ВЗАИМОСВЯЗЬ ОПТИЧЕСКИХ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК И ДИОДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ BaSi_2 И $\text{Si}(111)$

^{1,2}ГАЛКИН Н. Г., ¹ГОРОШКО Д. Л., ²ДУБОВ В. Л., ²ФОМИН Д. В., ¹ГАЛКИН К. Н.,
¹ЧУСОВИТИН Е. А., ¹ЧУСОВИТИНА С. В.

¹ Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН,
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

² Амурский государственный университет, 675027, Благовещенск, Игнатьевское шоссе, 21

АННОТАЦИЯ. Сравнение оптических свойств поликристаллических пленок BaSi_2 , выращенных на кремнии методом твердофазной эпитаксии, с фотоэлектрическими свойствами меза-диодов и фоторезисторов на их основе показало, что формируется изотипный гетеропереход $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$ с двойным запирающим слоем и низким барьером Шоттки, квазилинейной вольт-амперной характеристикой и заметным вкладом дефектных состояний в фотоответ при 80 К. Построены зонные диаграммы гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n/Si-n}$ с барьером Шоттки $\text{Al/BaSi}_2\text{-n}$ при нулевом, прямом и обратном смещениях. Проведен анализ спектров фотоответа меза-диодов на их основе, что позволило объяснить особенности в спектрах фотоответа при энергиях 1,0 – 2,0 эВ, включая область среднего ИК-диапазона (0,7 – 1,0 эВ) на основе зарядки и фотогенерации примесных состояний при температуре 80 К. Вклад пленки BaSi_2 в фотоответ наблюдается в ограниченной области энергий фотонов 1,1 – 1,3 эВ, что связано с особенностями разделения фотогенерированных носителей на барьере Шоттки Al/BaSi_2 и вкладом проводящей подложки.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дисилицид бария, пленки, кремний, оптические свойства, гетероструктура, диоды, фоторезисторы, фотоэлектрический выход, зонная диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

Солнечная энергетика является одним из основных методов для повышения эффективности энергопотребления. Известно, что кремний является основным материалом при создании солнечных батарей [1] и больших систем на их основе для промышленных предприятий, автономных городских и сельских поселений, а также для частных домашних хозяйств. Это связано с высоким развитием планарной кремниевой технологии и достаточно высокой внешней квантовой эффективности (от 16 до 29 %) [2]. Дальнейшее ее повышение связано с поиском новых полупроводниковых материалов с более высокой шириной запрещенной зоны, чем у кремния (1,12 эВ), поскольку оптимальным материалом для солнечных батарей являются полупроводники с шириной запрещенной зоны около 1,4 эВ [3]. Наиболее перспективными являются широкозонные (1,3 – 1,4 эВ) полупроводниковые силициды металлов [4], которые могут эпитаксиально расти на кремнии. В этом ряду одним из основных материалов является орторомбический дисилицид бария (BaSi_2), ширина запрещенной зоны которого составляет не менее 1,3 эВ [5 – 7]. Известно, что выращенный методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) дисилицид бария (BaSi_2) имеет ширину запрещенной зоны около 1,3 эВ [5, 6], большую длину диффузии неосновных носителей, большое время их жизни и высокую подвижность носителей при комнатной температуре [8]. Очень перспективно создание прототипов солнечных элементов с достаточно высокой эффективностью (до 9,9 % и более) [9]. Особый интерес представляет разработка метода твердофазной эпитаксии (ТФЭ) пленок BaSi_2 на кремниевых подложках из смеси Ba-Si . В предыдущей работе [10] нами использовался метод высокотемпературного (800 °С) твердофазного (одностадийного и двухстадийного) отжига на подложке $\text{Si}(111)$ для формирования поликристаллических пленок BaSi_2 толщиной 100 нм, для которого была исследована структура и установлены пределы температурной устойчивости под лазерным лучом.

В данной работе исследована и проанализирована взаимосвязь между оптическими свойствами пленок BaSi_2 на подложке $\text{Si}(111)$ и фотоэлектрическими свойствами фотодиодов на их основе, построена энергетическая зонная диаграмма и проанализированы пути повышения эффективности внешней квантовой эффективности гетероструктур BaSi_2/Si .

ЭКСПЕРИМЕНТ

Рост пленок BaSi_2 на кремниевых подложках проводился в сверхвысоковакуумной (СВВ) камере VARIAN PHI-590 с базовым вакуумом $(2 - 10) \cdot 10^{-10}$ Тор, оснащенной двухпролетным оже-анализатором (PHI Model 15-255G), держателем на три образца, кварцевым датчиком толщины, а также источниками кремния (Si) и бария (Ba). Образцы размером $15 \times 5 \text{ мм}^2$ были вырезаны из пластины $\text{Si}(111)$ n-типа проводимости с удельным сопротивлением $5 - 7,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Детали процедуры выращивания и особенности выращенных образцов, калибровка источника и структура были ранее описаны в [10]. При формировании пленок использовался метод молекулярно-лучевой эпитаксии при 600°C и соотношении скоростей осаждения $\text{Ba/Si} = 1,5$. Дисилицид бария выращивался не легированным и соответствующим данным статьи [11]. Сформированный после отжига слой BaSi_2 имел проводимость n-типа. Оптические свойства двух выращенных SPE образцов (№ 1 и № 2) были изучены с помощью отражательной спектроскопии и спектроскопии на пропускание при комнатной температуре в диапазоне энергий фотонов от 0,05 до 1,4 эВ.

