

Влияние условий получения пленок полиморфного кремния на их структурные, электрические и оптические свойства

© М.В. Хенкин*[¶], А.В. Емельянов*, А.Г. Казанский*, П.А. Форш⁺, П.К. Кашкаров*⁺⁺,
Е.И. Теруков*[≠], Д.Л. Орехов[≠], Р. Роса i Cabarros[^]

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119991 Москва, Россия

⁺ Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, Россия

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

[≠] ООО НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике при Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе,
194021 Санкт-Петербург, Россия

[^] LPICM-CNRS, École polytechnique,
91128 Palaiseau, France

(Получена 21 января 2013 г. Принята к печати 31 января 2013 г.)

Исследовались структурные, оптические и фотоэлектрические свойства пленок полиморфного кремния, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой смеси моносилана и водорода при высоком давлении. Изменение давления газовой смеси при получении пленок не приводило к существенному изменению измеренных для них спектров рамановского рассеяния, но вызывало изменение величины фотопроводимости и формы спектральной зависимости коэффициента поглощения, измеренной методом постоянного фототока. Наблюдаемое изменение оптических и фотоэлектрических параметров пленок связывается с некоторым изменением их структуры при изменении параметров осаждения.

1. Введение

В результате проведенных в последние годы исследований установлено, что так называемый гидрогенизированный полиморфный кремний (pm-Si:H) — материал, представляющий собой кремниевую аморфную матрицу с небольшой долей (не более 10–15%) нанокристаллических включений, характеризуется лучшими фотоэлектрическими свойствами и большей стабильностью электрофизических параметров при длительном освещении межзонным светом по сравнению с аморфным гидрогенизированным кремнием (a-Si:H) [1,2]. Предполагается, что наличие в структуре аморфного кремния нанокристаллов (nc-Si) и наноразмерных кластеров уменьшает степень беспорядка в расположении атомов в материале, приводя к увеличению подвижности носителей заряда, длины их амбиполярной диффузии [2,3] и к значительному уменьшению плотности состояний дефектов в щели подвижности [4].

Для получения пленок a-Si:H и pm-Si:H используется метод разложения смеси газов моносилана (SiH₄) и водорода (H₂) в плазме тлеющего разряда (PECVD). Формирование того или иного материала при использовании данного метода определяется выбором технологических условий. Для описания формирования пленок a-Si:H было предложено несколько моделей, большая часть которых основана на описании роста пленок из радикалов SiH_x (0 < x < 3), осаждаемых в реакционной камере при невысоких давлениях и мощностях разряда плазмы (так называемый α-режим) [5]. При переходе в режим, соот-

ветствующий напылению pm-Si:H, формируемая пленка помимо молекул радикалов SiH₂ состоит из макромолекул радикалов размерами до 1 нм, кремниевых кластеров и кристаллитов размерами до 10 нм [6]. Переход в режим напыления полиморфных слоев возможен либо при увеличении мощности разряда, либо при повышении давления в реакционной камере. При повышении мощности разряда возникает эффект подавления поверхностной полимеризации [7], вызванный ионной бомбардировкой из плазменного разряда. Данный эффект препятствует формированию полиморфной структуры пленки. Поэтому наибольшее распространение получил метод осаждения pm-Si:H при высоких давлениях в реакционной камере [6,8], который и был использован для получения пленок pm-Si:H, исследованных в данной работе.

Несмотря на большие перспективы использования pm-Si:H, особенности его фотоэлектрических характеристик и их корреляция со специфической структурой материала во многом остаются неясными. В связи с этим представляет интерес исследование электрических и фотоэлектрических параметров пленок pm-Si:H, полученных при различных давлениях в реакционной камере, что может привести к формированию различной структуры полученных пленок.

2. Исследуемые образцы и методика эксперимента

Пленки pm-Si:H толщиной ~ 0.2 мкм были получены методом плазмохимического осаждения из смеси газов водорода (H₂) и моносилана (SiH₄) на кварцевую под-

[¶] E-mail: mark.khenkin@gmail.com

ложку при температуре подложки $T_s = 210^\circ\text{C}$. Объемное отношение газов в реакционной камере составляло $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4] = 5$. Скорость осаждения пленок варьировалась от 3.7 до 7.0 Å/с. При получении всех образцов использовалась мощность ВЧ разряда 30 мВт/см². Давление смеси газов в реакционной камере при осаждении различных образцов изменялось в пределах от 260 до 700 Па и составляло 260 (образец 1), 385 (образец 2), 510 (образец 3) и 700 Па (образец 4).

