

УДК 544.556.1:537.533.9

Посвящается юбилею академика Ф.А. Кузнецова

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ.
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТ****П.Л. Новиков¹, О.И. Семенова¹, В.Г. Щукин², Р.Г. Шарафутдинов²**¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск,
e-mail: novikov@isp.nsc.ru²Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 16 ноября 2011 г.

С доработки — 25 января 2012 г.

Исследованы структурные и фотоэлектрические свойства низкотемпературных кремниевых микрокристаллических слоев, полученных новым методом электронно-пучковой плазмы, образующейся при воздействии электронного пучка на сверхзвуковой поток исходных газовых смесей. На основании экспериментов и выполненных методом Монте-Карло расчетов установлено, что зависимость проводимости слоев $\mu\text{-Si:H}$ от степени кристаллическости материала описывается в рамках теории перколяции.

Ключевые слова: тонкопленочные солнечные элементы, проводимость тонких пленок, метод Монте-Карло, перколяционный кластер.

ВВЕДЕНИЕ

Аморфный ($\alpha\text{-Si:H}$) и микрокристаллический ($\mu\text{-Si:H}$) гидрированный кремний широко используются в микро- и оптоэлектронике при создании различных устройств, в частности, тонкопленочных солнечных элементов (СЭ), светодиодов, оптических датчиков для записи видеoinформации, электродов в литий-ионных аккумуляторах. Возможности формирования пленочных структур большой площади (особенно на гибких подложках) открывают перспективные направления для более широкого использования этих уникальных материалов в современной промышленности высоких технологий.

Исследования материалов для солнечной энергетики показали, что пленки $\mu\text{-Si:H}$, полученные при низких (100—250 °С) температурах, являются более перспективным фоточувствительным слоем для современных тонкопленочных СЭ [1—3] по сравнению с $\alpha\text{-Si:H}$ благодаря следующим свойствам: более высокая устойчивость к световой деградации; высокое значение коэффициента поглощения в видимой области спектра; оптимальная величина E_g (ширина запрещенной зоны); более высокие значения проводимости.

В работах [4, 5] отмечается, что пленки кремния с долей кристаллической фазы не ниже 40 % наиболее пригодны для формирования солнечных элементов. Поэтому развитие новых методов получения слоев кремния с высокой долей кристаллической фазы, изучение их структуры и свойств остаются актуальными.

Отличительной особенностью $\mu\text{-Si:H}$ является сложная структура, включающая аморфную матрицу, наноразмерные кристаллиты, поры и межфазовые границы. Процессы переноса заряда в таких неупорядоченных гетерогенных системах наиболее часто рассматриваются в рамках механизма прыжковой проводимости [6]. В работе [7] с помощью эффекта Холла исследована подвижность носителей в легированных пленках $\mu\text{-Si:H}$ и для объяснения экспериментальных результатов предложена модель, базирующаяся на теории протекания [8].

Целью работы являлось исследование проводимости и структуры слоев микрокристаллического кремния, полученных оригинальным запатентованным струйным плазмохимическим методом [9, 10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод осаждения пленок кремния основан на создании электронно-пучковой плазмы, образующейся при воздействии электронного пучка высокой энергии на сверхзвуковой поток исходных газовых смесей, содержащих моносилан и аргон. Для формирования пучка электронов использовали электронную пушку с полым катодом.

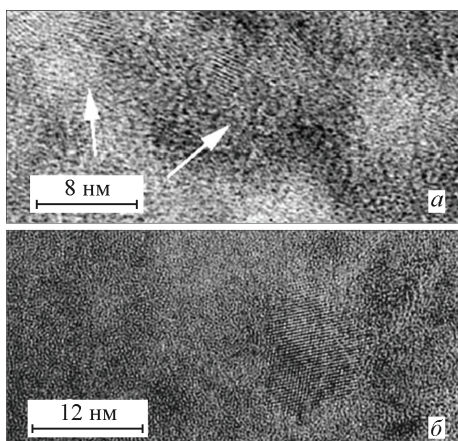
Пленки для исследований получали в широком диапазоне экспериментальных параметров: температуру подложек изменяли от 100 до 250 °С, энергию пучка электронов (U_{beam}) — от 0,6 до 2 кэВ, ток пучка электронов (I_{beam}) — от 100 до 350 мА, поток газа-носителя аргона $G(\text{Ar})$ — от 4 до 50 н.л./мин (н.л. — нормальный литр), концентрацию моносилана $\text{C}(\text{SiH}_4)$ в газовом потоке — от 0,1 до 5 %, давление в реакторе от — 13 до 67 Па. В качестве подложек использовали пластины монокристаллического кремния с верхним слоем термического оксида толщиной 100 нм, а также стеклянные пластины Corning толщиной 0,7 мм. Толщину пленок измеряли на сканирующем эллипсометре ЛЭФ-81 Микроскан и по спектрам отражения в ближней ИК области (800—2000 нм) на спектрофотометре UV-3101 PCShimadzu.

