

# Трионы в кремниевых нанокристаллах в матрице аморфного гидрогенизированного кремния

© А.В. Белолипецкий\*<sup>¶</sup>, О.Б. Гусев, А.П. Дмитриев\*, Е.И. Теруков\*, И.Н. Ясиевич\*

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

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина) (СПбГЭТУ)  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 июня 2013 г. Принята к печати 5 июля 2013 г.)

Предложена простая теоретическая модель механизма излучательной рекомбинации в пленке аморфного гидрогенизированного кремния с нанокристаллами кремния. Такой материал используется для создания современных тонкопленочных солнечных элементов. Результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по спектрам фотолюминесценции.

## 1. Введение

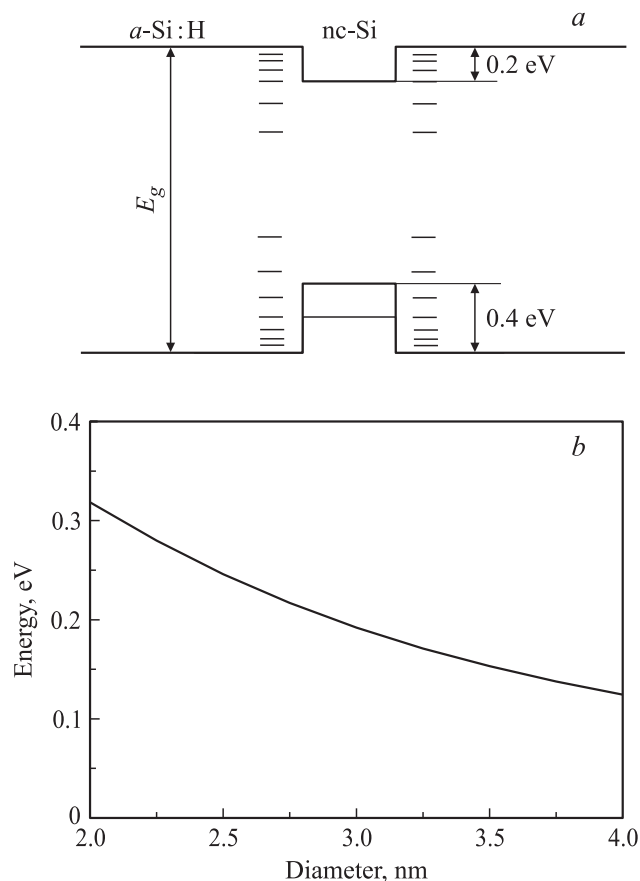
Аморфный гидрогенизированный кремний (*a*-Si:H) является одним из основных материалов в производстве тонкопленочных солнечных элементов. Несмотря на более низкий квантовый выход солнечных элементов на его основе по сравнению с солнечными элементами на кристаллическом кремнии, их промышленное производство развивается. Главным недостатком аморфного кремния является деградация материала, вызванная дефектами, образующимися при безызлучательной рекомбинации возбужденных светом носителей заряда (эффект Стеблера–Вронского) [1]. Неравновесные электроны и дырки в процессе термализации захватываются на уровни в запрещенной зоне (хвостовые состояния) и рекомбинируют с испусканием фононов за время порядка  $10^{-6}$  с [2]. При этом может происходить разрыв слабых Si–Si связей, т.е. образование новых дефектов. Одним из способов подавления фотоиндуцированной деградации является формирование в *a*-Si:H нанокристаллов кремния [3]. Современная технология позволяет создавать такие структуры.

В данной работе предложена простая теоретическая модель механизма излучательной рекомбинации в *a*-Si:H с нанокристаллами кремния.