Анализ структуры исследованных пленок проводился при помощи метода спектроскопии рамановского рассеяния света. Рамановские спектры были измерены в геометрии обратного рассеяния с использованием микрорамановского спектрометра LabRam HR800 „HoribaJobinYvon“ при возбуждении образцов излучением лазера с длиной волны 488 нм. Для проведения электрических и фотоэлектрических измерений на поверхность пленок напылялись контакты из алюминия. Расстояние между контактами и длина контактов составляли 0.5 и 4 мм соответственно. Измерения проводимости и фотопроводимости проводились при напряжении на контактах 20 В, что соответствовало линейной области вольт-амперной зависимости. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$ в области края поглощения измерялась методом постоянного фототока (constant photocurrent method — СРМ) [9]. Фотопроводимость измерялась при освещении образцов излучением с энергией кванта 1.8 эВ и интенсивностью $3 \cdot 10^{15}$ кв./см² · с⁻¹. Все электрические, фотоэлектрические и спектральные измерения проводились в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па после отжига пленок при температуре 170°C в течение 5 мин.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры рамановского рассеяния света всех исследованных образцов имели вид, характерный для *am-Si:H*. Для примера на рис. 1 представлен спектр, полученный для образца 1. На этом же рисунке показана аппроксимация спектра с использованием максимумов, характерных для пленок гидрогенизированного кремния с двухфазной структурой. Максимумы вблизи частот $\omega_{\text{LA}} = 310$ см⁻¹ и $\omega_{\text{LO}} = 410$ см⁻¹ связывают соответственно с продольной акустической (LA) и продольной оптической (LO) фононными модами в *a-Si:H* [10]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\text{A}} = 480$ см⁻¹ соответствует поперечной оптической (TO) фононной моде в аморфной структуре кремния [11]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\text{C}} = 520$ см⁻¹ отвечает TO фононам кристаллического кремния [12]. Максимум вблизи частоты $\omega_{\text{I}} = 500$ см⁻¹ связан с поперечными оптическими фононами и называется промежуточным, так как он расположен между максимумами, соответствующими аморфной и кристаллической структуре. Интерпретация данной полосы до

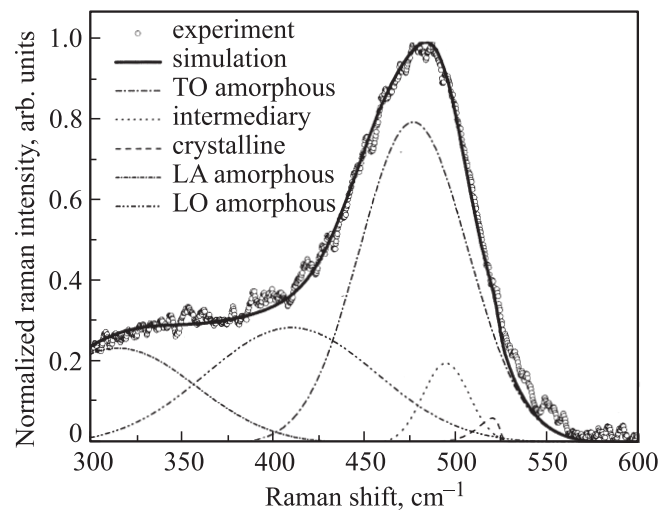


Рис. 1. Спектр рамановского рассеяния света для образца 1 (точки) и его аппроксимация составляющими фононными модами, указанными на рисунке.

сих пор находится в стадии обсуждения. Так, например, в работе [13] промежуточный максимум связывается с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 нм. В то же время в работе [14] возникновение данного максимума приписывается промежуточной фазе, возникающей на границе раздела аморфного и кристаллического вещества. Однако во всех работах отмечается, что появление данного максимума в спектре рамановского рассеяния света кремниевых пленок, подобных исследуемым, обусловлено наличием в структуре материала нанокристаллической фазы.

Максимумы вблизи частот ω_{LA} , ω_{LO} и ω_{A} , соответствующие фононным модам в аморфной структуре кремния, а также максимум вблизи ω_{I} , характеризующий промежуточную фазу, были аппроксимированы линиями гауссовой формы. Максимум ω_{C} был аппроксимирован в рамках модели сильного пространственного конфинмента оптических фононов, имеющего место в нанокристаллах кремния (см., например, [15]).

