансий для диффузии увеличивается до $10^{15}-10^{16} \text{ см}^{-3}$.

4. Построенная модель для фотоэлектрического преобразователя с использованием как численных, так и аналитических методов даёт возможность достаточно быстро и удобно рассчитать его зонную диаграмму и может быть применена для других технологических цепочек с иными параметрами диффузии.

5. Сравнением теоретически и экспериментально полученных ВАХ ФЭП показано, что для достижения большей точности описания теоретических характеристик при средних токах ($0-10 \text{ мА}$) прямой ветви в них необходимо ввести дополнительные величины: коэффициент неидеальности, стремящийся к 1 и сопротивление базового слоя в $0,2 \text{ Ом}$. На больших токах ($0-300 \text{ мА}$) наибольшее совпадение наблюдается при значении коэффициента неидеальности, равного 2.

6. Из ВАХ кремниевого ФЭП и дальнейшего её логарифмирования получены диодный коэффициент неидеальности, контактная разность потенциалов. Представлено, что при напряжениях до $0,075 \text{ В}$ в проводимость барьерных структур основной вклад вносят токи, обусловленные неидеальностью решётки, а именно определяемые энергетическими уровнями вакансий (V) и дивакансий ($V-V$) в запрещённой зоне в диапазоне энергий от $E_c-0,27 \text{ эВ}$ до $E_c-0,5 \text{ эВ}$. Регион $0,075-0,225 \text{ В}$ характеризуется генерационно-рекомбинационным механизмом токопереноса, $0,225-0,45 \text{ В}$ – диффузионным. Участок инжекционной проводимости находится на уровне $0,45-0,55 \text{ В}$, а $0,55-0,65 \text{ В}$ – область высокого уровня инжекции. Область омической проводимости начинается с $0,65 \text{ В}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углубление понимания физической природы свойств твердотельных полупроводниковых слоёв, базирующейся на объединении теоретических и экспериментальных исследований диссертационной работы, кратко можно сформулировать следующим образом.

1. Исследован наноструктурированный порошок Si, полученный при 8000–12000 °С в среде инертного газа. Данный материал характеризуется удельным сопротивлением 0,022–12,2 Ом·см и энергиями активации проводимости, лежащими в пределах 0,02–0,22 эВ и возрастающими с увеличением прикладываемого к порошку давления. Наряду с pwSi исследовались фуллеренсодержащие материалы, полученные тем же методом, и их смеси с нанокремнием. Удельные сопротивления ФСМ колебались в диапазоне 0,012–0,015 Ом·см, а их энергии активации – 0,01–0,05 эВ, смесей ФСМ с нанокристаллическим кремнием pwSi+FCM – 0,017–0,019 Ом·см при $E_a=0,02–0,31$ эВ, pw2Si+FCM – 0,021–0,023 Ом·см при энергиях активации 0,04–0,09 эВ.

2. Получен ФСМ методом каталитического крекинга при температуре 450–500 °С в присутствии железо-медно-цинкового катализатора, содержащий 2,7% фуллерена C₆₀. Его удельные сопротивления находились в диапазоне 3–10 Ом·см, а энергии активации проводимости лежали в интервале 0,016–0,15 эВ.

3. Неидеальность кристаллической решётки кремния приводит к увеличению ширины запрещённой зоны (с-Si – 1,12 эВ, mc-Si – 1,15–1,16 эВ, a-Si – 1,65–1,66 эВ). Константы, характеризующие количество переходов, для данных трёх типов кремния соответственно следующие: 4200–7700 эВ⁻²·см⁻¹, 4500–6000 эВ⁻²·см⁻¹ и $(1–1,5) \cdot 10^5$ эВ⁻² см⁻¹.

4. Сложная природа взаимодействия оптического излучения с разупорядоченным полупроводником определена как поглощение квазикристаллической α_{cr} и дефектной α_a частями, в котором поглощение дефектными центрами α_a – сумма коэффициентов поглощения α_{aj} каждого из их

типов. Получена формула, показывающая влияние дефекта j -типа с параметрами b_j и ξ_j на коэффициент поглощения α_a оптического излучения в ИК диапазоне для полупроводниковых структур. Для вакансий, ответственных за поглощение при 2177 см^{-1} , $b_j = 3,8 \cdot 10^{-6}$, $\xi_j = 0,63 \text{ эВ}$; междузельных атомов при 2016 см^{-1} : $b_j = 7,7 \cdot 10^{-6}$, $\xi_j = 0,65 \text{ эВ}$; дивакансий при 1936 см^{-1} : $b_j = 1,5 \cdot 10^{-6}$, $\xi_j = 0,66 \text{ эВ}$.

5. Неидеальность структуры, обуславливающая разброс коэффициента D_0 со значениями $3\text{--}9 \text{ см}^2/\text{с}$, даёт неточность залегания р-п перехода в 1,7 раза ($60\text{--}100 \text{ нм}$). Неоднородность в виде вакансионных и междузельных дефектных состояний влияет на неточность определения энергии активации диффузии E_a в пределах $3,48\text{--}3,84 \text{ эВ}$, что в результате даёт ошибку определения профиля залегания примеси в 170 нм или около 80% относительно большей величины. В общем же неидеальность кристаллической структуры монокристаллического кремния может влиять на неточность определения профиля заряда до 80% и более.

