

Фотопроводимость пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой

© А.Г. Казанский⁺, Е.И. Теруков[¶], П.А. Форш⁺, J.P. Kleider[‡]

⁺ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

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

[‡] Laboratoire de Genie Electrique de Paris, CNRS UMR 8507; SUPELEC; UPMC Univ Paris 06; Univ Paris-Sud; 11 rue Joliot-Curie Plateau de Mouion, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

(Получена 15 июля 2009 г. Принята к печати 20 августа 2009 г.)

Исследованы электрические, фотоэлектрические и оптические свойства пленок гидрированного кремния с различным соотношением нанокристаллической и аморфной фаз в структуре материала. При переходе от аморфной к нанокристаллической структуре проводимость пленок при комнатной температуре возрастает более чем на 5 порядков величины. Изменение стационарной фотопроводимости при увеличении доли нанокристаллической составляющей в структуре пленок имеет немонотонный характер и определяется изменением подвижности и времени жизни носителей заряда. Введение малой доли нанокристаллов в аморфную матрицу приводит к уменьшению поглощения в „дефектной“ области спектра и соответственно уменьшению концентрации дефектов типа оборванных связей, являющихся основными центрами рекомбинации носителей заряда в аморфном гидрированном кремнии. В то же время наблюдается уменьшение фотопроводимости в данных пленках, что может объясняться появлением новых центров, связанных с нанокристаллами и приводящих к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда.

1. Введение

Гидрированные пленки аморфного ($a\text{-Si:H}$) и нанокристаллического ($nc\text{-Si:H}$) кремния широко используются при создании приборов электроники и оптоэлектроники, в частности полевых транзисторов и солнечных элементов. В последние годы все большее внимание привлекают к себе пленки гидрированного кремния, имеющие двухфазную структуру, состоящую из нанокристаллов кремния в аморфной кремниевой матрице. Высокая фоточувствительность данных материалов, характерная для аморфного гидрированного кремния, сочетается в них с большей по сравнению с $a\text{-Si:H}$ стабильностью параметров при световых воздействиях [1–3]. Это позволяет рассматривать пленки гидрированного кремния с двухфазной структурой в качестве материала, перспективного для использования в оптоэлектронике. Физические свойства таких пленок существенно зависят от соотношения нанокристаллической и аморфной фаз в их структуре. Фотоэлектрические свойства пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой [4] исследованы в значительно меньшей степени по сравнению с их электрическими и оптическими свойствами (см., например, [5]). Поэтому в настоящей работе представлены результаты исследований фотоэлектрических свойств пленок гидрированного кремния с различной долей нанокристаллической фазы в аморфной матрице, а также их корреляция с электрическими и оптическими свойствами.

2. Исследованные образцы и методика измерений

Пленки, толщиной 1 мкм, были получены в Институте полупроводников КАН (г. Пекин) при разложении смеси моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме высокочастотного тлеющего разряда при температуре подложки (кварц) 220°C . Объемное отношение газов в реакционной камере $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ изменялось от 5 до 40. Обозначения исследованных образцов и соответствующие им значения R_{H} приведены в таблице. Информация о структуре пленок получалась из анализа спектров рамановского рассеяния, измеренных с помощью микрорамамановского спектрометра Horiba Jobin Yvon HR800 при воздействии излучением с длиной волны 488 нм. Измерения проводимости, фотопроводимости и спектральных зависимостей коэффициента поглощения проводились в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па после отжига пленок при температуре 180°C в течение 15 мин. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхности пленок напылялись контакты из алюминия. Расстояние между контактами составляло 0.5 мм.

Объемное отношение водорода и моносилана R_{H} , использованное при получении исследованных образцов, и доля нанокристаллической фазы в структуре исследованных пленок X_{C}

Образец	R5	R8	R11	R15	R16	R40
$R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$	5	8	11	15.2	16.8	40
$X_{\text{C}}, \%$	< 10	< 10	20	45	55	80