Для создания меза-диодов при комнатной температуре осаждали Al контакты к пленкам BaSi_2 и контакты Au-Sb к задней стороне Si p-типа. После осаждения обоих контактных площадок при комнатной температуре проводили их отжиг при температуре 400°C для уменьшения их контактного сопротивления с дисилицидом бария и кремнием, соответственно. Меза-диоды формировались химическим травлением через нанесенные маски. Образцы с меза-диодами встраивались в корпуса микросхем путем приклеивания меза-диода на теплопроводящий клей и термокомпрессии Al проволочек к балочным выводам корпуса микросхемы (рис. 1). Фотоспектральные измерения сформированных приборных структур проводились при комнатной температуре и температуре 80 К на стандартном оборудовании [10].

BC1 – Контакт к подложке, он общий для D5 и D6; R2 – первый контакт резистора; R3 – второй контакт резистора; D5 – лицевой контакт к диоду № 5; D6 – лицевой контакт к диоду № 6. Контакты, на которые нужно подать низкий потенциал отмечены знаком «-», а высокий потенциал отмечен знаком «+»

Рис. 1. Фотография корпуса микросхемы со встроенным образцом № 2, включающим два меза-диода и одно фотосопротивление

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим оптические свойства пленок дисилицида бария, выращенных методом двухстадийного отжига при температурах 600 и 800 °С с различным временем остывания [10] для снижения явления растрескивания. В дальней инфракрасной области спектра пропускания наблюдались пики с положениями минимумов при 108, 119, 146, 280 и 354 см⁻¹, которые хорошо соответствуют объемному тригональному BaSi₂ [12]. Это согласуется с хорошим кристаллическим качеством кристаллитов BaSi₂ по данным РД [11]. Оценка толщин пленок BaSi₂, проведенная по соотношению амплитуд кремниевого и силицидных пиков по данным РД [11], показала, что образец № 2 имеет толщину около 100 нм, а образец № 1 имеет толщину около 67 нм. При регистрации спектров пропускания (Т) в ближней ИК-области обнаружено, что пленки сохраняют прозрачность при энергиях фотонов ниже 0,5 эВ и имеют край поглощения ниже 1,2 эВ (рис. 2, а). В спектрах отражения (R, рис. 2, б) наблюдаются интерференционные особенности (0,6 – 0,7 эВ и 1,05 – 1,1 эВ), связанные с небольшим различием в толщине двух пленок BaSi₂. Они проявляются на фоне отражения от кремния на границе его прозрачности (ступенька около 1,2 эВ на рис. 2, б). Большая шероховатость пленок [10] и невозвратные потери света при регистрации зеркального отражения привели к сильному отклонению от уравнения $R + T = 1$ [13] и невозможности расчетов оптических функций пленок по двухслойной модели [14] в диапазоне энергий фотонов 0,5 – 1,1 эВ и определения фундаментального края поглощения. Однако поглощение света в системе BaSi₂/Si (рис. 2, а) при энергиях фотонов 1,1 – 1,25 эВ несколько выше, чем в Si подложке. Это позволяет качественно судить о фундаментальном крае поглощения в BaSi₂, который составляет около 1,20 – 1,25 эВ, что несколько меньше, чем в эпитаксиальных пленках BaSi₂ [5, 6]. При этом вклад пленок BaSi₂ в спектрах пропускания при энергиях фотонов 0,6 – 0,8 эВ является заметным по отношению к кремниевой подложке (рис. 2, а), поэтому с учетом толщины пленок BaSi₂ коэффициент поглощения в них в этой области изменяется от $1 \cdot 10^3$ до $1 \cdot 10^4$ см⁻¹. Столь высокое несобственное поглощение в пленках BaSi₂ является следствием высокой плотности дефектных уровней на границах нанокристаллов, что должно сказаться на фотоэлектрическом эффекте.

Рис. 2. Спектры пропускания (а) и отражения (б) образцов № 1, № 2 и Si подложки в области энергий фотонов 0,05 – 1,4 эВ

Ниже 0,5 эВ пропускание системы BaSi₂/Si становится сравнимой с пропусканием кремниевой подложки. Следовательно, пленки BaSi₂ в этой области энергий фотонов становятся достаточно прозрачными, и в них отсутствует заметное поглощение на дефектах. Коэффициент отражения от пленки № 2 с большей толщиной несколько превышает в области частичной прозрачности коэффициент отражения для пленки № 1, что свидетельствует о меньшем рассеянии для пленки № 2 и меньшей ее шероховатости и коррелирует с лучшим ее кристаллическим качеством [10]. Образец № 2 обладает также