## 2. Теоретическая модель

На рис. 1, *a* представлена энергетическая диаграмма *a*-Si:H с нанокристаллами кремния. Глубина ямы, образованной нанокристаллом, для электронов ( $U_e$ ) примерно равна 0.2 эВ, а для дырок ( $U_h$ ) — 0.4 эВ [4]. Расчет на основе метода эффективной массы с массой плотности состояний ( $m_e = 0.33m_0$  для электронов и  $m_h = 0.5m_0$  для дырок, где  $m_0$  — масса свободного электрона) показал, что в нанокристаллах размером больше 2 нм имеется по крайней мере один уровень, на который возможен захват дырок (см. рис. 1, *b*). Отметим, что этот уровень вырожден. В нанокристаллах размером меньше 3 нм электронный уровень отсутствует. Мы покажем, что при захвате в такой нанокристалл одной дырки за

счет кулоновского притяжения появляется энергетический уровень для электрона. При захвате второй дырки электронный уровень опускается ниже.



**Рис. 1.** *a* — схема энергетической зонной диаграммы *a*-Si:H, содержащего нанокристаллы кремния. Горизонтальные короткие штрихи обозначают хвостовые состояния в запрещенной зоне. На рисунке показаны также потенциальные ямы, которые формируются для электронов и дырок в нанокристалле. Сплошной линией обозначен уровень локализации дырок. За края зон приняты электронный и дырочный уровни протекания. *b* демонстрирует, как меняются положения дырочного уровня при изменении диаметра нанокристалла от 2 до 4 нм. Энергия отсчитывается от уровня протекания *a*-Si:H.

<sup>¶</sup> E-mail: a\_belolipetskiy@mail.ru

В расчетах мы будем использовать упрощенную модель, в которой нанокристалл рассматривается как шар радиусом  $R$ , а заряд дырок предполагается равномерно распределенным по объему шара с плотностью  $\rho = 3Ne/(4\pi\epsilon R^3)$ , где  $N$  — число дырок в нанокристалле;  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кремния. Электрическое поле внутри ( $r < R$ ) и вне ( $r > R$ ) нанокристалла дается выражениями:

$$E(r < R) = \frac{Ne}{\epsilon R^3} r, \quad (1)$$

$$E(r > R) = \frac{Ne}{\epsilon r^2}. \quad (2)$$

Отсюда, учитывая непрерывность электростатического потенциала  $\phi(r)$  и условие  $\phi(r) \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow +\infty$ , получим

$$\phi(r < R) = \frac{3Ne}{2\epsilon R} - \frac{Ne}{2\epsilon R^3} r^2, \quad (3)$$

$$\phi(r > R) = \frac{Ne}{\epsilon r}. \quad (4)$$

Основное состояние электрона в яме является состоянием  $s$ -типа, так что электронная волновая функция не зависит от угловых переменных и удовлетворяет уравнениям

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) - \left( \frac{3Ne^2}{2\epsilon R} - \frac{Ne^2}{2\epsilon R^3} r^2 + U_e \right) \psi = E\psi, \quad (5)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\psi) - \frac{Ne^2}{\epsilon r} \psi = E\psi. \quad (6)$$

Уравнение (5) справедливо в области  $r < R$ , а (6) — в области  $r > R$ . Введем безразмерные переменные

$$x = \frac{r}{R}, \quad \epsilon = -\frac{2m_e R^2}{\hbar^2} E$$

и параметры

$$\xi_c = \frac{2m_e R}{\hbar^2} \frac{Ne^2}{\epsilon}, \quad \xi_0 = \frac{2m_e R^2}{\hbar^2} \left( U_e + \frac{3Ne^2}{2\epsilon R} \right).$$

