

Проводимость тонких нанокристаллических пленок кремния

© В.Г. Голубев, Л.Е. Морозова, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов

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

(Получена 26 мая 1998 г. Принята к печати 27 мая 1998 г.)

Показано, что тонкие (200–250 Å) гидрогенизированные нанокристаллические пленки кремния обладают низкой продольной проводимостью, сравнимой с проводимостью нелегированного аморфного кремния, и высокой поперечной проводимостью. Такие пленки могут быть использованы в качестве легированных слоев при создании барьерных структур с малым поверхностным растеканием тока. Установлено, что проводимость пленок уменьшается на 8–10 порядков в направлении вдоль слоя при изменении толщины от 1500 до 200 Å. Наблюдаемые зависимости проводимости от толщины интерпретированы в рамках теории протекания разрушением перколяционного кластера из нанокристаллитов при уменьшении толщины слоя.

В ряде приборов на основе гидрогенизированного аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) и нанокристаллического кремния ($nc\text{-Si:H}$) необходимо применение легированных слоев с малой проводимостью вдоль поверхности пленки. Это относится, например, к видеоконкам, фотоэлементам, работающим в условиях малой освещенности [1], пространственно-временным модуляторам света (ПВМС) [2]. В данных приборах требуется предотвратить растекание тока вдоль легированных слоев $p-i-n$ структур. Частично этого можно достичь, снижая уровень легирования p -, n -слоев. Однако такое уменьшение концентрации легирующих примесей приводит к ухудшению параметров барьера $n-i$ или $p-i$ и, соответственно, к ухудшению нагрузочных характеристик фотоэлементов, фоточувствительности и быстродействия ПВМС.

В настоящей работе показано, что в качестве легированных слоев, обладающих малым растеканием вдоль поверхности, можно использовать тонкие (200–250 Å) нанокристаллические пленки кремния.

По сути синтезированные пленки являются системой кристаллических квантовых точек, внедренных в аморфную матрицу. Интерфейс нанокристаллит–(аморфная матрица) представляет собой гетеропереход с туннельно-прозрачным диэлектриком [3]. Кристаллиты могут иметь размеры от 20 до 100 Å, а их объемная доля варьируется в пределах 0–50% [4–7]. С другой стороны, в работах [7,8] показано, что наблюдаемые в $nc\text{-Si}$ резкие изменения проводимости при увеличении объемной доли кристаллитов можно объяснить в рамках феноменологических представлений теории протекания, не привлекая к рассмотрению квантовые эффекты. Так, при достижении величины объемной доли нанокристаллитов критического значения порядка 16% в $nc\text{-Si}$ образуется перколяционный кластер из нанокристаллитов, и проводимость пленки резко возрастает. В этом случае протекание тока осуществляется системой нанокристаллитов, обладающей проводимостью на много порядков больше по сравнению с аморфной матрицей. Если объемная доля меньше критической, соответствующей порогу протекания, то перколяционный кластер не образуется, и проводимость определяется свойствами аморфной фазы.

Однако тонкие пленки, толщина которых сравнима с размером кристаллита, некорректно рассматривать в задачах теории протекания как трехмерную систему. Отметим, что в случае двумерной (по отношению к размеру кристаллита) системы образование перколяционного кластера должно происходить при гораздо большей объемной доле нанокристаллитов. Известно [8], что в модели проводящих твердых сфер порог протекания возникает, когда критическая доля объема, занятая сферами, составляет примерно 16% для трехмерной системы и 50% для двумерной. Таким образом, тонкие (квазидвумерные) пленки $nc\text{-Si:H}$, в которых не образуется объемный перколяционный кластер, т.е. отсутствует высокая продольная проводимость, и которые в то же время обладают значительной поперечной проводимостью (определяемой свойствами отдельных кристаллитов и гетерограницами между ними), могут быть использованы в качестве легированных слоев $p-i-n$ структур.

Нанокристаллический кремний изготавливался методом плазмохимического газофазного осаждения (plasma enhanced chemical vapour deposition — PE CVD) в условиях сильного разбавления силана водородом [4]. Параметры технологического процесса были следующие: концентрация силана в водороде 2–3%, давление рабочей смеси 0.2–0.4 Торр, расход рабочей смеси 10–20 см³/мин (sccm), температура подложки 200–300°C, удельная высокочастотная (ВЧ) мощность 0.3–1 Вт/см², частота 17 МГц.