лучшей адгезией к подложке по сравнению с образцом № 1. Поэтому образец № 2 был выбран для изготовления тестовых диодных и фоторезисторных структур, встроенных в корпус микросхемы (рис. 1). Для проверки выпрямления на фотодиодах и линейных характеристик фотосопротивлений для них были сняты при комнатной температуре вольтамперные характеристики (ВАХ) без освещения и при освещении белым светом, которые представлены на рис. 3. Для фотосопротивления (рис. 3, а) без освещения были получены квазилинейные характеристики при прямом и обратном смещении, что свидетельствует о некотором выпрямлении на контакте Al/BaSi₂. При освещении белым светом они становились практически линейными в диапазоне смещений от -1 В до +1 В. Освещение белым светом приводит к увеличению тока при фиксированном смещении обеих полярностей. Поэтому можно заключить, что в пленке происходит генерация электрон-дырочных пар, которые разделяются электрическим полем слабого барьера Шоттки Al/BaSi₂. ВАХ диода имеет при обратном напряжении ток, выходящий на насыщение при -1 В. Прямой ток диода без освещения (рис. 3, б) демонстрирует нелинейное возрастание при увеличении смещения, что соответствует выпрямляющим свойствам диода. При освещении белым светом обратный ток возрастает по модулю, а прямой ток также возрастает. Это не соответствует стандартному поведению обычного р-п перехода при освещении [1], когда должен формироваться ток короткого замыкания при освещении и нулевом смещении, а без замыкания и при освещении – возникать напряжение холостого хода. Следовательно, сформированные диоды имеют более сложную энергетическую структуру, которую необходимо определить из измерений спектра фотоответа при различных температурах.

Рис. 3. Вольтамперные характеристики фотосопротивления (а) и фотодиода (б) при двух направлениях смещения, снятые в темноте (DRK) и при освещении белым светом (light)

Измерения спектрального фотоответа для диодов и фотосопротивления сначала проводили при 300 К в режимах тока короткого замыкания и возрастания смещения, как прямого (ПС), так и обратного (ОС) для меза-диодов (рис. 4 и 5) и фотосопротивлений (рис. 6). Для сравнения аналогичные измерения проводились на меза-диоде на основе кремниевого стандартного р-п перехода (рис. 4). Спектры фотоответа записывались в двух диапазонах с различными фильтрами, поэтому каждый спектр состоит из двух частей, имеющих одинаковое обозначение. Спектр фотоответа меза-диодов на образце № 2 при $T = 300$ К при прямом (рис. 4, а) и обратном (рис. 4, б) смещениях показал наличие дополнительного пика (около 1,2 эВ) как в режиме тока короткого замыкания (0,0 мА) (рис. 4, а), так и при обратном смещении («+» на BC-1 (Si-n), «-» на D5 (BaSi₂) и при прямом смещении («-» на BC-1 (Si-n), «+» на D5 (BaSi₂)) на диоде (рис. 1). В режиме короткого замыкания и освещения возникает фототок (рис. 4). Наличие в спектре фотоответа двух пиков (1,2 эВ и 1,3 – 2,0 эВ) в этом режиме свидетельствует о генерации фотоэдс как в пленке, так и в кремниевой подложке, что обусловлено генерацией электрон-дырочных пар и их разделением полем гетероперехода. При увеличении прямого тока от долей мА до 10,2 мА на меза-диоде при максимальном смещении в образце № 2 (рис. 4, а) наблюдалось

постепенное увеличение амплитуды пика 1,2 эВ и некоторое увеличение интенсивности широкого пика 1,3 – 2,0 эВ, что соответствует расширению ОПЗ в кремнии и дисилициде бария.

Такое поведение не наблюдалось для кремниевого меза-диода, у которого при прямом смещении уменьшалась ОПЗ и уменьшалась интенсивность фотоответа. В нем также не наблюдался пик при 1,2 эВ, как в режиме холостого хода, так и при обратном смещении. Поэтому пик при 1,2 эВ в меза-диоде образца № 2 является следствием формирования пленки BaSi_2 и образования изотипного n-n гетероперехода, поскольку пленка имеет n-тип проводимости по данным измерений методом горячего зонда [15], также как и кремниевая подложка.

Рис. 4. Спектры фотоответа меза-диода (образец №2) и Si p-n перехода в режиме короткого замыкания (0,0 мА), при прямом (ПС) (а) и обратном (ОС) (б) смещениях, снятые при комнатной температуре (КТ). Значения токов (мА) через диод обозначены в подписях к каждому спектру