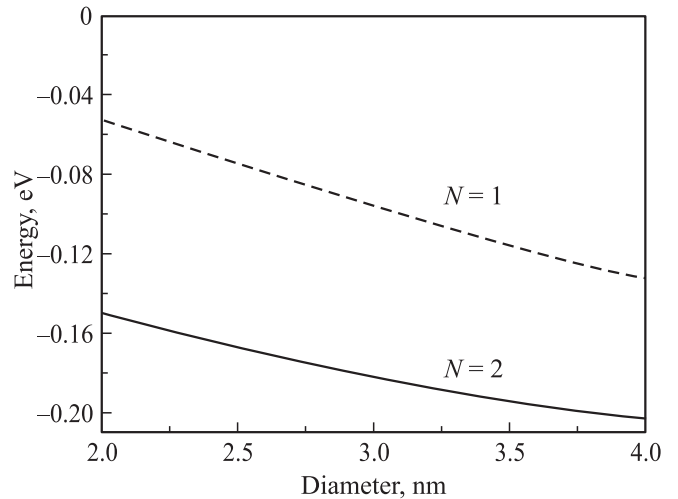
Тогда уравнения (5) и (6) переписутся в виде

$$\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} (x\psi) + \left( \xi_0 - \frac{1}{2} \xi_c x^2 \right) \psi = \epsilon \psi, \quad x < 1, \quad (7)$$

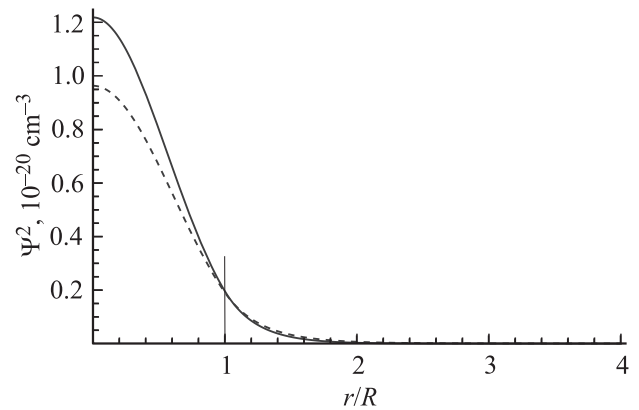
$$\frac{1}{x} \frac{d^2}{dx^2} (x\psi) + \xi_c \frac{1}{x} \psi = \epsilon \psi, \quad x > 1. \quad (8)$$

Рассмотрим сначала уравнение (7), определяющее волновую функцию внутри нанокристалла. Сделаем замену  $\psi = \varphi/x$ . Тогда вместо (7) получим осцилляторное уравнение

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi + \left( \xi_0 - \epsilon - \frac{1}{2} \xi_c x^2 \right) \varphi = 0. \quad (9)$$



**Рис. 2.** Положение электронного энергетического уровня в зависимости от диаметра нанокристалла для одной ( $N = 1$ ) и двух ( $N = 2$ ) дырок. Энергия отсчитывается от уровня протекания  $\alpha$ -Si:H.



**Рис. 3.** Поведение плотности электронного распределения при изменении расстояния от центра нанокристалла с радиусом  $R = 1.5$  нм. Сплошная линия — трион, пунктирная — экситон. Вертикальная линия показывает границу нанокристалла.

Общее решение этого уравнения можно записать в виде

$$\varphi = e^{-\frac{\nu^2}{2}} \left( A_1 M \left( -\frac{\nu}{2}, \frac{1}{2}, y^2 \right) + A_2 y M \left( \frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, y^2 \right) \right),$$

где  $y = (\xi_c/2)^{1/4} x$ ,  $\nu = [(\xi_0 - \epsilon)/\sqrt{2\xi_c} - 1/2]$ , а  $M(a, b, y)$  — вырожденная гипергеометрическая функция. Из условия конечности волновой функции  $\psi$  в нуле и свойства  $M(a, b, 0) = 1$  [5] следует  $A_1 = 0$ , так что для волновой функции внутри нанокристалла получим

$$\psi(x < 1) = A \left( \frac{\xi_c}{2} \right)^{1/4} e^{-\sqrt{\frac{\xi_c}{8}} x^2} M \left( \frac{1-\nu}{2}, \frac{3}{2}, \sqrt{\frac{\xi_c}{2}} x^2 \right). \quad (10)$$