Осаждение проводилось с использованием стандартной диодной схемы PE CVD, в которой ВЧ напряжение прикладывалось к ВЧ электроду, а подложки находились на нагреваемом втором электроде. Нагреваемый электрод был заземлен по ВЧ составляющей и имелась возможность подавать на него постоянное отрицательное смещение 0–300 В. Для *in situ* контроля скорости роста и оптических параметров пленок использовалась методика лазерной интерферометрии при угловом падении лазерного луча на подложку. Для получения легированных пленок $nc\text{-Si:H}$ n -типа в газовую смесь добавлялся фосфин ($\text{PH}_3/(\text{SiH}_4 + \text{PH}_3) \sim 1\%$).

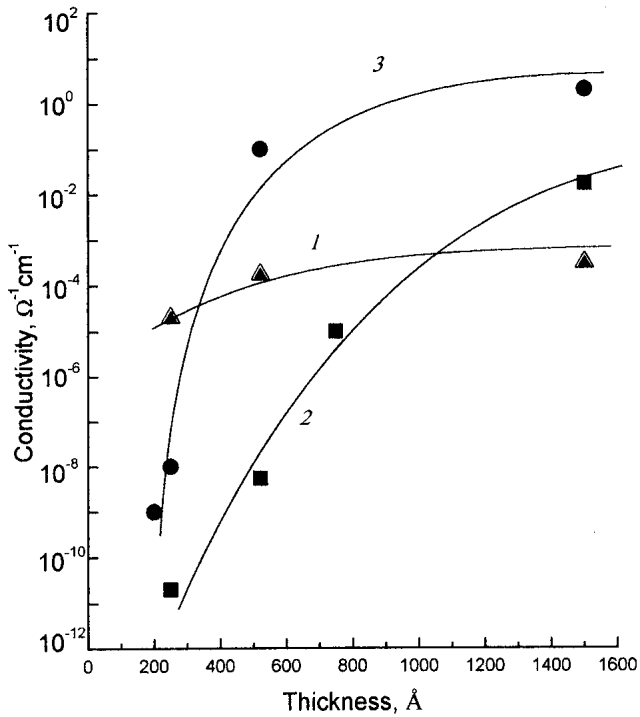


Рис. 1. Зависимости проводимости от толщины нанокристаллических (2,3) и аморфных (1) пленок кремния, легированных (1,3) и нелегированных (2) фосфором.

В качестве подложек применялись кварц и кристаллический кремний. Скорость роста пленок составляла $0.3\text{--}1.0 \text{ \AA}/\text{с}$. Объемная доля и размер кристаллитов определялись из численной обработки спектров рамановского рассеяния с учетом пространственного ограничения фононов [7] и составляли, соответственно, $\sim 30\%$ и $\sim 40 \text{ \AA}$. Толщины пленок изменялись от 1500 до 200 \AA .

Для сравнения зависимостей проводимости от толщины нанокристаллических и аморфных пленок были также изготовлены легированные слои $a\text{-Si:H}$. Осаждение велось при концентрации силана в газовой смеси более 10% и пониженной ВЧ мощности ($< 0.1 \text{ Вт}/\text{см}^2$). В планарной конфигурации проводимость образцов измерялась между нанесенными серебряной пастой электродами длиной около 3 мм и расстоянием между ними порядка 1 мм .

На рис. 1 представлены зависимости проводимости от толщины пленок разного состава: нанокристаллических как нелегированных, так и легированных фосфором, а также аморфных слабо легированных ($\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \sim 0.01\%$). Как видно из этого рисунка, нанокристаллические пленки демонстрируют очень сильную зависимость проводимости от толщины. Величина проводимости уменьшается более чем на 9 порядков при уменьшении толщины от 1500 до 200 \AA . В то же время при изменении толщины аморфных пленок в тех же пределах их проводимость изменяется меньше чем на порядок. Такое различие в поведении проводимости

нанокристаллических и аморфных пленок позволяет связать наблюдаемое уменьшение проводимости в тонких слоях $nc\text{-Si:H}$ с разрушением перколяционного кластера при переходе системы от трехмерной к квазидвумерной по отношению к размерам кристаллитов. Действительно, если диаметр нанокристаллитов составляет $30\text{--}40 \text{ \AA}$, то только $5\text{--}6$ нанокристаллитов могут разместиться в поперечном направлении в пленке толщиной $200\text{--}250 \text{ \AA}$. В то время как в продольном относительно подложки направлении помещается более 10^5 кристаллитов.