При обратном смещении меза диода образца № 2 наблюдалось уменьшение вклада пика 1,2 эВ при обратном токе 0,35 мА (рис. 4, б). Увеличение обратного тока через меза-диод до 0,7 мА привело также к смещению обнаруженного пика в положение 1,15 эВ и уменьшению его интенсивности. При этом несколько увеличилась интенсивность широкого пика 1,3 – 2,0 эВ. Дополнительное увеличение тока через меза-диод до 2,8 мА привело к одновременному росту интенсивности пика 1,15 эВ и широкого пика. Поскольку увеличение широкого пика отвечает за расширение области пространственного заряда (ОПЗ) и разделение носителей, то в изотипном n-n гетеропереходе при обратном смещении и большом токе происходит расширение ОПЗ в кремниевую подложку. Однако при большом прямом токе (10,2 мА) повторно появился пик при 1,15 эВ, и дополнительно увеличилась интенсивность пика при 1,5 – 1,6 эВ. То есть наряду с расширением ОПЗ в кремнии начал повторно расширяться ОПЗ в дисилициде бария. При энергиях фонов ниже 1,05 эВ наблюдается резкий край фотоответа, имеющий не кремниевый характер. Проведенные оценки этого края по данным анализа корня квадратного из величины спектрального фотоответа (рис. 4) дали значения 1,01 – 1,04 эВ при комнатной температуре, что может быть связано с плотностью состояний или даже мини зоной таких состояний ниже дна зоны проводимости в пленке дисилицида бария. Учитывая оценку ширины запрещенной зоны в пленке дисилицида бария по данным оптической спектроскопии (около 1,2 эВ) и зернистую структуру пленки по данным РД [12], можно предположить, что данный пик при 1,2 эВ формируется за счет генерации электрон-дырочных пар в BaSi_2 и их разделении на изотипном гетеробарьере BaSi_2 -n/Si-n.

При уменьшении температуры до 80 К на спектрах фотоответа наблюдались аналогичный пик (1,2 – 1,24 эВ), но с небольшим высокоэнергетическим сдвигом на 0,3 – 0,4 эВ (рис. 5) по сравнению с меза-диодом при комнатной температуре, что

коррелирует с увеличением ширины запрещенной зоны в полупроводнике с уменьшением температуры [16], в нашем случае в BaSi_2 . Это подтверждается оценкой края фотоответа по данным корня квадратного из величины спектрального фотоответа (рис. 5), которые дали значения от 1,11 до 1,15 В. Для кремниевого диода дополнительный пик при 1,2 эВ также отсутствовал при 80 К, несмотря на одинаковую процедуру изготовления металлических контактов к р- и n-слоям кремния. При увеличении прямого смещения меза-диода в образце № 2 наблюдается незначительное увеличение интенсивности пика при 1,24 эВ и широкого пика с максимумом 1,5 – 1,6 эВ, что соответствует расширению ОПЗ при прямом смещении, как и в случае комнатной температуры (рис. 4, а). Другим отличительным фактом является появление фотоответа в области ближнего ИК диапазона (0,7 – 1,1 эВ) при прямых токах от 2,25 мА. Поскольку BaSi_2 имеет ширину запрещенной зоны не менее 1,2 эВ, то основной причиной появления фотоответа при меньших энергиях могут являться заполненные при 80 К акцепторные и донорные уровни (или мини зоны уровней), которые локализованы на границах зерен нанокристаллов в пленке BaSi_2 . При освещении ИК-излучением от монохроматора эти уровни ионизируются и отдают свои электроны и/или дырки в зону проводимости BaSi_2 или кремния в зависимости от смещения на меза-диоде. Это подтверждается фотоответом с большей интенсивностью от меза-диода при 0,7 – 1,1 эВ и обратном смещении от 0,5 до 8,5 В (рис. 5, б), чем при прямом смещении. При обратных смещениях от 0,1 до 1,2 В наблюдалось уменьшение амплитуды пика фотоответа при 1,2 эВ и одновременный рост основного кремниевого пика при 1,3 – 2,0 эВ. При обратном смещении более 1,7 В на рабочем диоде сигнал фотоответа при 1,3 – 2,0 эВ увеличивался с ростом напряжения и тока через меза-диод (рис. 5, б), что говорит о преимущественном расширении ОПЗ в изотипном гетеропереходе BaSi_2 -n/Si-n. Такое поведение характерно для гетероперехода с двойным запирающим слоем [1], когда обе части гетероперехода BaSi_2 -n/Si-n расширяются с различной толщиной: кремниевая часть расширяется при обратном смещении, а часть силицида бария – при прямом смещении.

Рис. 5. Спектры фотоответа меза-диода (образец №2) и Si p-n перехода в режиме короткого замыкания (0,0 мА), при прямом (ПС) (а) и обратном (ОС) (б) смещениях, снятые при 80 К. Значения токов (мА) через диод и напряжения на нем обозначены в подписях к каждому спектру

Для фотосопротивления регистрировался фототок при температуре 80 К, различных смещениях и при двух полярностях (рис. 6). Минимальный фототок был в режиме короткого замыкания и освещении, что свидетельствует о разделении электрическим полем барьера Шоттки фотосгенерированных носителей около контактных площадок. В связи с тем, что длина фоторезистора была около 4 мм, а диффузионная длина носителей в дисилициде бария составляет до единиц микрон, то разделялись полем барьера Шоттки только носители, сгенерированные близко к контактной площадке. При этом величина фототока в режиме холостого хода была минимум на полтора порядка ниже, чем при смещении обоих знаков