6. Лучшие согласования экспериментальных ВАХ современных ФЭП в режиме средних токов прямой ветви ($0\text{--}10 \text{ мА}$) получаются для экспоненциальной модели с коэффициентом неидеальности, равным 1, и модели с учётом сопротивления базового слоя. На больших токах ($0\text{--}300 \text{ мА}$) для оптимальной корреляции необходимо использовать диффузионную модель с коэффициентом 1 или классическую с параметром 2. Логарифмированием ВАХ выявлено, что этот эффект связан с изменением диодного коэффициента неидеальности от 1,4 до 6,8 в зависимости от напряжения. Участок малых токов при напряжениях до $0,075 \text{ В}$ характеризуется влиянием дефектных уровней, представляющих собой вакансии (V) и дивакансии (V-V) в запрещённой зоне при энергиях от $E_c - 0,27 \text{ эВ}$ до $E_c - 0,5 \text{ эВ}$.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- α -Si – монокристаллический кремний
- β -Si – поликристаллический кремний
- μ c-Si – микрокристаллический кремний
- μ c-Si:H – микрокристаллический гидрогенизированный кремний
- CVD – chemical vapor deposition
- DLTS-спектроскопия – deep-level transient spectroscopy
- ECRCVD – electron cyclotron resonance chemical vapor deposition
- FCM – фуллеренсодержащий материал
- HWCVD – hot-wire chemical vapor deposition
- I – межузельный атом
- LTPECVD – low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition
- MDECR-PECVD – matrix distributed electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition
- PECVD – plasma-enhanced chemical vapor deposition
- RF PECVD – radio frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition
- RMS – reactive magnetron sputtering
- TMW PECVD – time modulated microwave power plasma-enhanced chemical vapor deposition
- V – вакансия в узле атомной решётки
- VHFCVD – very high frequency chemical vapor deposition
- a-Si – аморфный кремний
- a-Si:H – аморфный гидрогенизированный кремний
- c-Si – кристаллический кремний
- c-Si – кристаллический кремний, легированный бором
- c-Si<P> – кристаллический кремний, легированный фосфором
- pm-Si:H – полиморфный гидрогенизированный кремний
- pwSi – порошок нанокристаллический кремний

pwSi+FCM – смесь нанокристаллического кремния и фуллеренсодержащего вещества, полученная обработкой в плазме смеси микрокристаллического кремния и графитового порошка

pw2Si+FCM – смесь нанокристаллического кремния и фуллеренсодержащего вещества, полученная обработкой в плазме смеси нанокристаллического кремния и графитового порошка

АСМ – атомно-силовой микроскоп

ВАХ – вольт-амперная характеристика

ИК – инфракрасный

ОПЗ – область пространственного заряда

ПК – пористый кремний

ПХО – плазмохимическое осаждение

РЭМ – растровый электронный микроскоп

ФСМ – фуллеренсодержащий материал

ФСС – фосфоросиликатное стекло

ФЭП – фотоэлектрический преобразователь

ЭПД – элементарные первичные дефекты

Σ – проводимость

α – коэффициент поглощения оптического излучения

α_a – коэффициент поглощения оптического излучения дефектной частью материала

α_{cr} – коэффициент поглощения оптического излучения квазикристаллической частью материала

ε – напряжённость электрического поля

ε_0 – универсальная электрическая постоянная

ε_l – амплитуда напряжённости электрического поля волны света

ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость среды

ζ – параметр ионизации акцепторов

λ – длина волны оптического излучения

μ_n – подвижность электронов

μ_p – подвижность дырок

ν – частота оптического излучения

ξ_j – положение дефекта j -типа относительно середины ширины запрещённой зоны

ρ – объёмная плотность заряда

σ – удельная проводимость

$\tilde{\nu}$ – обратная длина волны (пространственная частота) оптического излучения

φ – потенциал электрического поля

φ_k – контактная разность потенциалов

χ – параметр ионизации доноров

ω – циклическая частота оптического излучения

C – концентрация легирующего вещества

C_s – предельная (поверхностная) растворимость легирующего материала в легируемом

D – коэффициент диффузии

D_0 – коэффициент диффузии при нулевой энергии активации

D_l – дипольный момент единицы объёма вещества

E_0 – расстояние между зоной проводимости и валентной зоной при $k = 0$ нм⁻¹

E_a – энергия активации

E_c – нижний край зоны проводимости

E_g – ширина запрещённой зоны

E_v – верхний край валентной зоны

F – уровень Ферми

I – сила тока

I_0 – сила обратного тока насыщения

L_n – диффузионная длина пробега электронов

L_p – диффузионная длина пробега дырок

N_a – концентрация акцепторов

N_c – плотность состояний у дна зоны проводимости

N_d – концентрация доноров

P – давление

R – сопротивление

R_z – шероховатость поверхности

S – площадь

T – температура

U – напряжение

b_j – частота повторяемости дефекта j -типа

d_0 – толщина области пространственного заряда

d_{pn} – глубина залегания р-п перехода

e – заряд электрона

h – постоянная Планка

\hbar – постоянная Дирака

k – постоянная Больцмана

m – диодный параметр неидеальности

m_n – масса электрона

n – концентрация электронов

p – концентрация дырок

r – удельное сопротивление

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dai, X. Improving convergence and simulation time of quantum hydrodynamic simulation: Application to extraction of best 10-nm FinFET parameter values / X. Dai, N.K. Jha // *IEEE T. VLSI Syst.* – 2017. – Vol. 25, iss. 1. – P. 319–329.
2. Goli, M. Autonomic coordination of skeleton-based applications over CPU/GPU multi-core architectures / M. Goli, H. González-Vélez // *Int. J. Parallel Prog.* – 2017. – Vol. 45, iss. 2. – P. 203–224.
3. Solar cell efficiency tables (version 50) / M.A. Green, Y. Hishikawa, W. Warta [et al.] // *Progress in Photovoltaics.* – 2017. – Vol. 25. – P. 668–676.
4. Чеботарёв, С.Н. Полупроводниковые наногетероструктуры с промежуточной подзоной / С.Н. Чеботарёв, В.В. Калинин, Л.С. Лунин. – М.: Физико-математическая литература, 2016. – 192 с.
5. A new method of fullerene production: pyrolysis of acetylene in high-frequency thermal plasma / Y. Chen, H. Zhang, Y. Zhu [et al.] // *Materials Science and Engineering: B.* – 2002. – Vol. 95, iss. 1. – P. 29–32.
6. Афанасьев, В.П. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния / В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 168 с.
7. Sattler, K.D. Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds, Volume 1 / K.D. Sattler. – CRC Press, 2016. – 614 pp.
8. Continuous mass production of fullerenes and fullerene nanoparticles by 3-phase AC plasma processing / F. Fabry, T.M. Gruenberger, J.G. Aguilar [et al.] // *NSTI Nanotech 2005 Technical Proceedings.* – Anaheim, CA, USA, 2005. – P. 201–204.
9. Phonon interference and energy transport in nonlinear lattices with resonance defects / Y.A. Kosevich, H. Han, L.G. Potyomina [et al.] // *Springer Series in Materials Science.* – 2015. – Vol. 221. – P. 247–263.
10. Кочубей, И.В. Теоретическое исследование процессов релаксации электронного возбуждения в системе примесных центров в конденсированной