[¶] E-mail: Eug.Terukov@mail.ioffe.ru

3. Результаты измерений и их обсуждение

Рамановские спектры для некоторых из исследованных образцов представлены на рис. 1. Спектры рамановского рассеяния двухфазных пленок формируются из трех гауссовых линий, соответствующих нанокристаллам кремния, рамановский сдвиг $\Delta\nu = 510\text{--}520\text{ см}^{-1}$ (I_C), аморфной фазе, $\Delta\nu = 480\text{ см}^{-1}$ (I_A), и границам нанокристаллов, $\Delta\nu = 500\text{ см}^{-1}$ (I_{GB}) [6]. Объемная доля нанокристаллической фазы X_C оценивается путем аппроксимации полученных спектров суперпозицией трех указанных рамановских мод и последующим вычислением отношения соответствующих сумм интегральных интенсивностей рамановских мод $X_C = (I_C + I_{GB}) / (I_C + I_{GB} + I_A)$ [6]. Значения X_C , полученные для исследованных пленок, приведены в таблице. Как видно из таблицы, с ростом R_H доля нанокристаллической фазы в исследованных пленках возрастает. Малый объем нанокристаллов в структуре образцов R5 и R8 не позволил нам из анализа спектров рамановского рассеяния определить величину X_C для этих пленок. Тем не менее можно предполагать, что концентрация нанокристаллов в пленке R8 больше, чем в пленке R5. Заметим при этом, что размер нанокристаллов в подобных пленках, согласно [6], составляет 3–4 нм.

На рис. 2 показаны температурные зависимости проводимости (σ_d) и стационарной фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$) исследованных пленок. Как видно из рисунка, температурные зависимости σ_d исследованных пленок в области температур $T = 300\text{--}450\text{ К}$ имеют активационный характер: $\sigma_d = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$, где σ_0 , E_a , и k_B — соответственно предэкспоненциальный множитель, энергия активации и постоянная Больцмана. С ростом R_H и соответственно с ростом X_C проводи-

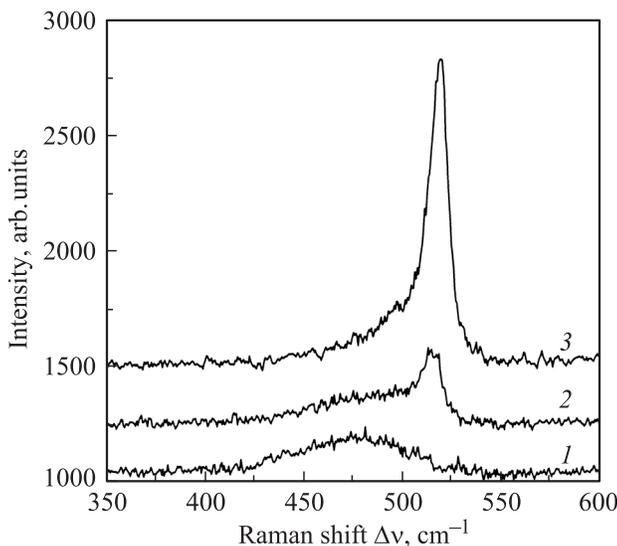


Рис. 1. Рамановские спектры пленок, полученных при $R_H = 5$ (1), 16.8 (2), 40 (3).

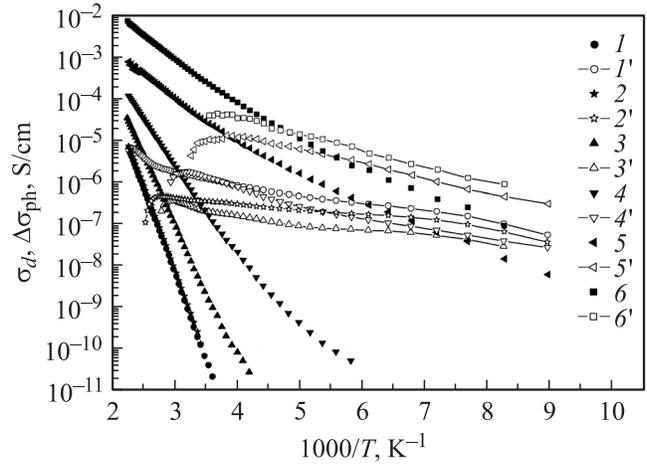


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости σ_d (1–6) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ (1'–6') исследованных пленок. Образцы: R5 (1, 1'), R8 (2, 2'), R11 (3, 3'), R15 (4, 4'), R16 (5, 5'), R40 (6, 6').

мость пленок возрастает, а значение энергии активации E_a уменьшается. Стационарная фотопроводимость всех исследованных пленок, измеренная при энергии кванта $h\nu = 1.85\text{ эВ}$ и интенсивности падающего света $10^{14}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, монотонно возрастает с ростом температуры в области $T = 110\text{--}280\text{ К}$.