(рис. 6). В спектре фототока также наблюдались два пика: около 1,2 эВ и при 1,3 – 2,0 эВ. Амплитуда фототока при регистрации в двух направлениях была примерно одинаковая, что подтверждает малую нелинейность контактов Al/BaSi₂ при малых токах через них. Увеличение прямого смещения приводит к росту на один порядок фототока во всем диапазоне энергий фотонов (рис. 6, а). При этом величина фототока слабо зависит от тока через фотосопротивление при энергиях фотонов 1,3 – 2,0 эВ. Но амплитуда пика 1,2 эВ растет с увеличением тока через фотосопротивление, что можно связать с расширением ОПЗ в слое дисилицида бария. Как и для случая меза-диодов в области энергий фотонов 0,7 – 1,1 эВ наблюдается спектральная чувствительность, также связанная с возбуждением примесных уровней, которые при 80 К заполнены носителями. При увеличении тока через фотосопротивление величина фототока в ИК-области также растет в отличие от случая прямого смещения. При обратных напряжениях смещения форма спектра фототока сохраняется, но увеличивается интенсивность примерно на 1 порядок при энергиях фотонов от 0,7 до 2,0 эВ. При обратных напряжениях наиболее сильно возрастает фототок при энергиях фотонов 1,3 – 2,0 эВ, что связано с генерацией электрон-дырочных пар в кремнии за счет расширения ОПЗ в кремнии и дополнительной генерации в нем электрон-дырочных пар, которые разделялись электрическим полем гетероперехода BaSi₂-n/Si-n, попадали в пленку BaSi₂ и давали свой вклад в фототок. При этом амплитуда пика 1,2 эВ также растет с увеличением напряжения смещения.

Рис. 6. Спектр фототока в фотосопротивлении в образце № 2 при прямом (а) и обратном (б) смещениях и различной величины тока через образец и при температуре 80 К. Значения токов (мА) через фотосопротивление обозначены в подписях к каждому спектру

Для объяснения возникших эффектов построим зонные диаграммы возникшей двойной гетероструктуры с учетом формирования барьера Шоттки Al/BaSi₂. При росте пленок BaSi₂ использовалось соотношение потоков бария и кремния равное 1,5 и эта величина по данным работы [11] соответствует концентрации электронов около $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поэтому в выращенных пленках BaSi₂ без их дополнительного легирования основными носителями являются электроны с концентрацией не выше $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Концентрация электронов в подложке составляла $(2 - 5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Для построения зонной диаграммы учтем, что сродство к электрону в BaSi₂ равно $\chi = 3,2$ [17], а в кремнии $\chi = 4,05$ [17]. С учетом ширины запрещенной зоны для кремния 1,12 эВ [16] и 1,25 эВ для пленки BaSi₂ (по данным оптической спектроскопии (рис. 3)) для идеализированного гетероперехода был проведен расчет разрывов энергетических зон [18]. Установлено, что разрывы зон по данным расчета составили: $\Delta E_c = 0,85 \text{ эВ}$ и $\Delta E_v = 0,72 \text{ эВ}$. Учтем также, что измерения вольт-амперных характеристик меза-диода (рис. 3, б) показали линейную зависимость тока от напряжения при прямом смещении и слабое насыщение – при обратном смещении. Освещение меза-диода показало необычный характер ВАХ в отличие от анизотипного p-n гетероперехода

[18]. Освещение увеличивало прямой фототок по сравнению с темновым током (рис. 3, б), а величина напряжения холостого хода была очень малой, но не равной нулю. Обратная ветвь ВАХ при освещении увеличивало амплитуду, но ток короткого замыкания также был очень мал. Учитывая работы выхода, сродство к электрону в BaSi_2 и Si, тип их проводимости, примерную высоту барьера Шоттки Al/BaSi_2 и концентрацию основных носителей, была построена зонная диаграмма гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n}/\text{Si-n}$ совместно с барьером Шоттки.

В условиях равновесия электроны из пленки BaSi_2 переходят в кремниевую подложку, вызывая обогащения электронами области около границы раздела гетероперехода. В соответствии со сродством к электронам и значениями ширин запрещенных зон на гетерогранице образуются разрывы зон с величинами 0,85 эВ в зоне проводимости и -0,72 эВ в валентной зоне (рис. 7, а). Это приводит к формированию двойного запирающего слоя. Однако в соответствии с поглощением на дефектах на гетерогранице находятся донорные и акцепторные уровни или мини зоны на их основе около дна зоны проводимости и потолка валентной зоны. Поскольку эти уровни по данным спектральных измерений при комнатной температуре не дают вклад в фотоответ в ИК-области спектра, то их энергия активации является заметно ниже 25 мэВ. При охлаждении до 80 К эти уровни захватывают электроны и дырки и становятся заполненными. При освещении ИК-излучением при 80 К они ионизируются и передают электроны и дырки в дисилицид бария. В условиях режима короткого замыкания сигнал в ИК-области спектра практически незаметен, что связано с малой величиной напряжения холостого хода в системе при освещении.