Убывающее на бесконечности решение уравнения (8) имеет вид

$$\psi(x > 1) = B e^{-\sqrt{\epsilon}x} U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x), \quad (11)$$

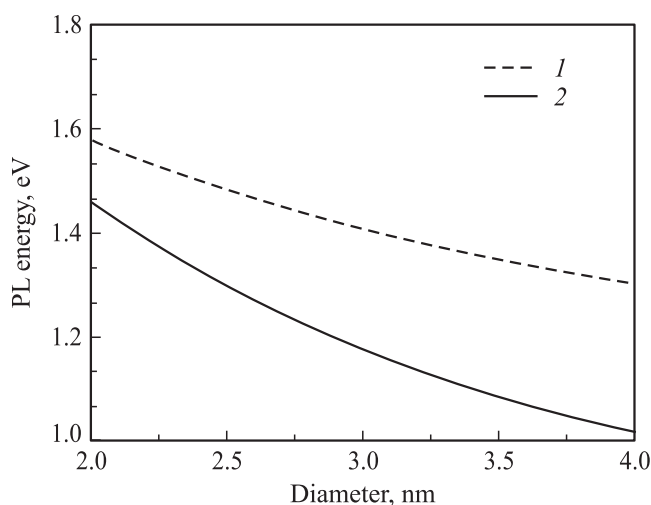
где  $U(a, 2, 2\sqrt{\epsilon}x)$  — функция Куммера [5], а параметр  $a = 1 - \xi_c / \sqrt{4\epsilon}$ .

Сшивая теперь логарифмические производные функций (10) и (11) в точке  $x = 1$ , получим уравнение для определения энергии электронного уровня. Решение этого уравнения находится численным методом.

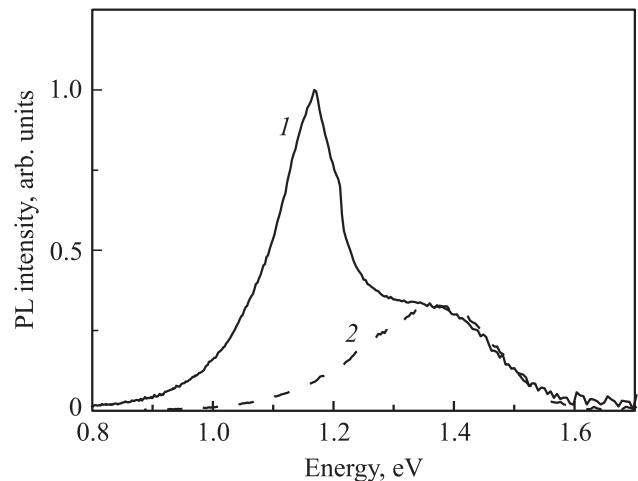
На рис. 2 представлены зависимости энергий электронного уровня от размера нанокристалла при наличии в нанокристалле одной ( $N = 1$ ) и двух ( $N = 2$ ) дырок. На рис. 3 продемонстрированы плотности электронного распределения  $\psi^2(x)$  для нанокристалла диаметром 3 нм.

### 3. Обсуждение результатов

В  $a\text{-Si:H}$  с нанокристаллами кремния фотовозбужденные электроны и дырки могут захватываться не только на хвостовые состояния, но и в нанокристаллы. При захвате одной дырки и одного электрона образуется экситон. Положение линии люминесценции для этого случая представлено на рис. 4 (кривая 1), при этом учтено, что излучательная рекомбинация экситона в нанокристалле кремния должна сопровождаться испусканием фона, который уносит избыточный импульс [6,7]. В работе [6] было показано, что время излучательной рекомбинации экситона в нанокристаллах кремния, находящихся в аморфном  $\text{SiO}_2$ , составляет  $10^{-5} - 10^{-4}$  с. Разумно предположить, что и в нашем случае время излучательной рекомбинации экситона будет того же порядка.