Чтобы оценить объемную долю нанокристаллической фазы f_c в исследованных пленках *am-Si:H*, были вычислены интегральные интенсивности \bar{I}_{A} , \bar{I}_{I} и \bar{I}_{C} TO фононных мод с максимумами вблизи частот ω_{A} , ω_{I} и ω_{C} соответственно. Значение f_c определяется выражением типа [16]

$$f_c = \frac{\bar{I}_{\text{C}} + \bar{I}_{\text{I}}}{\sigma_0 \bar{I}_{\text{A}} + \bar{I}_{\text{C}} + \bar{I}_{\text{I}}}, \quad (1)$$

где $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{\text{nc-Si}}/25)$ — эмпирическое соотношение для отношения интегральных интенсивностей рамановского рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [16], а $d_{\text{nc-Si}}$ — средний диаметр нанокристаллов кремния в нм. Лучшая аппроксимация рамановских спектров от исследованных пленок достигалась при среднем диаметре нанокристаллов, равном 4 нм.

На рис. 2 представлена полученная зависимость доли нанокристаллической фазы в исследованных пленках от давления в реакционной камере при их получении. Как видно из рисунка, доля нанокристаллической фазы в образцах близка к 10% и незначительно уменьшается при увеличении давления в камере. Таким образом, полученные результаты указывают на то, что при изготовлении исследованных образцов был реализован режим осаждения полиморфного кремния.

Перейдем к рассмотрению оптических и фотоэлектрических свойств пленок $\mu\text{-Si:H}$. На рис. 3 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$ исследованных образцов, измеренные методом постоянного фототока. Для образца 4, полученного при наибольшем давлении газовой смеси, фор-

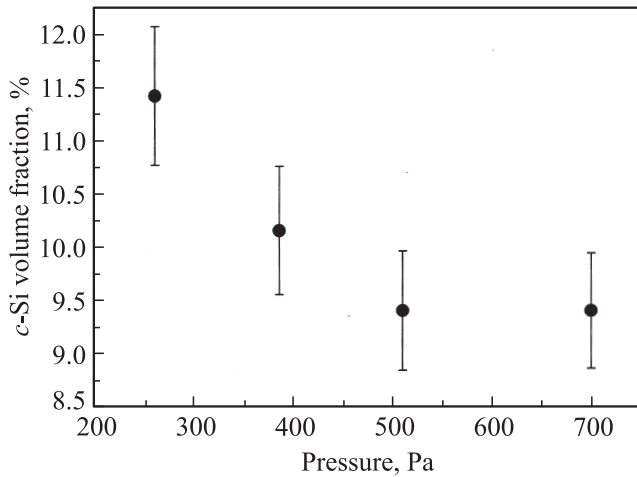


Рис. 2. Зависимость объемной доли кристаллической фазы f_c от давления газов в реакционной камере при получении образцов.

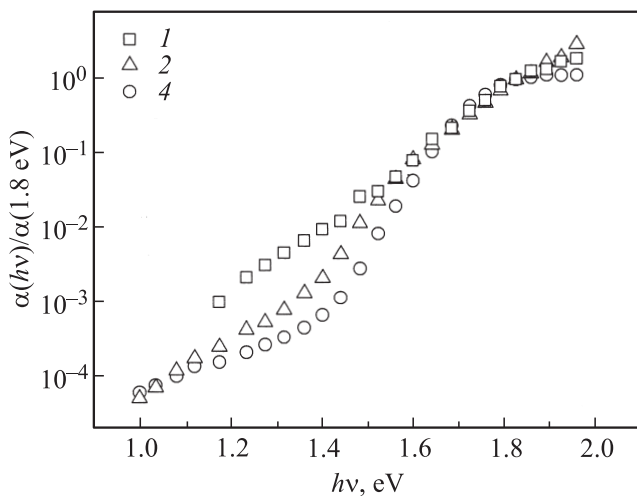


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения в относительных единицах $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)/\alpha_{\text{СРМ}}(1.8 \text{ эВ})$ для исследованных образцов. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов.

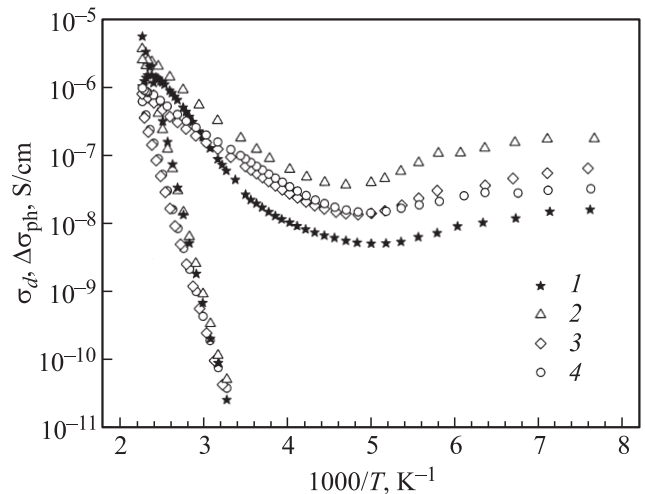


Рис. 4. Температурные зависимости фотопроводимости и темновой проводимости исследованных образцов. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам образцов.