**Рис. 7. Зонные диаграммы системы $\text{Al}/\text{BaSi}_2\text{-n}/\text{Si-n}$:
а) – без смещения; б) – с прямым смещением; в) – с обратным смещением**

Однако при приложении, как прямого (рис. 7, б), так и обратного (рис. 7, в) смещения появляется заметный фотоответ в этой области спектра 0,6 – 1,1 эВ, что соответствует разделению фотогенерированных носителей с примесных уровней электрическим полем гетероперехода $\text{BaSi}_2\text{-n}/\text{Si-n}$. Приложение прямого смещения к гетеропереходу увеличивает в двойном барьерном слое область пространственного заряда в слое BaSi_2 . За счет этого происходит увеличения вклада в фотоответ при 1,2 эВ от слоя BaSi_2 . При увеличении смещения и большом прямом токе (10,2 мА, $T = 300$ К, рис. 4, а и 7,9 мА, $T = 80$ К, рис. 5, а) начинает расширяться также ОПЗ в кремнии, что приводит к росту сигнала фотоответа в области энергий фотонов 1,3 – 2,0 эВ. При малом обратном смещении, малых токах (0,35 – 0,70 мА) и комнатной температуре в области энергий фотонов около 1,2 эВ происходят процессы захвата фотогенерированных носителей на состояния дефектов, что приводит к уменьшению сигнала фотоответа при 1,1 – 1,2 эВ (рис. 4, б). Основной вклад в фотоответ с увеличением обратного смещения и тока наблюдается при 1,3 – 2,0 эВ, что соответствует расширению ОПЗ в кремнии, а также поступлению фотогенерированных носителей из слоя BaSi_2 и увеличению вклада при 1,2 эВ за счет преодоления высоких барьеров. При охлаждении до 80 К процесс захвата носителей исключается, поскольку все уровни заняты носителями. Освещение меза-диода широким спектром приводит к увеличению вкладов при 1,2 эВ и 1,3 – 2,0 эВ (рис. 5, б). При этом основной вклад дает расширение ОПЗ в кремнии, что подтверждается зонной диаграммой при обратном смещении (рис. 7, в).

Основной вклад в фототок фоторезистора BaSi_2 вносит барьер Шоттки Al/BaSi_2 -n, величина которого по данным ВАХ является незначительной. Но она достаточна для разделения фотогенерированных носителей, как в слое BaSi_2 , так и в подложке кремния, которая является слабо проводящей и дает свой вклад в фотопроводимость. В пленке BaSi_2 при охлаждении до 80 К так же, как и в меза-диодах, наблюдается формирование фототока в ИК-диапазоне (0,7 – 1,1 эВ), что связано с фотогенерацией носителей с заполненных носителями уровней дефектов в запрещенной зоне BaSi_2 в пленку и подложку кремния, что приводит к расширению спектра фототока от 0,7 до 1,1 эВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом твердофазной эпитаксии при температуре 600 °С с медленным снижением температуры до комнатной были выращены два образца с поликристаллическими пленками BaSi_2 на подложке $\text{Si}(111)$. Анализ оптических спектров пропускания и отражения поликристаллических пленок BaSi_2 показал, что в области энергий фотонов ниже 1,2 эВ наблюдается вклад от пленки с коэффициентом поглощения не ниже $1 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, который связан с фундаментальным межзонным переходом в пленке с энергией от 1,20 до 1,25 эВ. Точный расчет края поглощения оказался невозможным из-за невозвратных потерь на рельефе пленки и на межзеренных границах и из-за некорректности использования расчетов оптических функций в рамках системы пленка-подложка.

На основе выращенных пленок были изготовлены диодные и фоторезисторные структуры с распайкой в корпуса микросхем для проведения температурных измерений. Анализ фотоэлектрических свойств меза-диодов и фоторезисторов показал, что в образцах меза-диодов формируется изотипный гетеропереход BaSi_2 -n/ Si -n с двойным запирающим слоем и низким барьером Шоттки, квазилинейной вольт-амперной характеристикой и заметным вкладом дефектных состояний в фотоответ при 80 К.

Построены зонные диаграммы гетероперехода BaSi_2 -n/ Si -n с барьером Шоттки Al/BaSi_2 -n при нулевом, прямом и обратном смещениях и проведен анализ фотоответа на их основе, что позволило объяснить особенности спектрального фотоответа при энергиях 1,0 – 2,0 эВ фотогенерацией носителей, как в пленках BaSi_2 , так и в кремниевой подложке с разделением электрическим полем гетероперехода, как при прямом, так и при обратном смещениях.

Обнаружен фотоответ в меза-диоде при 80 К в области среднего ИК-диапазона (0,7 – 1,0 эВ), что объяснено зарядкой примесных состояний при охлаждении и их фотоионизацией при освещении с инжекцией в кремний или BaSi_2 . Вклад пленки BaSi_2 в фотоответ наблюдается в ограниченной области энергий фотонов 1,1 – 1,3 эВ, что связано с особенностями разделения фотогенерированных носителей на барьере Шоттки Al/BaSi_2 и вкладом проводящей подложки. Чувствительность фоторезистора в области энергий фотонов 0,7 – 1,1 эВ после охлаждения до 80 К также связана с вкладом заряженных примесных состояний в пленке BaSi_2 в фототок в процессе их фотовозбуждения.