- среде в случае сильного когерентного взаимодействия центров / И.В. Кочубей, Е.Н. Тумаев // *Aspectus*. – 2014. – № 2. – С. 162–170.
11. Bai, X.-D. Unidirectional transport of wave packets through tilted discrete breathers in nonlinear lattices with asymmetric defects / X.-D. Bai, B.A. Malomed, F.-G. Deng // *Phys. Rev. E*. – 2016. – Vol. 94, iss. 3. – Art. no. 032216.
 12. Electronic properties of ordered and disordered linear clusters of atoms and molecules / S.N. Behera, S. Gayen, G.V. Ravi Prasad, S. Bose // *Physica B*. – 2007. – No. 390. – P. 124–133.
 13. Люминесценция солнечных элементов с гетеропереходом a-Si:H/c-Si / Д.М. Жигунов, А.С. Ильин, П.А. Форш [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2017. – Т. 43, вып. 10. – С. 95–101.
 14. Thevaril, J.J. Defect absorption and optical transitions in hydrogenated amorphous silicon / J.J. Thevaril, S.K. O’Leary // *Solid State Commun.* – 2010. – Vol. 150. – P. 1851–1855.
 15. Богатов, Н.М. Распределение заряда в резком несимметричном равновесном n-p переходе / Н.М. Богатов // *Экологический вестник научных центров ЧЭС*. – 2016. – № 3. – С. 12–17.
 16. Study of contact characteristics of metals on ultrathin hydrogenated amorphous silicon layers / M. Liu, J. Yu, J. Bian [et al.] // *Acta Energetica Sinica*. – 2016. – Vol. 37, iss. 11. – P. 2952–2957.
 17. Thermal residual stresses in silicon thin film solar cells under operational cyclic thermal loading: A finite element analysis / A. Namvar, M. Dehghany, S. Sohrabpour, R. Naghdabadi // *Sol. Energy*. – 2016. – Vol. 135. – P. 366–373.
 18. Исследование образования и модификации нанокристаллических включений кремния в плёнках a-Si:H методом просвечивающей электронной микроскопии / В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.З. Казак-Казакевич [и др.] // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, вып. 2. – С. 226–229.

19. Electrical and noise characterization of bottom-gated nanocrystalline silicon thin-film transistors / A.T. Hatzopoulos, N. Arpatzanis, D.H. Tassis [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 114311-1–114311-7.
20. Plasma impedance analysis: a novel approach for investigating a phase transition from a-Si:H to nc-Si:H / D. Chaudhary, M. Sharma, S. Sudhakar, S. Kumar // *Plasma Chem. Plasma P.* – 2017. – Vol. 37, iss. 1. – P. 189–205.
21. Brinza, M. Thin film silicon deposited at 100 °C by VHF PECVD: Optoelectronic properties and incorporation in solar cells / M. Brinza, J.K. Rath, R.E.I. Schropp // *Phys. Status Solidi C.* – 2010. – Vol. 7, iss. 3–4. – P. 1093–1096.
22. Godoi, P. Effect of silane flow rate on microstructure of silicon films deposited by HWCVD / P. Godoi, H.S. Jha, P. Agarwal // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2012. – Vol. 358, iss. 17. – P. 1990–1994.
23. Investigation of electron cyclotron resonance chemical vapor deposition process for a-Si:H deposition, film characterization and in situ plasma diagnostics / L.C. Hu, C.J. Wang, Y.W. Lin [et al.] // *ECS Journal of Solid State Science and Technology.* – 2015. – Vol. 4, iss. 7. – P. 213–219.
24. Kim, W.Y. High quality amorphous silicon films prepared by atmospheric-pressure photo-CVD / W.Y. Kim, M. Konagai, K. Takahashi // *Photovoltaic Specialists Conference.* – Las Vegas, USA, 1988. – Art. no. 3505150.
25. Understanding the amorphous-to-microcrystalline silicon transition in SiF₄/H₂/Ar gas mixtures / J. Dornstetter, B. Bruneau, P. Bulkin [et al.] // *The Journal of Chemical Physics.* – 2014. – Vol. 140, iss. 23. – P. 234706-1–234706-8.
26. The effect of amorphous silicon surface hydrogenation on morphology, wettability and its implication on the adsorption of proteins / L. Filali, Y. Brahmi, J.D. Sib [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2016. – Vol. 384. – P. 107–115.
27. R.F. magnetron sputtering of a-Si / A.R. Mirza, A.I. Rhodes, J. Allison, M.J. Thompson // *Journal de Physique Colloques.* – 1981. – Vol. 42. – P. C4-659–C4-662.

28. Аморфные плёнки кремния и германия для неохлаждаемых микроболометров / Т.А. Енукова, Н.Л. Иванова, Ю.В. Куликов [и др.] // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т 23, вып. 13. – С. 21–26.
29. Нежданов, А.В. Морфология поверхности и электрофизические свойства структурно-неоднородного аморфного кремния / А.В. Нежданов, А.И. Машин, А.В. Ершов // Вестник Нижегородского университета им. В.И. Лобачевского. – 2004. – № 1. – С. 161–166.
30. Nayak, B.K. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films / B.K. Nayak, M.C. Gupta // Applied Physics A. – 2007. – Vol. 89, iss. 3. – P. 663–666.
31. Interface processing of amorphous-crystalline silicon heterojunction prior to the formation of amorphous-to-nanocrystalline transition phase / L. Zhang, W. Liu, W. Guo [et al.] // 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015. – New Orleans, United States, 2015. – Art. no. 7356403.
32. Doping effects in co-deposited mixed phase films of hydrogenated amorphous silicon containing nanocrystalline inclusions / C. Blackwell, X. Pi, U. Kortshagen, J. Kakalios // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2008. – Vol. 1066. – P. 155–160.
33. Structural and electronic properties of dual plasma codeposited mixed-phase amorphous/nanocrystalline thin films / Y. Adjallah, C. Anderson, U. Kortshagen, J. Kakalios // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, iss. 4. – Art. no. 043704.
34. Effect of deposition temperature on polymorphous silicon thin films by PECVD: Role of hydrogen / L. Hamui, B.M. Monroy, K.H. Kim [et al.] // Mat. Sci. Semicon. Proc. – 2016. – Vol. 41. – P. 390–397.
35. Влияние условий получения плёнок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства / М.В. Хенкин, А.В. Емельянов, А.Г. Казанский [и др.] // ФТП. – 2013. – Т 47, вып. 9. – С. 1283–1287.