ма спектральной зависимости $\alpha_{\text{СРМ}}$ имеет характерный для пленок $a\text{-Si:H}$ вид: экспоненциальный участок в области энергий квантов $1.4 \text{ эВ} < h\nu < 1.8 \text{ эВ}$, соответствующий оптическим переходам с участием состояний хвостов зон, и „плечо“ поглощения при энергиях квантов $h\nu < 1.4 \text{ эВ}$, определяемое состояниями дефектов в щели подвижности [17]. Как видно из рисунка, для образцов, полученных при меньшем давлении газов в реакционной камере, увеличивается поглощение в области энергий квантов $1.3\text{--}1.6 \text{ эВ}$. Наиболее ярко это увеличение проявляется для образца 1, полученного при минимальном давлении. Согласно [18], увеличение $\alpha_{\text{СРМ}}$ вблизи энергии кванта 1.4 эВ может отражать структурные изменения в материале. В работе [18] подобное изменение спектров $\alpha_{\text{СРМ}}(h\nu)$ наблюдалось при формировании нанокристаллической фазы в структуре $a\text{-Si:H}$ в результате увеличения концентрации водорода в газовой смеси при получении образцов. Таким образом, характер спектральных зависимостей коэффициента поглощения в пленке $\mu\text{-Si:H}$, полученной при наименьшем давлении, указывает на возможное присутствие в ее структуре кремниевых кластеров/кристаллитов. Заметим при этом, что в спектрах рамановского рассеяния для данного образца не наблюдается явного пика, соответствующего кристаллической фазе, при частоте $\omega_c = 520 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 4 показаны температурные зависимости темновой проводимости (σ_d) и фотопроводимости ($\Delta\sigma_{\text{ph}}$) исследованных образцов $\mu\text{-Si:H}$. Как видно из рисунка, уменьшение давления в камере приводило к некоторому увеличению проводимости сформированных пленок. Согласно результатам анализа рамановских спектров (рис. 2), это может быть связано с изменением структуры пленок.

На температурных зависимостях фотопроводимости исследованных пленок (см. рис. 4) можно выделить три характерные области:

а) область так называемого температурного гашения фотопроводимости (ТГФ), наблюдаемая при низких температурах ($T < 200$ К);

б) область активационной зависимости фотопроводимости, наблюдаемая при высоких температурах ($T > 250$ К);

в) переходная область, наблюдаемая в диапазоне температур 200–250 К.

Согласно [19], фотопроводимость аморфного гидрогенизированного кремния в областях а) и в) определяется процессами рекомбинации носителей заряда с участием состояний оборванных связей и состояний в хвосте валентной зоны. Из рис. 4 видно, что фотопроводимость образца 1 в области температур а) и в) меньше, чем фотопроводимость других исследованных образцов. Уменьшение $\Delta\sigma_{ph}$ в образце 1 по сравнению с образцами 2–4 в указанных температурных областях может быть связано с увеличением концентрации дефектов типа оборванных связей (N_D) в его структуре, поскольку известно, что рост N_D приводит как к уменьшению $\Delta\sigma_{ph}$ в области ТГФ, так и к уменьшению самого эффекта ТГФ [19]. Помимо этого, можно предположить, что наличие кремниевых нанокристаллов в образце 1 должно привести к изменению (увеличению) плотности локализованных состояний в хвосте зоны проводимости и в хвосте валентной зоны. Это в свою очередь должно привести к изменению фотопроводимости в указанных выше температурных областях. Из рис. 4 также видно, что в области высоких температур наблюдается значительное увеличение энергии активации фотопроводимости образца 1, полученного при наименьшем давлении, по сравнению с остальными исследованными образцами. Это может быть вызвано как смещением уровня Ферми к валентной зоне, так и появлением дополнительных уровней в щели подвижности, обусловленных наличием нанокристаллов в структуре пленки [20].