Для подтверждения предложенной интерпретации методом Монте-Карло были выполнены численные расчеты порога протекания χ_c для задачи узлов ($\chi_c = W/\eta$, где W — критическая доля объема, η — плотность упаковки). Вычисления проводились для простой кубической решетки. Величина порога протекания в предельных случаях объемной ($50 \times 50 \times 50$) и плоской ($50 \times 50 \times 1$) решеток (см. вставку на рис. 2) составляла 0.31 и 0.59 соответственно, что совпадает со значениями χ_c , известными из литературы [9] для простой кубической и квадратной решеток. Рассчитанная зависимость χ_c от числа слоев решетки вдоль направлений X, Y (продольная проводимость) представлена на рис. 2.

Из проведенного анализа следует, что для возникновения перколяционного кластера в продольном направлении в тонких (менее 10 диаметров кристаллитов) пленках объемная доля нанокристаллической фазы должна превышать критическое значение ($\sim 16\%$) для трехмерного случая. Как уже отмечалось, предельным является значение для плоской (двумерной) системы

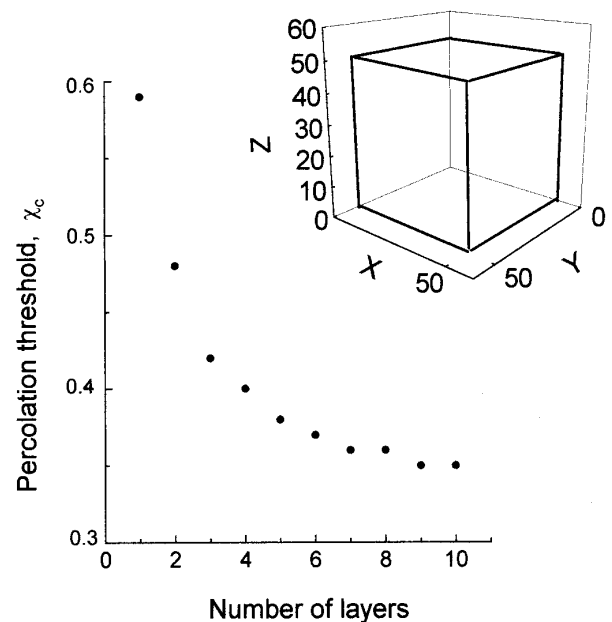


Рис. 2. Рассчитанная зависимость величины порога протекания χ_c в продольном (X, Y) направлении для простой кубической решетки от числа слоев решетки в поперечном (X, Z) направлении. Вычисления проводились для кубика с размерами $50 \times 50 \times 50$ узлов (см. вставку) с шагом 1 в направлениях X, Z .

~50%. Таким образом, с точки зрения теории протекания пленки $nc-a\text{-Si:H}$, когда их толщина становится сравнима с размерами нанокристаллитов, следует рассматривать как квазидвумерные.

Оценки объемной доли нанокристаллитов в исследуемых образцах показали, что она практически не изменялась в зависимости от толщины пленок и составляла ~30%, что существенно меньше критической величины 50%, при которой возникает порог протекания в двумерном случае. Этот факт согласуется с предложенной интерпретацией, что наблюдаемое гигантское падение проводимости объясняется разрушением перколяционного кластера при переходе от объемной к тонкой (по отношению к размерам нанокристаллитов) квазидвумерной пленке $nc\text{-Si:H}$.

Перейдем теперь к рассмотрению поведения проводимости поперек слоя. Расчеты показывают, что в тонких слоях (порядка 5–6 диаметров кристаллитов) поперечная проводимость должна резко возрастать вследствие увеличения вероятности образования перколяционного кластера из нанокристаллитов от верхнего электрода до нижнего. Однако следует сразу подчеркнуть, что в экспериментальных исследованиях при используемой площади верхнего титанового контакта $\sim 10^{-3} \text{ см}^2$ измеряемые поперечные сопротивления пленок толщиной около 1000 \AA будут существенно превышать сопротивление нижнего титанового электрода ($\sim 10 \text{ Ом}$) лишь при значениях проводимости менее $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Именно эта величина ограничивала наблюдаемые в эксперименте максимальные значения поперечной проводимости.