Для увеличения эффективности фотоответа выращиваемых диодных структур необходимо обеспечить либо легирование BaSi_2 примесями p-типа проводимости, либо использования в качестве подложки кремний p^+ -проводимости. Расширение области спектральной чувствительности для гетеродиодов BaSi_2/Si в область энергий фотонов 0,7 – 1,1 эВ ранее не было обнаружено для эпитаксиальных пленок BaSi_2 и диодов на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИАПУ ДВО РАН (бюджетное финансирование) и внутреннего исследовательского гранта «АмГУ» (2018-2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sze S. M., Ng K. K. Physics of Semiconductor Devices. Third Ed. A John Wiley & Sons, Inc., 2007. 523 p.
2. Swanson R. M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells // Proceedings of 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference. 3-7 Jan. 2005, Orlando, Florida, USA, 2005, pp. 889-894.
3. Dittrich T. Materials concepts for solar cells. Imperial College Press, 2014. 552 p.
4. Borisenko V. E. Semiconducting Silicides. Berlin: Springer Series in Material Science, 2000. 348 p.
5. Morita K., Inomata Y., Suemasu T. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi₂ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy // Thin Solid Films, 2006, vol. 508, pp. 363-366.
6. Suemasu T., Usami N. Exploring the potential of semiconducting BaSi₂ for thin-film solar cell application // Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, vol. 50, pp. 023001.
7. Deng T., Suemasu T., Shohono D. A., Samusevich I. S., Filonov A. B., Migas D. B. Transport properties of n- and p-type polycrystalline BaSi₂ // Thin Solid Films, 2018, vol. 661, pp. 7-15.
8. Baba M., Toh K., Toko K., Saito N., Ishizawa N., Jiptner K., Sekiguchi T., Hara K. O., Usami N., Suemasu T. Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique // Journal of Crystal Growth, 2012, vol. 348, pp. 75-79.
9. Tsukahara D., Yachi S., Takeuchi H., Takabe R., Du W., Baba M., Li Y., Toko K., Usami N., and Suemasu S. p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0% // Applied Physics Letters, 2016, vol. 108, iss. 15, pp. 152101.
10. Galkin N. G., Galkin K. N., Dubov V. L., Fomin D. V. and Pyachin C. A. Structure, optical properties and resistance to laser radiation of thin barium disilicide films grown on silicon // Journal of Physics: Conference Series, 2019, vol. 1236, conference 1, pp. 012003.
11. Takabe R., Deng T., Kodama K., Yamashita Y., Sato T., Toko K., Suemasu T. Impact of Ba to Si deposition rate ratios during molecular beam epitaxy on carrier concentration and spectral response of BaSi₂ epitaxial films // Journal of Applied Physics, 2018, vol. 123, iss. 4, pp. 045703.
12. Galkin N. G., Fomin D. V., Dubov V. L., Galkin K. N., Pyachin S. A., Burkov A. Comparison of Crystal and Phonon Structures for Polycrystalline BaSi₂ Films Grown by SPE Method on Si(111) Substrate // Defect and Diffusion Forum, 2018, vol. 386, pp. 48-54.
13. Гавриленко В. И., Грегов А. М., Корбутяк Д. В., Литовченко В. Г. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Киев: Наукова Думка, 1987. 608 с.
14. Galkin N. G., Maslov A. M. and Konchenko A. V. Optical and photospectral properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111) // Thin Solid Films, 1997, vol. 311, iss. 1-2, pp. 230-238.
15. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. М.: Радио и связь, 1990. 263 с.
16. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках : пер. с англ. / под ред. Ж.И. Алферова и В.С. Вавилова. М.: Мир, 1973. 456 с.
17. Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник : пер. с англ. А.А. Гиппиуса / под ред. В.С. Вавилова. М. Мир, 1975. 432 с.
18. Yachi S., Takabe R., Toko K., and Suemasu T. Effect of p-BaSi₂ layer thickness on the solar cell performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells // Japanese Journal of Applied Physics, 2017, vol. 56, no. 5S1, pp. 05DB03.

RELATIONSHIP OF OPTICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF FILMS AND DIODE HETEROSTRUCTURES BASED ON BaSi₂ AND Si(111)

^{1,2}Galkin N. G., ¹Goroshko D. L., ²Dubov V. L., ²Fomin D. V., ¹Galkin K. N., ¹Chusovitin E. A., ¹Chusovitina S. V.

¹ Institute of Automation and Control Processes of FEB RAS, Vladivostok, Russia

² Amur State University, Blagoveshchensk, Russia

SUMMARY. Comparison of the optical properties of BaSi₂ polycrystalline films grown on silicon by solid-phase epitaxy with photoelectric properties of mesa diodes and photoresistors based on them showed that the isotype BaSi₂-n/Si-n heterojunction with a double barrier layer, low Schottky barrier and a quasi-line current-voltage heterojunction is formed. ampere characteristic and noticeable contribution of defect states to the photoresponse at 80 K. Band diagrams of a BaSi₂-n/Si-n heterojunction with a Schottky barrier Al/BaSi₂-n was constructed at zero, forward and reverse biases and the spectra analysis on their base was performed, allowing to explain features of the spectral photoresponse at energies of 1.0-2.0 eV, and photoresponse in the middle IR range (0.7-1.0 eV) based on charging and photo generation of impurity states at a temperature of 80 K. The contribution of the BaSi₂ film to the photoresponse is observed in a limited photon energy range of 1.1-1.3 eV, which is associated with the features of the separation of photo generated carriers on the Schottky Al/BaSi₂ barrier and the contribution of the conducting substrate.

KEYWORDS: barium disilicide, film, silicon, optical properties, heterostructure, diodes, photoresistor, photoelectric yield, band diagram.