Информацию о структуре пленок получали из анализа спектров комбинационного рассеяния (КР) света. Спектры КР регистрировали на спектрометре Triplemate, SPEX, оборудованном многоканальным CCD-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектры возбуждались излучением Ar^+ лазера с длиной волны 488 нм мощностью не выше 5 мВт на поверхности образца, чтобы предотвратить кристаллизацию в слоях кремния. Тонкую структуру пленок исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-4000 EX).

Измерения темновой и фотопроводимости слоев выполнены четырехзондовым методом на тестовых структурах: пластина Si/100 нм термического SiO_2 /500 нм $\mu\text{c-Si:H}$. На поверхность наносили в вакууме контактные сетки из алюминия. Источником излучения служила лампа, близкая по характеристикам к источнику спектра AM 1.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптические и электрофизические свойства слоев кремния связаны с особенностью структуры, которая определяется размерами и концентрацией кристаллических включений в аморфной матрице, наличием пор и межфазовых границ. Ранее [11] нами были определены основные параметры, влияющие на процесс осаждения, а также условия роста слоев с высокой фоточувствительностью (отношением фотопроводимости к темновой проводимости). Для получения микрокристаллических пленок при температуре подложек ниже 250 °С необходимо воздействие низкоэнергетичных ионов аргона. Увеличение ионной бомбардировки (вблизи сверхзвукового сопла) приводит к разрушению кристаллической структуры и даже частичной аморфизации



внутри кристаллических зерен, как видно из снимка, полученного в HRTEM (высокоразрешающем электронном микроскопе), на рис. 1, а. Такие слои не обладают фоточувствительностью. Пленка с оптимальной структурой, имеющая высокую фотопроводимость, показана на рис. 1, б. Размеры кристаллитов обычно варьировались от 5 до 10 нм.

Рис. 1. HRTEM-изображение слоев $\mu\text{c-Si:H}$, синтезированных при 200 °С на подложках Si/100 нм SiO_2 , после удаления подложки и утонения пленки: для пленки, полученной вблизи среза сопла (а), для пленки вдали от сопла (б)

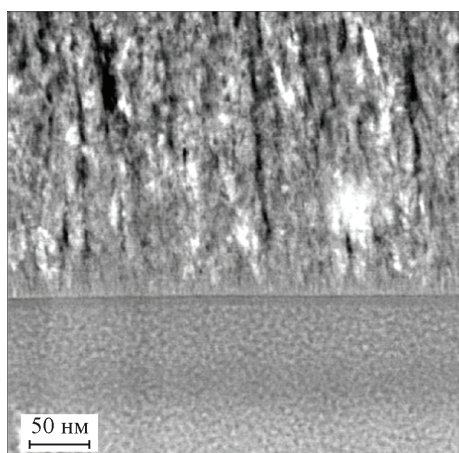


Рис. 2. ТЕМ-изображение поперечного среза слоев $\mu\text{c-Si:H}$, синтезированных при 200°C на стекле

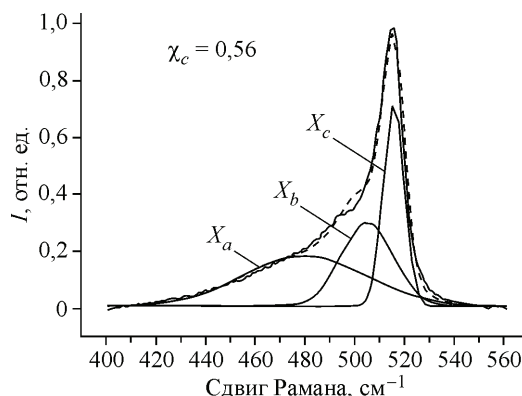


Рис. 3. Применение методики вычисления доли кристалличности χ_c по спектру КР. X_a , X_b и X_c — площади под гауссовыми пиками, отнесенными к аморфному, нанокристаллическому и кристаллическому материалу соответственно

Надежно установлено во многих работах, что для пленок $\mu\text{c-Si:H}$, полученных распространенным методом PECVD (осаждение из газовой фазы при воздействии радиочастотного разряда), кристалличность увеличивается с толщиной слоя, а на границе с подложкой наблюдается переходной слой аморфного кремния [12]. В варианте PECVD для роста $\mu\text{c-Si:H}$ всегда используется сильное разбавление моносилана водородом, вплоть до 99 % водорода. Это позволило реализовать технологический прием, когда за счет изменения соотношения SiH_4/H_2 непосредственно в процессе осаждения удалось синтезировать более однородные по структуре пленки [4].