4. Заключение

В работе исследованы структурные, оптические и фотоэлектрические свойства пленок полиморфного гидрогенизированного кремния, полученных при различном давлении газов в реакционной камере. Исследование спектральных зависимостей коэффициента поглощения указывает на увеличение доли нанокристаллов кремния в структуре пленок по мере уменьшения давления газов в процессе их осаждения. Малая объемная доля нанокристаллической фазы не приводила к существенным изменениям на спектрах рамановского рассеяния, но влияла на оптические и фотоэлектрические свойства пленок pn -Si:H.

Работа проведена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова при частичной финансовой

поддержке грантом РФФИ № 12-02-00751-а и ГК № 16.552.11.7081.

Список литературы

- [1] P. Roca i Cabarrocas, A. Fontcuberta i Morral, Y. Poissant. *Thin Sol. Films*, **403–404**, 39 (2002).
- [2] M.Y. Soro, M.E. Gueunier-Farret. *J. Appl. Phys.*, **109**, 023 613 (2011).
- [3] M. Brinza, G.J. Adriaenssens, P. Roca i Cabarrocas. *Thin Sol. Films*, **427**, 123 (2003).
- [4] J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas. *J. Non-Cryst. Sol.*, **299–302**, 599 (2002).
- [5] G. Ganguly, A. Matsuda. *Phys. Rev. B*, **47**, 3661 (1993).
- [6] P. Roca i Cabarrocas. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 31 (2000).
- [7] P. Roca i Cabarrocas. *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 1674 (1994).
- [8] A. Fontcuberta i Morral, R. Brenot, E.A.G. Hamers, R. Vanderhaghen, P. Roca i Cabarrocas. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 48 (2000).
- [9] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlík, Z. Kozisek, O. Stika, A. Triska. *Sol. Energy Mater.*, **8**, 411 (1983).
- [10] N.M. Liao, W. Li, Y.D. Jiang, Y.J. Kuang, K.C. Qi, Z.M. Wu, S.B. Li. *Appl. Phys. A*, **91**, 349 (2008).
- [11] N. Maley, D. Beeman, J.S. Lannin. *Phys. Rev. B*, **38**, 10 611 (1988).
- [12] H. Richter, Z.P. Wang, L. Ley. *Sol. St. Commun.*, **39** (5), 625 (1981).
- [13] T. Kaneko, M. Wagashi, K. Onisawa, T. Minemura. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1865 (1994).
- [14] P. Gogoi, P.N. Dixit, P. Agarwal. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **91**, 1253 (2007).
- [15] А.В. Емельянов, А.Г. Казанский, П.К. Кашкаров, О.И. Коньков, Е.И. Теруков, П.А. Форш, М.В. Хенкин, А.В. Кукин, М. Beresna, P. Kazansky. *ФТП*, **46**, 769 (2012).
- [16] В.Г. Голубев, В.Ю. Давыдов, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. *ФТТ*, **39**, 1348 (1997).
- [17] D. Han, G. Yue, J.D. Lorentzen, J. Lin, H. Habuchi, Qi Wang. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1882 (2000).
- [18] A.G. Kazanskii, G. Kong, X. Zeng, H. Hao, F. Liu. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 2282 (2008).
- [19] M. Hoheisel, R. Carius, W. Funs. *J. Non-Cryst. Sol.*, **59–60**, 457 (1983).
- [20] G. Schumm, C.-D. Abel, G.H. Bauer. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137–138**, 351 (1991).

Редактор Т.А. Полянская

Effect of deposition conditions of polymorphous silicon films on their structural, electrical and optical properties

*M.V. Khenkin**, *A.V. Emelyanov**, *A.G. Kazanskii**,
P.A. Forsh⁺, *P.K. Kashkarov*^{*+}, *E.I. Terukov*^{•≠},
D.L. Orekhov[≠], *P. Roca i Cabarrocas*[^]

* Department of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119991 Moscow, Russia

+ National Researchcentre „Kurchatov Institute“,
123182 Moscow, Russia

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

≠ Scientific Technical Centre,
194021 St.Petersburg, Russia

^ LPICM-CNRS, École polytechnique,
91128 Palaiseau, France

Abstract We have studied structural, optical and photoelectric properties of polymorphous silicon thin films, obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition from high pressure silane and hydrogen gas mixture. Change of gas mixture pressure in deposition chamber did not affect substantially films Raman spectra, but resulted in changes of photoconductivity value and shape of spectral dependencies of absorption coefficient measured by constant photocurrent method. Observed changes in optical and photoelectric parameters of the films are associated with certain modification of their structure caused by variation of deposition parameters.