36. Wronski, C.R. Phase engineering of a-Si:H solar cells for optimized performance / C.R. Wronski, R.W. Collins // *Sol. Energy*. – 2004. – Vol. 77. – P. 877–885.
37. Choi, T.Y. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films / T.Y. Choi, D.J. Hwang, C.P. Grigoropoulos // *Opt. Eng.* – 2003. – Vol. 42. – P. 3383–3388.
38. Исследование корреляционных свойств структуры поверхности плёнок nc-Si/a-Si:H с различной долей кристаллической фазы / А.В. Алпатов, С.П. Вихров, А.Г. Казанский [и др.] // *ФТП*. – 2016. – Т 50, вып. 5. – С. 600–606.
39. Fabrication of a-Si:H/nc-Si multilayer films using layer by layer technique and their properties / V.P. Afanasjev, A.S. Gudovskikh, J.P. Kleider [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2002. – 299–302. – P. 1070–1074.
40. Nano-crystalline silicon-based bottom gate thin-film transistor grown by LTPECVD with hydrogen-free He diluted SiH₄ / C.-H. Cheng, P.-S. Wang, C.-I Wu, G.-R. Lin // *Journal of Display Technology*. – 2013. – Vol. 9, iss. 7. – P. 536–544.
41. A study of optical properties of hydrogenated microcrystalline silicon films prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition technique at different conditions of excited power and pressure / R.I. Badran, F.S. Al-Hazmi, S. Al-Heniti [et al.] // *Vacuum*. – 2009. – Vol. 83. – P. 1023–1030.
42. Amorphous silicon oxide window layers for high-efficiency silicon heterojunction solar cells / M.W.M. van Cleef, J. K. Rath, F.A. Rubinell [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 82 (12). – P. 6089–6095.
43. Effects of seed layer on the performance of microcrystalline silicon germanium solar cells / C. Yu, Z. Jianjun, L. Tianwe [et al.] // *Journal of Semiconductors*. – 2013. – Vol. 34, no. 3. – P. 034008-1–034008-5.
44. Properties of interfaces in amorphous/crystalline silicon heterojunctions / S. Olibet, E. Vallat-Sauvain, L. Fesquet [et al.] // *Phys. Status Solidi A*. – 2010. – Vol. 207, iss. 3. – P. 651–656.

45. Microcrystalline Si thin films by recrystallization of electrophoretic deposited Si nanoparticle films / B. Bills, M. Dubey, B. Yan [et al.] // Materials Research Society Symposium Proceedings. – 2014. – Vol. 1694. – Art. no. 894.
46. Microcrystalline silicon thin films deposited by matrix-distributed electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition using an SiF₄/H₂ chemistry / J. Wang, P. Bulkin, I. Florea [et al.] // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49, iss. 28. – Art. no. 285203.
47. Rapid thermal annealing effect on the microstructural and optical properties of nc-Si embedded in porous anodic alumina / F. Laatar, A. Harizi, M. Ghrib [et al.] // J. Alloy. Compd. – 2017. – Vol. 709. – P. 487–495.
48. Unravelling a simple method for the low temperature synthesis of silicon nanocrystals and monolithic nanocrystalline thin films / K.-H. Kim, E.V. Johnson, A.G. Kazanskii [et al.] // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art. no. 40553.
49. Optical properties of nanocrystalline silicon deposited by PECVD / M.R. Esmaeili-Rad, A. Sazonov, A.G. Kazanskii [et al.] // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2007. – Vol. 18. – P. S405–S409.
50. Певцов, А.Б. Плёнки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда / А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов // Письма в ЖТФ. – 2002. – Т 28, вып. 7. – С. 89–94.
51. Белогорохов, А. Плазменные процессы при получении порошков нанокристаллического кремния различной формы / А. Белогорохов, Ю. Пархоменко, Л. Трусов // Наноиндустрия. – 2009. – № 1. – С. 14–19.
52. Получение слоёв нанокристаллического кремния плазмохимическим осаждением из газовой фазы тетрафторида кремния / П.Г. Сенников, С.В. Голубев, В.И. Шашкин [и др.] // ФТП. – 2009. – Т. 43, вып. 7. – С. 1002–1006.

53. Preparation of B-doped nc-Si:H ultrathin film deposited by HWCVD under low temperature / Y.-K. Guo, Y.-R. Zhou, Z.-Y. Chen [et al.] // *Journal of Synthetic Crystals*. – 2016. – Vol. 45, iss. 8. – P. 2003–2010.
54. Pandey, V. Low temperature aluminum induced crystallization of HWCVD deposited a-Si:H / V. Pandey, R.O. Dusane // *Proceedings of the International Conference on "Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies"*. – Chennai, India, 2013. – P. 357–359.
55. Wong, T. Low temperature growth and structural characterization of nanocrystalline silicon films / T. Wong, C. Yu, S. J. Wu // *J. Cryst. Growth*. – 2002. – Vol. 243. – P. 419–426.
56. Исследование режимов плазмохимического осаждения плёнок нано- и поликристаллического кремния / Р.В. Величко, Е.Ю. Гусев, В.А. Гамалеев [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 11, ч. 5. – С. 1176–1179.
57. Anisotropic crystallite size analysis of textured nanocrystalline silicon thin films probed by X-ray diffraction / M. Morales, Y. Leconte, R. Rizk, D. Chateigner // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 450. – P. 216–221.
58. Фотолюминесценция кремниевых нанокристаллов под действием электрического поля / Е.Н. Вандышев, А.М. Гишинский, Т.С. Шамирзаев, К.С. Журавлёв // *ФТП*. – 2005. – Т 39, вып. 11. – С. 1365–1369.
59. Анизотропия оптических, электрических и фотоэлектрических свойств модифицированных фемтосекундным лазерным облучением плёнок аморфного гидрогенизированного кремния / Д.В. Амасев, М.В. Хенкин, R. Drevinskas [и др.] // *ЖТФ*. – 2017. – Т. 87, вып. 6. – С. 909–913.
60. Модификация свойств пористого кремния при адсорбции молекул йода / А.С. Воронцов, Л.А. Осминкина, А.Е. Ткаченко [и др.] // *ФТП*. – 2007. – Т. 41, вып. 8. – С. 972–976.
61. Динамическая электропроводность анизотропно наноструктурированного кремния / П.А. Форш, М.Н. Мартышов, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // *ФТП*. – 2006. – Т. 40, вып. 4. – С. 476–481.

62. Взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда в мезопористом кремнии / Л.А. Осминкина, Е.В. Курепина, А.В. Павликов [и др.] // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 5. – С. 603–609.
63. Особенности электрического транспорта в анизотропно наноструктурированном кремнии / П.А. Форш, Л.А. Осминкина, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 5. – С. 626–629.
64. Влияние типа и степени легирования на морфологию por-Si , полученного гальваническим травлением / О.В. Пятилова, С.А. Гаврилов, Ю.И. Шиляева [и др.] // ФТП. – 2017. – Т. 51, вып. 2. – С. 182–186.
65. Влияние динамического режима адсорбции на импеданс композитных структур с пористым кремнием / А.Ю. Карлаш, Г.В. Кузнецов, С.В. Литвиненко [и др.] // ФТП. – 2010. – Т. 44, вып. 10. – С. 1387–1393.
66. Влияние условий формирования и хранения наночастиц кремния, полученных методом лазерно-индуцированного пиролиза моносилана, на природу и свойства дефектов в них / А.А. Миннеханов, Е.А. Константинова, В.И. Пустовой, П.К. Кашкаров // Письма в ЖТФ. – 2017. – Т. 43, вып. 9. – С. 27–34.
67. Грибов, Б.Г., Зиновьев К.В., Калашник О.Н. [и др.]. Способ получения кремния высокой чистоты // Патент РФ № 2497753. 2013.
68. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния / М.Д. Ефремов, С.А. Аржанникова, В.А. Володин [и др.] // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2007. – Т. 2, вып. 2. – С. 51–60.
69. Асланов, Л.А., Захаров, В.Н., Захаров, М.А., Яценко, А.В. Способ получения стабилизированных кластеров кремния // Патент РФ № 2415079. 2011.
70. Lieber, C.M. Preparation of fullerenes and fullerene based materials / C.M. Lieber, C. Chen // Solid State Phys. – 1994. – Vol. 48. – P. 109–148.
71. Muñoz, J. Solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry using a fullerene sorbent for the determination of inorganic mercury(II), methylmercury(I)

- and ethylmercury(I) in surface waters at sub-ng/ml levels / J. Muñoz, M. Gallego, M. Valcárcel // *J. Chromatogr. A.* – 2004. – Vol. 1055, iss. 1–2. – P. 185–190.
72. Alekseeva, O.V. Sorption of heavy metal ions by fullerene and polystyrene/fullerene film composition / O.V. Alekseeva, N.A. Bagrovskaya, A.V. Noskov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2015. – Vol. 52, iss. 3. – P. 443–447.
73. Елецкий, А.В. Фуллерены и структуры углерода / А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов // *УФН.* – 1995. – № 165. – С. 977–1009.
74. Grevnov, L.M. Fullerenes and their derivatives: Structures, formation in powder materials / L.M. Grevnov // *Metallurg.* – 2004. – Iss. 7. – P. 57–61.
75. Chilingarov, N.S. Unstable isomer of C₉₀ fullerene isolated as chloro derivatives, C₉₀(1)Cl_{10/12} // N.S. Chilingarov, S.I. Troyanov // *Chemistry – An Asian Journal.* – 2016. – Vol. 11, iss. 13. – P. 1896–1899.
76. Large fullerenes in mass spectra / P.W. Dunk, H. Niwa, H. Shinohara [et al.] // *Mol. Phys.* – 2015. – Vol. 113, iss. 15–16. – P. 2359–2361.
77. Production of fullerenes by microwave synthesis / R. Hetzel, T. Manning, D. Lovingood [et al.] // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* – 2012. – Vol. 20, iss. 2. – P. 99–108.
78. Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors. An Introduction Including Nanophysics and Applications* / M. Grundmann. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2010.
79. Sapoval, B. *Physics of Semiconductors* / B. Sapoval, C. Hermann. – New York: Springer-Verlag, 1995. – 318 pp.
80. Hull, R. *Properties of Crystalline Silicon* / R. Hull. – London: The Institution of Electrical Engineering. – 1999. – 1019 pp.
81. Курова, И.А. Изменение кинетики термической релаксации фотоиндуцированной при T = 425 К метастабильной темновой проводимости плёнок a-Si:H слабой подсветкой на начальном этапе релаксации / И.А. Курова, Н.Н. Ормонт // *ФТП.* – 2017. – Т. 51, вып. 4. – С. 440–442.