Приведенный анализ позволяет оценить объемную долю кристаллитов в пленке $nc\text{-Si:H}$, при которой возникает значительная анизотропия проводимости. Однако он не дает возможности получить аналитическую зависимость проводимости от толщины пленки. Для объяснения конкретного вида такой зависимости, по-видимому, можно привлекать те же соображения, что и в монографии [10], где дан аналитический вывод зависимости прыжковой проводимости от толщины пленки.

Интересно отметить, что продольная проводимость легированного фосфором $nc\text{-Si:H}$ толщиной 200–250 \AA лишь на порядок выше по сравнению с нелегированным $nc\text{-Si:H}$ и значительно ниже проводимости слабо легированного $a\text{-Si:H}$. При обсуждении этого результата следует учесть, что рост нанокристаллических пленок происходит в технологических условиях, заметно отличающихся от стандартов PE CVD при получении аморфного кремния, что может приводить к повышенной концентрации дефектов в аморфной фазе. Это обстоятельство, с одной стороны, способствует росту нанокристаллической фазы из-за понижения энергетического барьера для нуклеации кристаллитов за счет увеличения статического беспорядка в аморфной среде [6], с другой стороны, снижает эффективность легирования аморфной матрицы. Кроме того, сами атомы примеси

являются дополнительными центрами зародышеобразования кристаллитов. Вследствие этого можно предположить, что легирующая примесь распределена в пленке существенно неравномерно — в основном в нанокристаллической фазе. Поскольку в тонких (200–250 \AA) слоях объемная доля кристаллитов недостаточна для возникновения перколяционного кластера, проводимость гетерофазных пленок в продольном направлении будет определяться свойствами низкопроводящей аморфной фазы.

Таким образом, исследована зависимость проводимости от толщины гидрогенизированных нанокристаллических пленок кремния. Проводимость вдоль слоя снижается на 8–10 порядков при уменьшении толщины от 1500 до 200 \AA . Наблюдаемая зависимость продольной проводимости интерпретируется в рамках теории протекания и связана с разрушением перколяционного кластера при уменьшении толщины пленки. Полученные тонкие (200–250 \AA) пленки $nc\text{-Si:H}$ возможно использовать в качестве легированных слоев в $p-i-n$ -структурах, когда требуется уменьшить эффект растекания тока по поверхности слоя при сохранении достаточно высоких значений поперечной проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 98-02-17350) и МНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 96-1012).

Список литературы

- [1] *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*, под ред. Й. Хамакавы (М., Металлургия, 1986).
- [2] N.I. Ivanova, N.A. Feoktistov, A.N. Chaika, A.P. Onokhov, A.B. Pevtsov. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **282**, 315 (1996).
- [3] G.Y. Hu, R.F. O'Connell, Y.L. He, M.B. Yu. *J. Appl. Phys.*, **78**, 3945 (1995).
- [4] T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, Y. Osaka. *Appl. Phys. Lett.*, **37**, 1084 (1980).
- [5] X. Liu, S. Tong, L. Wang, G. Chen, X. Bao. *J. Appl. Phys.*, **78**, 6143 (1995).
- [6] A.B. Pevtsov, V.Yu. Davydov, N.A. Feoktistov, V.G. Karpov. *Phys. Rev. B*, **52**, 955 (1995).
- [7] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [8] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S.S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534 (1982).
- [9] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).
- [10] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979) гл. 9, с. 276.

Редактор Т.А. Полянская

The conductivity of thin nanocrystalline silicon films

V.G. Golubev, L.E. Morozova, A.B. Pevtsov,
N.A. Feoktistov

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

Abstract The hydrogenated nanocrystalline silicon thin films (200–250) Å exhibit the low longitudinal conductivity, which is comparable with one of undoped amorphous silicon, and the high transverse conductivity. The films can find applications as doped layers in creating barrier structures with a small surface leakage current. The conductivity along the film surface has been found to decrease by 8–10 orders of magnitude as the layer thickness reduced from 1500 to 200 Å. The data obtained are interpreted in terms of the percolation theory as a destruction of the silicon nanocrystallite percolation cluster.

E-mail: Alex@pevtsov.spb.su (A.B. Pevtsov)