**Рис. 4.** Зависимость положения пика экситонной (1) и трионной (2) излучательной рекомбинации от размера нанокристалла. При расчете трионной рекомбинации считалось, что вторая дырка уходит из нанокристалла в сплошной спектр на уровень протекания  $a\text{-Si:H}$



**Рис. 5.** Экспериментальные спектры фотолюминесценции пленки  $a\text{-Si:H}$ : 1 — нанокристаллы присутствуют в пленке, 2 — нанокристаллы отсутствуют. Спектры отнормированы при энергии 1.37 эВ. Спектры измерены при 77 К.

Если в нанокристалл, содержащий экситон, захватится вторая дырка, так что образуется положительно заряженный трион, то вероятность излучательной рекомбинации существенно возрастет вследствие того, что избыточный импульс в этом случае может уноситься второй дыркой, которая при этом должна переходить из нанокристалла либо на хвостовые состояния, либо на состояния сплошного спектра выше уровня протекания. Положение линии трионной люминесценции представлено на рис. 4 (кривая 2). Вычисление энергии трионной люминесценции проводилось для случая отскока второй дырки на уровень протекания.

На рис. 5 представлены экспериментально наблюдаемые спектры фотолюминесценции в пленках  $a\text{-Si:H}$  (пунктирная линия), а сплошной линией показан спектр фотолюминесценции пленки  $a\text{-Si:H}$  с нанокристаллами кремния. Измерения проводились при 77 К. Видно, что в пленках  $a\text{-Si:H}$  с нанокристаллами кремния наблюдается яркая полоса фотолюминесценции, пик которой находится при энергии 1.17 эВ. Это значение соответствует рассчитанной выше энергии излучательной рекомбинации триона в нанокристалле диаметром 3 нм.

### 4. Заключение

Таким образом, в работе предложена теоретическая модель, которая объясняет положение наблюдавшегося в экспериментах пика фотолюминесценции пленок  $a\text{-Si:H}$  с нанокристаллами кремния рекомбинацией трионов, локализованных в нанокристаллах. На основе этой модели может быть разработан неразрушающий метод определения размеров нанокристаллов кремния, находящихся в  $a\text{-Si:H}$ .

Авторы благодарят А.В. Герта за полезные обсуждения.

Работа поддержана программой ОФН РАН „Новые материалы и структуры“ и грантами РФФИ № 11-02-00576, 13-02-00017 и 13-02-90411.

## Список литературы

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. Appl. Phys. Lett., **31**, 292 (1977).
- [2] R.A. Street. Adv. Phys., **30**, 593 (1981).
- [3] В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. *Тонкопленочные солнечные элементы на основе кремния* (СПб., Изд-во СПб ГЭТУ, 2011).
- [4] G.Y. Hu, R.F. O'Connell, Y.L. He, M.V. Yu. J. Appl. Phys., **78** (6), 3945 (1995).
- [5] М. Абрамовиц, И. Стиган. *Справочник по специальным функциям* (М., Наука, 1979) с. 321.
- [6] О.Б. Гусев, А.Н. Поддубный, А.А. Прокофьев, И.Н. Яссиевич. ФТП, **47**, 147 (2013).
- [7] D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch. Phys. Status Solidi B, **215**, 871 (1999).

Редактор Т.А. Полянская

## Trions in the silicon nanocrystals in the matrix amorphous hydrogenized silicon

A.V. Belolipetskiy\*, O.B. Gusev, A.P. Dmitriev\*, E.I. Terukov\*, I.N. Yassievich

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* St.-Petersburg Electrotechnical University „LETI“,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A simple theoretical model of radiative recombination in the films of the amorphous hydrogenized silicon with silicon nanocrystals has been suggested. This material is used for creating the modern thin-film solar cells. The calculation results are in the agreement with experimental data by photoluminescence spectra.