REFERENCES

1. Sze S. M., Ng K. K. *Physics of Semiconductor Devices*. Third Ed. A John Wiley & Sons, Inc., 2007. 523 p.
2. Swanson R. M. Approaching the 29% limit efficiency of silicon solar cells. *Proceedings of 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference*. 3-7 Jan. 2005, Orlando, Florida, USA, 2005, pp. 889-894. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2005.1488274>
3. Ditttrich T. *Materials concepts for solar cells*, Imperial College Press, 2014. 552 p. <https://doi.org/10.1142/p937>
4. Borisenko V. E. *Semiconducting Silicides*. Berlin: Springer Series in Material Science, 2000. 348 p.
5. Morita K., Inomata Y., Suemasu T. Optical and electrical properties of semiconducting BaSi₂ thin films on Si substrates grown by molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, 2006, vol. 508, pp. 363-366. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.344>
6. Suemasu T., Usami N. Exploring the potential of semiconducting BaSi₂ for thin-film solar cell application. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, vol. 50, pp. 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/50/2/023001>
7. Deng T., Suemasu T., Shohono D. A., Samusevich I. S., Filonov A. B., Migas D. B. Transport properties of n- and p-type polycrystalline BaSi₂. *Thin Solid Films*, 2018, vol. 661, pp. 7-15. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.006>
8. Baba M., Toh K., Toko K., Saito N., Ishizawa N., Jiptner K., Sekiguchi T., Hara K. O., Usami N., Suemasu T. Investigation of grain boundaries in BaSi₂ epitaxial films on Si(111) substrates using transmission electron microscopy and electron-beam-induced current technique. *Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 348, pp. 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.03.044>
9. Tsukahara D., Yachi S., Takeuchi H., Takabe R., Du W., Baba M., Li Y., Toko K., Usami N., and Suemasu S. p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells with conversion efficiency reaching 9.0%. *Applied Physics Letters*, 2016, vol. 108, iss. 15, pp. 152101. <https://doi.org/10.1063/1.4945725>
10. Galkin N. G., Galkin K. N., Dubov V. L., Fomin D. V. and Pyachin C. A. Structure, optical properties and resistance to laser radiation of thin barium disilicide films grown on silicon. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1236, conference 1, pp. 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1236/1/012003>
11. Takabe R., Deng T., Kodama K., Yamashita Y., Sato T., Toko K., Suemasu T. Impact of Ba to Si deposition rate ratios during molecular beam epitaxy on carrier concentration and spectral response of BaSi₂ epitaxial films. *Journal of Applied Physics*, 2018, vol. 123, iss. 4, pp. 045703. <https://doi.org/10.1063/1.4994850>
12. Galkin N. G., Fomin D. V., Dubov V. L., Galkin K. N., Pyachin S. A., Burkov A. Comparison of Crystal and Phonon Structures for Polycrystalline BaSi₂ Films Grown by SPE Method on Si(111) Substrate. *Defect and Diffusion Forum*, 2018, vol. 386, pp. 48-54. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.48>
13. Gavrilenko V. I., Grekhov A. M., Korbutyk D. V., and Litovchenko V. G. *Opticheskie svoystva poluprovodnikov: spravochnik* [Optical Properties of Semiconductors: A Handbook]. Kiev: Naukova Dumka Publ., 1987. 608 p.
14. Galkin N. G., Maslov A. M. and Konchenko A. V. Optical and photospectral properties of CrSi₂ A-type epitaxial films on Si(111). *Thin Solid Films*, 1997, vol. 311, iss. 1-2, pp. 230-238. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00678-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00678-0)
15. Kuchis E. V. *Gal'vanomagnitnye efekty i metody ikh issledovaniya* [Galvanomagnetic effects and method of its investigation]. Moscow: Radio i svyaz' Publ., 1990. 263 p.
16. Pankov J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. New York: Dover, 1971. 422 p.
17. Milnes A. G., Feucht D. L. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. New York and London: Academic Press, 1972. 395 p.
18. Yachi S., Takabe R., Toko K., and Suemasu T. Effect of p-BaSi₂ layer thickness on the solar cell performance of p-BaSi₂/n-Si heterojunction solar cells. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2017, vol. 56, no. 5S1, pp. 05DB03. <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.05DB03>

Галкин Николай Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, научный руководитель лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 310421, e-mail: ngalk@iacp.dvo.ru

Горошко Дмитрий Львович, доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 310421, e-mail: goroshko@iacp.dvo.ru

Дубов Виктор Львович, младший научный сотрудник НОЦ АмГУ, e-mail: 7dubov7@mail.ru

Фомин Дмитрий Владимирович, кандидат физико-математических наук, директор НОЦ АмГУ, e-mail: e-office@yandex.ru

Галкин Константин Николаевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: galkinkn@iacp.dvo.ru

Чусовитин Евгений Анатольевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: eliot@list.ru

Чусовитина Светлана Владимировна, кандидат физико-математических наук, младший научный сотрудник лаборатории оптики и электрофизики ИАПУ ДВО РАН, тел. (4232) 320-682, e-mail: sveta@iacp.dvo.ru