Для пленок, полученных при различных значениях R_H , нами были измерены спектральные зависимости коэффициента поглощения в области края поглощения. Измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения ($\alpha_{срм}$) проводились методом постоянного фототока [7] при стационарном освещении пленок. На рис. 3 представлены полученные зависимости $\alpha_{срм}(h\nu)$, нормированные на коэффициент поглощения при $h\nu = 1.8\text{ эВ}$. Заметим, что, согласно [5], абсолютные значения коэффициента поглощения (α) при $h\nu = 1.8\text{ эВ}$ для аморфного и нанокристаллического гидрированного кремния близки друг к другу. Как видно из рис. 3, для пленок, полученных при $R_H \leq 15$, характер измеренных спектральных зависимостей $\alpha_{срм}$ соответствует зависимостям $\alpha(h\nu)$, наблюдаемым для аморфного гидрированного кремния. В то же время для пленок, полученных при $R_H \geq 16$, характер измеренных нами спектральных зависимостей $\alpha_{срм}$ близок к зависимостям $\alpha(h\nu)$, наблюдаемым для нанокристаллического гидрированного кремния [5]. Поскольку в методе постоянного фототока регистрируется поглощение, приводящее к фотопроводимости материала, наблюдаемое изменение спектральной зависимости $\alpha_{срм}$ с ростом R_H связано с увеличением вклада нанокристаллической фазы в фотопроводимость исследованных пленок.

Рассмотрим полученные результаты. Зависимость проводимости исследованных пленок при комнатной температуре от значения R_H показана на рис. 4. Максимальное увеличение проводимости наблюдается при увеличении

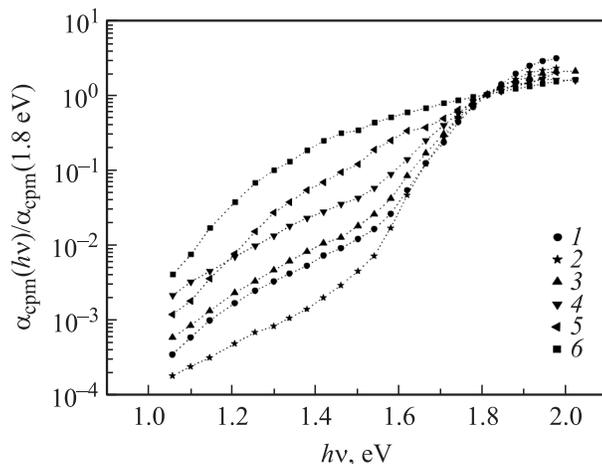


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах $\alpha_{\text{срм}}(h\nu)/\alpha_{\text{срм}}(1.8 \text{ эВ})$, полученные методом постоянного фототока. Образцы: R5 (1), R8 (2), R11 (3), R15 (4), R16 (5), R40 (6).

R_H от 11 до 16, что соответствует, согласно приведенным в таблице данным для X_C , области изменения структуры пленок от аморфной к нанокристаллической. На рис. 4 представлены также значения фотопроводимости исследованных пленок, измеренные при комнатной температуре при освещении пленок от лампы накаливания через тепловой фильтр с интенсивностью 40 мВт/см^2 . Как видно из рисунка, в отличие от зависимости $\sigma_d(R_H)$, зависимость $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ от R_H и соответственно от доли нанокристаллической фазы в пленке имеет немонотонный характер. Отметим, что для пленок с малой долей нанокристаллической фазы фотопроводимость уменьшается с ростом R_H .

В большинстве работ, посвященных $a\text{-Si:H}$ и $nc\text{-Si:H}$, в качестве параметра, характеризующего изменение концентрации дефектов типа оборванных связей в данных материалах, используют значение коэффициента поглощения в области энергий квантов, меньших 1.2 эВ [8,9]. На рис. 4 приведены значения $\alpha_{\text{срм}}(1.05 \text{ эВ})$ в относительных единицах, измеренных для исследованных пленок. Для пленок, полученных в области $R_H = 8-15$, с ростом R_H и соответственно с ростом X_C значение $\alpha_{\text{срм}}(1.05 \text{ эВ})/\alpha_{\text{срм}}(1.80 \text{ эВ})$ возрастает. Для образца R16 наблюдается уменьшение поглощения и затем его увеличение для образца R40. Аналогичный немонотонный характер изменения $\alpha_{\text{срм}}(1.0 \text{ эВ})$ при увеличении доли нанокристаллической фазы был получен в работе [5]. По нашему мнению, изменение процессов генерации и переноса неравновесных носителей заряда при изменении структуры пленки может привести к тому, что характер поведения $\alpha_{\text{срм}}(1.05 \text{ эВ})$ в области $R_H = 8-16$, соответствующей существенному изменению структуры материала, может не отражать изменения концентрации дефектов типа оборванных связей. В то же время представляет интерес сопоставление результатов спектраль-