82. Impurities, Defects and Diffusion in Semiconductors: Bulk and Layered Structures. Symposium held November 27 – December 1, 1989, Boston, Massachusetts, USA / Ed. by D. Wolford, J. Bernholc, E.E. Haller. – Pittsburgh: Materials Research Society. – 1990. – 1057 pp.
83. Лукьяница, В.В. Определение энергетических уровней элементарных первичных дефектов в кремнии / В.В. Лукьяница // ФТП. – 1999. – Т. 33, вып. 8. – С. 921–923.
84. Лукьяница, В.В. Уровни вакансий и межузельных атомов в запрещённой зоне кремния / В.В. Лукьяница // ФТП. – 2003. – Т. 37, вып. 4. – С. 422–431.
85. Комаров, Б.А. DLTS – спектроскопия водородосодержащих дефектов в облученном n-кремнии / Б.А. Комаров // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2001. – №. 2. – С. 43–47.
86. Пагава, Т.А. Энергия миграции вакансий в кристаллах кремния р-типа / Т.А. Пагава, З.В. Башелейшвили // ФТП. – 2003 – Т. 37, вып. 9. – С. 1058–1061.
87. Долголенко, А.П. Электронные уровни конфигураций дивакансий в кремнии / А.П. Долголенко // ВАНТ. – 2012 – № 5 (81). – С. 13–20.
88. Tang, C.L. Fundamentals of Quantum Mechanics for Solid State Electronics, Optics / C.L. Tang. – CUP, 2005. – 208 pp.
89. Королёв, Ф.А. Теоретическая оптика / Ф.А. Королёв. – М.: Высшая школа, 1966. – 555 с.
90. Моделирование полупроводниковых приборов и технологических процессов. Последние достижения. Пер. с англ. / Под ред. Д. Миллера. – М: Радио и связь, 1989.
91. Miller, L.S. Electronic Materials: From Silicon to Organics / L.S. Miller, J.B. Mullin. – New York: Springer Science & Business Media, 1991. – 542 pp.
92. Deambi, S. From Sunlight to Electricity: A Practical Handbook on Solar Photovoltaic Applications. – New Delhi: TERI, 2015. – 172 pp.

93. Saga, T. Advances in crystalline silicon solar cell technology for industrial mass production / T. Saga // *NPG Asia Materials*. – 2010. – Vol. 2, no. 3. – P. 96–102.
94. Шве́ц, Е.Я. Зависимость коэффициента распределения примеси при кристаллизации кремния от степени легирования / Е.Я. Шве́ц, Ю.В. Головкин // *Электроника и связь. Тематический выпуск «Проблемы электроники»*. – 2008. – ч. 1. – С. 14–16.
95. Multiscale modeling of doping processes in advanced semiconductor devices / N. Zographos, C. Zechner, I. Martin-Bragado [et al.] // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2017. – Vol. 62. – P. 49–61.
96. El-Kareh, B. Introduction to VLSI Silicon Devices: Physics, Technology and Characterization / B. El-Kareh, R.J. Bombard. – New York: Springer Science & Business Media, 2012. – 570 pp.
97. Bose, G. IC Fabrication Technology / G. Bose. – New Delhi: McGraw-Hill Education, 2013. – 353 pp.
98. Диффузия легирующих примесей из полимерных диффузантов и применение этого метода в технологии полупроводниковых приборов / Е.Г. Гук, А.В. Каманин, Н.М. Шмидт [и др.] // *ФТП*. – 1999. – Т. 33, вып. 3. – С. 257–269.
99. Бушуев, В.А. Рентгенодифрактометрическая диагностика лазерной диффузии алюминия в кремний / В.А. Бушуев, А.П. Петраков // *ЖТФ*. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 92–96.
100. Mondal, S. Deep diffusion of phosphorus in silicon using microsecond-pulsed laser doping / S. Mondal, C.S. Solanki // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* – 2017. – Vol. 59. – P. 10–17.
101. Алиев, М.А. Диффузионные свойства пластически деформированных кристаллов кремния / М.А. Алиев, Х.О. Алиева, В.В. Селезнев // *ФТТ*. – 1999. – Т. 41, вып. 6. – С. 1028–1029.
102. Технология СБИС. Кн.1. Пер. с англ. / К. Пирс, А. Адамс, Л. Кац, Д. Цай. Под ред С. Зи. – М.: Мир, 1986.

103. Бубенников, А.Н. Моделирование интегральных микротехнологий, приборов и схем: Учеб. пособие для спец. «Физика и технология материалов и компонентов электронной техники» / А.Н. Бубенников. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
104. Александров, О.В. Моделирование диффузии алюминия в кремнии в инертной и окислительной средах / О.В. Александров, А.А. Криворучко, Н.А. Соболев // ФТП. – 2006 – Т. 40, вып. 4. – С. 385–390.
105. Александров, О.В. Моделирование концентрационной зависимости диффузии бора в кремнии / О.В. Александров // ФТП. – 2003. – Т. 38, вып. 3. – С. 270–273.
106. Александров, О.В. Модель высоко- и низкотемпературной диффузии фосфора в кремнии по дуальному парному механизму / О.В. Александров // ФТП. – 2001. – Т. 35, вып. 11. – С. 1289–1297.
107. Wehr, G. Development and comparison of n^+pn^+ and n^+pp^+ solar cells in multicrystalline silicon / G. Wehr, I. Zanesco, A. Moehlecke // Mat. Res. – 2013. – Vol.16, no. 6 – С. 1411–1417.
108. Simultaneous diffusion of screen printed boron and phosphorus paste for bifacial silicon solar cells / G. Bueno, I. Freire, K. Varner [et al.] // Proc. 20th EU-PVSEC. – Barcelona, Spain. – 2005. – Pp. 1458–1461.
109. Dopant-induced stress in microfabricated silicon devices / P. Sievilä, J. Mäkinen, M. Tilli, I. Tittonen // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – Art. no. 043512.
110. Фаренбрух, А. Солнечные элементы. Теория и эксперимент. Пер. с английского / А. Фаренбрух, Р. Бьюб. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 280 с.
111. Зи, С. Физика полупроводниковых приборов. Кн. 1. Пер. с английского. – М.: Мир, 1984. – 456 с.
112. Speciality of Poisson equation solution and calculation of barrier profile of the interface to non-crystalline semiconductor / S.P. Vikhrov, N.V. Vishnyakov, V.G. Mishustin, A.A. Popov // J. Optoelectron. Adv. M. – 2003. – Vol. 5, no 5. – P. 1249–1254.