ных зависимостей $\alpha_{\text{срм}}$ в „дефектной“ области спектра ($h\nu < 1.4 \text{ эВ}$) для пленок с малой концентрацией нанокристаллических включений, а именно образцов R5 и R8. В данных пленках генерация и перенос носителей заряда определяется аморфной матрицей. Как видно из рис. 3 и 4, поглощение в „дефектной“ области спектра образца R8 меньше, чем образца R5. Аналогичное уменьшение поглощения при $h\nu < 1.4 \text{ эВ}$ в пленках аморфного гидрированного кремния с малой концентрацией введенных в структуру нанокристаллов по сравнению с пленками $a\text{-Si:H}$ наблюдалось в [3]. В работах [4,10] также отмечалось уменьшение концентрации спинов, определяемых оборванными связями, в аморфном гидрированном кремнии при введении в структуру нанокристаллов кремния. Предполагается, что в данном материале, который назвали протокристаллическим кремнием, уменьшение концентрации оборванных связей связано с уменьшением беспорядка структуры пленок [1].

Рассмотрим изменение фотопроводимости при изменении структуры пленок. Немонотонный характер изменения $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ при изменении R_H , показанный на рис. 4, близок к зависимости подвижности носителей заряда в двухфазной структуре от объемной доли фазы с большой проводимостью, рассчитанной в [11] для структуры, состоящей из фаз с большой и малой проводимостью. В то же время, по-видимому, изменение величины фотопроводимости при увеличении доли нанокристаллической фазы в исследованных пленках определяется как изменением подвижности неравновесных носителей заряда, так и изменением механизмов рекомбинации и концентрации центров рекомбинации. В этой связи представляет интерес сопоставление значений фотопроводимости для пленок с малой долей нанокристаллических включений, R5 и R8, в которых определяющим фактором изменения $\Delta\sigma_{\text{ph}}$, по-видимому, является изменение времени жизни неравновесных носителей заряда. Известно, что в

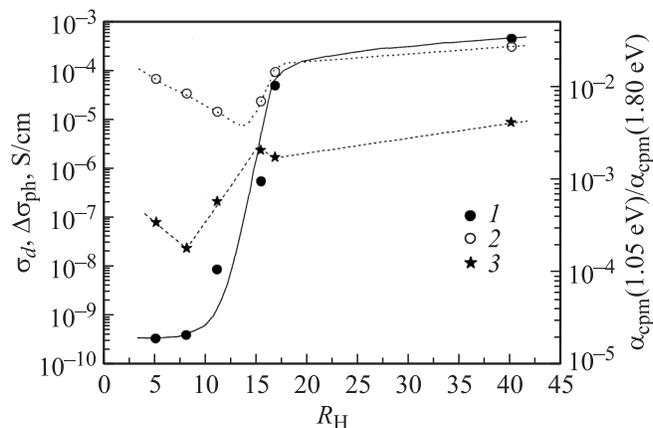


Рис. 4. Зависимости от величины R_H проводимости σ_d (1), фотопроводимости $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ (2) при комнатной температуре и относительного коэффициента поглощения при $h\nu = 1.05 \text{ эВ}$ $\alpha_{\text{срм}}(1.05 \text{ эВ})/\alpha_{\text{срм}}(1.80 \text{ эВ})$ (3).

пленках нелегированного α -Si:H основными центрами рекомбинации являются оборванные связи, энергетические состояния которых определяют поглощение в „дефектной“ области спектра ($h\nu < 1.4$ эВ). Как было отмечено выше, поглощение в „дефектной“ области спектра в образце R8 меньше, чем в образце R5. Это указывает на то, что концентрация дефектов типа оборванных связей в образце R8 меньше, чем в образце R5. В то же время фотопроводимость образца R5 больше, чем образца R8. Можно предположить, что меньшее значение $\Delta\sigma_{ph}$ для R8 связано с появлением при введении нанокристаллов в аморфную матрицу новых центров, которые изменяют процессы рекомбинации и уменьшают время жизни неравновесных носителей заряда. При этом энергетические состояния данных центров должны быть расположены в верхней половине щели подвижности, выше уровня Ферми, чтобы не давать вклад в измеряемое методом постоянного фототока поглощение.