113. Godse, A.P. *Semiconductor Devices & Circuits* / A.P. Godse, U.A. Bakshi. – Pune: Technical Publications, 2008. – 832 pp.
114. Shockley, W. *Electrons and Holes in Semiconductors* / W. Shockley. – New York: D. van Nostrand Company, 1959.
115. Solanki, C.S. *Solar Photovoltaics: Fundamentals, Technologies and Applications* / C.S. Solanki. – Delhi: PHI Learning Pvt. Ltd., 2015. – 540 pp.
116. Пасынков, В.В. *Полупроводниковые приборы* / В.В. Пасынков, Л.К. Чиркин. – СПб.: Лань, 2001. – 479 с.
117. Brennan, K. *The Physics of Semiconductors: With Applications to Optoelectronic Devices* / K. Brennan. – Cambridge: CUP, 2003. – 762 pp.
118. Супрун, Ж.М. Оптимизация параметров кремниевых монокристаллических фотопреобразователей: дисс. канд. тех. наук: 05.27.01: защищена 2005.
119. Mazinov, A. Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in the tails of the forbidden band of amorphous materials / A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov // *Opt. Appl.* – 2014. – Vol. 44, № 2. – P. 327–335.
120. Лыс, В.Ф., Тарасов, В.В., Скворцова, И.Н., Бесогонов, В.В. Способ и установка для лазерной обработки поверхности ситалла // Патент РФ № 2463267.
121. Бесогонов, В.В. Уменьшение шероховатости поверхности ситалловой подложки до наноразмерных значений / В.В. Бесогонов, И.Н. Скворцова // *Изв. вузов. Приборостроение.* – 2009. – Т. 52, № 9. – С. 73–76.
122. Наноструктурированные полупроводники, полученные порошковым методом / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, В.М. Воскресенский [и др.] // *Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Физико-математические науки"*. – 2014. – Т. 27 (66), № 2. – С. 107–114.
123. Наноструктурные полупроводники на основе порошковой технологии / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, В.М. Воскресенский, А.В. Куропаткин // 24-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2014)». *Материалы конференции.* – Севастополь. – 2014. – С. 740–741.

124. Стороженко, П.А. Нанопорошки – технология сегодняшнего дня / П.А. Стороженко // Российские нанотехнологии. – 2009. [и др.] Т. 4, № 1–2. – С. 10–15.
125. Кремнийуглеродные структуры для современной микро- и наноэлектроники / А.С. Мазин, А.И. Шевченко, В.М. Воскресенский [и др.] // 25-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии (КрыМиКо'2015)». Материалы конференции. – Севастополь. – 2015. – С. 689–690.
126. Работягов К.В., Тихонов А.И. Способ переработки резиносодержащих отходов // Патент Украины № 57640. 2011.
127. Исследование структуры и физико-химических свойств пористых углеродных материалов, полученных низкотемпературным крекингом / К.В. Работягов, Е.В. Сай, Е.М. Максимова, И.А. Наухацкий, Н.И. Карпенко, А.И. Шевченко, А.С. Мазин // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Биология, химия". – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 125–131.
128. Фуллеренсодержащий материал, полученный низкотемпературным крекингом из резиносодержащих отходов / А.И. Шевченко, К.В. Работягов, Е.М. Максимова [и др.] // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. – 2017. – Т. 22, вып. 2. – С. 459–463.
129. Crystallography Open Database [Электронный ресурс] // URL: <http://www.crystallography.net> (дата обращения: 15.08.2017).
130. Шевченко, А.И. Анализ стехиометрии структуры посредством спектроскопии / А.И. Шевченко, В.А. Бахов // Материалы 7-й Международной молодёжной научно-технической конференции «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций «РТ–2011». – Севастополь. – 2011. – С. 308.
131. Подавалова, О.П. Спектроскопия атомов и молекул. Лабораторный практикум / О.П. Подавалова, Н.Э. Лямкина. – Красноярск, 2007. – 153 с.

132. Chopra, K.L. *Thin Film Solar Cells* / K.L. Chopra, S.R. Das. – New York: Plenum Press, 1983.
133. Ambroziak, A. *Construction and Technology of Photovoltaic Devices* / A. Ambroziak. – Warsaw: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1965.
134. Green, M.A. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K / M.A. Green, M.J. Keevers // *Progress in Photovoltaics: Res. Applications.* – 1995. – Vol. 3. – P. 189–192.
135. Green, M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients / M.A. Green // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2008. – Vol. 92 (11). – P. 1305–1310.
136. Hamakawa, Y. *Thin-Film Solar Cells. Next Generation Photovoltaics and Its Applications* / Y. Hamakawa. – Verlag, Berlin, Heidelberg: Springer, 2004.
137. Temperature dependence of the optical absorption coefficient of microcrystalline silicon / A. Poruba, J. Springer, L. Mullerova [et al.] // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2004. – Vol. 338–340. – P. 222–227.
138. Santberger, R. The absorption factor of crystalline silicon PV cells: A numerical and experimental study / R. Santberger, R.J.C. van Zolingen // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2008. – Vol. 92 (4). – P. 432–444.
139. Limiting efficiency of silicon solar cells / T. Tiedje, E. Yablonovitch, G.D. Cody, B.G. Brooks // *IEEE T. Electron Dev.* – 1984. – Vol. 31 (5). – P. 711–716.
140. Topic, M. Contemporary inorganic thin film photovoltaic materials and technologies / M. Topic // *Contemporary Materials. Renew. Energy Sour.* – 2011. – Vol. 2 (2). – P. 94–102.
141. Temperature dependence of the radiative recombination coefficient of intrinsic crystalline silicon / T. Trupke, M.A. Green, P. Würfel [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94 (8). – P. 4930–4937.
142. Mazinov, A. The offset of the quantum interband transitions in non-crystalline semiconductors / A. Mazinov, A. Shevchenko // *Opt. Quant. Electron.* – 2015. – Vol. 47, no. 7. – P. 1659–1669.

143. Olibet, S. Properties of interfaces in amorphous / crystalline silicon heterojunctions: thesis: defended 2009.
144. Панкратов, И.С. Исследование прямых оптических переходов в монокристаллах кремния по спектрам пропускания / И.С. Панкратов, Р.П. Сейсян, А.А. Шорохов // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, вып. 13. – С. 1–7.
145. Shah, A. Thin-Film Silicon Solar Cells / A. Shah. – EPFL Press, 2010. – 430 pp.
146. Особенности фотоэлектрических и оптических свойств плёнок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных плазмохимическим осаждением из смеси моносилана с водородом / А.Г. Казанский, Е.И. Теруков, П.А. Форш, М.В. Хенкин // ФТП. – 2011. – Т. 45, вып. 4. – С. 518–523.
147. Голикова, О.А. Особенности фотоэлектрических свойств наноструктурированных плёнок гидрированного кремния / О.А. Голикова, М.М. Казанин // ФТП. – 2001. – Т. 35, вып. 10. – С. 1240–1243.
148. Optical absorption of the hydrogenated evaporated amorphous silicon / R.N. Kre, M.L. Mousse, Y. Tchetché [et al.] // Int. J. Phys. Sci. – 2010. – Vol 5 (6). – P. 675–682.
149. Mazinov, A.S. The influence of defects on the energetic spectrum of noncrystalline semiconductors / A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, E.I. Terukov // JNO. – 2015. – Vol. 9, no. 6. – P. 778–782.
150. Оптические и структурные свойства тонких плёнок, осаждённых из золя наночастиц кремния / С.Г. Дорофеев, Н.Н. Кононов, А.А. Ищенко [и др.] // ФТП. – 2009. – Т. 43, вып. 11. – С. 1460–1467.
151. Павлов, П.В. Физика твёрдого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000. – 494 с.
152. Mazinov, A. The quantization of the absorption spectrum for amorphous semiconductor films / A. Mazinov, A. Shevchenko // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”. – Sumy – Alushta. – 2013. – Vol. 2, № 1, 01NTF13-1, 2 pp.

153. Модификация модели Кронига-Пенни для описания отклонений от атомной периодичности / А.И. Шевченко, В.Б. Орленсон, А.С. Мазинов, В.А. Лукьяненко // Учёные записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Серия "Биология, химия". – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 132–139.
154. Мазинов, А.С. Описание дефектности аморфных полупроводников / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко // 6-я Украинская научная конференция по физике полупроводников. Материалы конференции. – Черновцы. – 2013. – С. 118–119.
155. Mazinov, A. Examination of absorption spectra of amorphous silicon in the infrared range / A. Mazinov, A. Shevchenko // Proceedings of the International Conference “Nanomaterials: Applications and Properties”. – Sumy – Lviv. – 2014. – Vol. 3, № 2, 02NEA02, 2 pp.
156. Токовые характеристики нанокристаллического порошкового кремния, полученного методом высокотемпературного плазмохимического синтеза / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, Н.И. Карпенко, В.С. Гурченко // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2017. – №1. – С. 59–64.
157. Шевченко, А.И. Измерение электропроводности наноструктурированных порошковых материалов / А.И. Шевченко, В.С. Гурченко, Н.Э. Арутинов // Материалы 11-й Международной молодёжной научно-технической конференции «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций «РТ-2015». – Севастополь. – 2015. – С. 201.
158. Мазинов, А.С. Девиация диффузионных констант и её влияние на профиль мелкозалегающего р-п перехода / А.С. Мазинов, Л.Д. Писаренко, А.И. Шевченко // Техническая электродинамика: тем. вып. «Силовая электроника и энергоэффективность». – 2012. – Ч. 1. – С. 204–208.
159. Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation / Ed. by T. Markvart, L. Castafier. – Elsevier, 2005. – 556 pp.

160. Баранский, И. Полупроводниковая электроника. Свойства материалов. Справочник / И. Баранский, В. Клочков, И. Потыкевич. – Киев: Наукова думка, 1975. – 704 с.
161. Шевченко, А.И. Влияние неидеальности кристаллической структуры и условий диффузии на формирование мелкозалегающего р-п перехода / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, Н.Э. Арутинов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2017. – №1. – С. 74–82.
162. Tilley, R.J.D. Understanding Solids: The Science of Materials / R.J.D. Tilley. – Chichester: John Wiley & Sons, 2013. – 576 pp.
163. Theoretical and experimental investigations of the current-voltage characteristics of modern solar panels / V. Bahov, V. Volodin, A. Shevchenko, N. Ushachov // Collections of Scientific Papers of the Conference “Geographical and Geocological Researches of Ukraine and Adjacent territories”. Vol.1 – Simferopol. – 2013: “Dip”. – P. 463–466.
164. Матаре, Г. Электроника дефектов в полупроводнике / Г. Матаре. – М.: Мир, 1974. – 462 с.
165. Горнушкина, Е.Д. Диффузия примеси в полупроводнике в двух состояниях, различающихся коэффициентами диффузии и степенью ионизации примесных атомов / Е.Д. Горнушкина, Р.Ш. Малкович // ФТП. – 2005 – Т. 39, № 6. – С. 647–654.
166. Мазинов, А.С. Асимметричность плотности распределения объёмного нескомпенсированного заряда на границе металлургического р-п перехода / А.С. Мазинов, А.И. Шевченко, М.А. Быков // Журнал нано- и электронной физики. – 2012. – Т. 4, № 3, 03026. – 4 с.
167. Березин, А.С. Технология и конструирование интегральных микросхем / А.С. Березин, О.Р. Мочалкина. – М.: Радио и связь, 1992. – 320 с.
168. Палатник Л.С. Материаловедение в микроэлектронике / Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. – М: Энергия, 1977.

169. Mazinov, A.S. Analysis of model approaches for description of a near-surface p-n junction / A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko // *Telecomm. Radio Eng.* – 2013. – Vol. 72, iss. 17. – P. 1601–1611.
170. Свид. 2017614699 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Компьютерная программа для расчёта и построения зонной диаграммы полупроводникового диода на основе немонокристаллического материала с линейным распределением легирующих примесей / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, С.А. Зуев, Д.А. Полетаев; заявитель и правообладатель КФУ им. В.И. Вернадского (RU). – № 2017610108; заявл. 10.01.2017; опубл. 26.04.2017, Реестр программ для ЭВМ.
171. Шевченко, А.И. Численно-аналитический подход и рабочие характеристики фронтальных p-n переходов / А.И. Шевченко, А.С. Мазинов, Л.Д. Писаренко // *Энергосбережение. Энергетика. Энергоаудит.* – 2013. – Специальный выпуск. Т. 1, № 8 (114). – С. 182–186.
172. Шевченко, А.И. Анализ структурной особенности оптоэлектронных приборов на основе кремния / А.И. Шевченко, В.А. Бахов // *Материалы 8-й Международной молодёжной научно-технической конференции «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций «РТ-2012».* – Севастополь. – 2012. – С. 429.