4. Заключение

Таким образом, проведенные в работе исследования показали, что увеличение доли нанокристаллической фазы в двухфазных пленках гидрированного кремния приводит к немонотонному изменению фотопроводимости материала. Данное изменение определяется изменением подвижности и механизмов рекомбинации неравновесных носителей заряда при изменении структуры пленки. Введение малой доли нанокристаллов в аморфную матрицу (протокристаллический кремний) приводит к уменьшению поглощения в „дефектной“ области спектра, что указывает на уменьшение концентрации дефектов типа оборванных связей, являющихся основными рекомбинационными центрами в пленках аморфного гидрированного кремния. В то же время наблюдается уменьшение фотопроводимости в данных пленках, что может быть обусловлено появлением новых центров, связанных с нанокристаллами и приводящих к уменьшению времени жизни неравновесных носителей заряда.

Авторы выражают свою искреннюю благодарность профессору Г. Конг и доктору Х. Зенг за предоставление для исследований пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 07-08-92163-НЦНИ_а и ФЦП НОЦ 2009-1.1-228-014.

Список литературы

- [1] S. Guha, J. Yang, D.L. Williamson, Y. Lubianiker, J.D. Cohen, A.H. Mahan. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1860 (1999).
- [2] J.Y. Ahn, K.H. Jun, K.S. Lim, M. Konagai. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1718 (2003).
- [3] C.R. Wronski, J.M. Pearce, J. Deng, V. Vlahos, R.W. Collins. *Thin Sol. Films*, **451–452**, 470 (2004).

- [4] T. Kamei, P. Stradins, A. Matsuda. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1707 (1999).
- [5] J. Kocka, T. Mates, M. Ledinsky, H. Stuchlikova, J. Stuchlik, A. Fejfar. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 1097 (2006).
- [6] X. Hao, X. Liao, X. Zeng, H. Diao, G. Kong. *J. Non-Cryst. Sol.*, **352**, 1904 (2006).
- [7] C. Main, S. Reynolds, I. Zrinscak, A. Merazga. *J. Non-Cryst. Sol.*, **338–340**, 228 (2004).
- [8] N. Wirsch, F. Finger, T.J. Mc Mahon, M. Vanecek. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137–138**, 347 (1991).
- [9] S. Klein, F. Finger, R. Carius, T. Dylla, J.Klombfass. *J. Appl. Phys.*, **102**, 103 501 (2007).
- [10] O. Astakhov, R. Carius, F. Finger, Y. Petrusenko, V. Borysenko, D. Barankov. *Phys. Rev. B*, **79**, 104 205 (2009).
- [11] H. Overhof, M. Otte. In: *Future Directions in Thin Film Science and Technology*, ed. by J.M. Marshall, N. Kirov, A. Vavrek, J.M. Maud (World Scientific, Singapore, 1996) p. 23.

Редактор Л.В. Шаронова

Photoconductivity of two-phase hydrogenated silicon films

A.G. Kazanskii⁺, E.I. Terukov*, P.A. Forsh⁺, J.P. Kleider[‡]

⁺ M.V. Lomonosov Moscow State University
(Department of Physics)
119991 Moscow, Russia

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

[‡] Laboratoire de Geniu Electrique de Paris,
CNRS UMR 8507; SUPELEC; UPMC Univ Paris 06;
Univ Paris-Sud; 11 rue Joliot-Curie Plateau de Moulon,
F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex, France

Abstract Electrical, photoelectrical and optical properties of hydrogenated silicon films over a wide range of amorphous–nanocrystalline structure composition have been investigated. The room temperature conductivity increases over five orders of magnitude when structure of the film changes from amorphous to nanocrystalline structure. With the change of the film structure the variation of photoconductivity demonstrates nonmonotonic behaviour and is determined by the variation of charge carrier mobility and recombination. The insertion of silicon nanocrystals in amorphous matrix leads to decrease of absorption in „defect“ region and accordingly to decrease of concentration of dangling bonds, which are the main recombination centers in amorphous hydrogenated silicon. At the same time the photoconductivity of the film decreases. This result can be explained by appearance of new recombination centers induced by silicon nanocrystals, which gives up the decrease of charge carrier lifetime.