Для получения более важной информации о структуре слоев по толщине были изготовлены поперечные срезы с использованием стандартной процедуры ионного утонения. Представленный на рис. 2 поперечный срез пленки $\mu\text{c-Si:H}$ на подложке из стекла показывает выраженную колончатую структуру, наличие тонкого переходного аморфного слоя толщиной около 10 нм вблизи границы с подложкой, наличие пор (светлые области на рисунке). Таким образом, структура слоев не отличается от структуры пленок, получаемых традиционным методом PECVD, но в процессе роста мы не использовали разбавление водородом, что является существенным технологическим преимуществом развиваемого метода.

Для простой экспрессной характеристики структуры, не требующей сложной процедуры подготовки образцов, снимали спектры КР. Для количественной оценки использовали параметр (χ_c) — доля кристаллической фазы, которую вычисляли при помощи известной [12] процедуры разложения спектров КР на три гауссовых пика с центрами при 480 cm^{-1} для аморфной компоненты, в диапазоне $515\text{—}518\text{ cm}^{-1}$ для кристаллической области и в диапазоне $505\text{—}510\text{ cm}^{-1}$ для области, соответствующей кристаллитам малых размеров $5\text{—}10\text{ nm}$ (рис. 3). Долю кристалличности определяли по следующей формуле:

$$\chi_c = \frac{X_b + X_c}{\alpha \cdot X_a + X_b + X_c},$$

где X_a , X_b , X_c — проинтегрированные интенсивности аморфной, нано- и кристаллической компонент соответственно; α — коэффициент, вычисляемый по предложенному в [12] эмпирическому соотношению:

$$\alpha(D) = 0,1 + \exp\left(-\frac{D}{250}\right),$$

где D — диаметр кристаллитов в нанометрах. Для пленок с малыми размерами кристаллитов (как в нашем случае) $\alpha \approx 1$.

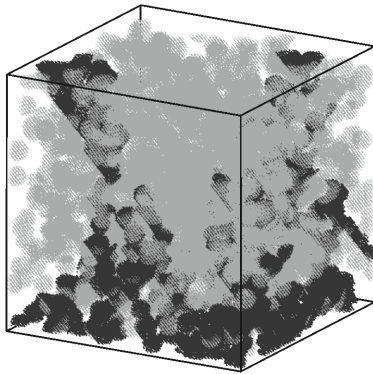
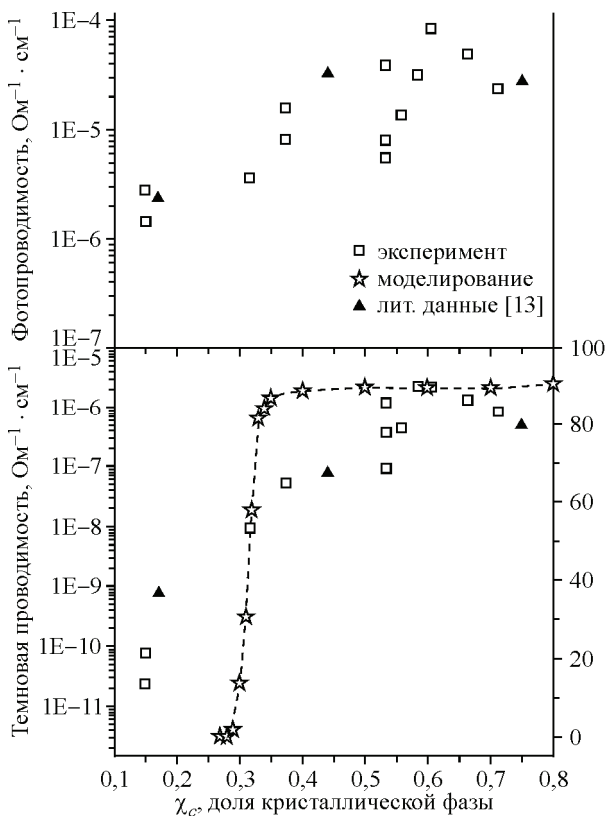


Рис. 4. Типичная структура, полученная моделированием на базе модели перекрывающихся сфер.

Серым цветом показан кристаллический объем, который не образует перколяционного кластера, черным — перколяционный кластер, серое поле — аморфная фаза

Анализ полученных экспериментально зависимостей фото- и темновой проводимости пленок $\mu\text{-Si:H}$ от доли кристаллической фазы χ_c показывает наличие резкого (на несколько порядков величины) изменения проводимости вблизи некоторого порога концентрации кристаллитов в аморфной матрице. При дальнейшем увеличении χ_c проводимость практически не меняется. Было сделано предположение, что проводимость в пленках кремния осуществляется по перколяционному кластеру, образованному нанокристаллическими включениями, случайно распределенными по объему материала. Для проверки сделанного предположения в рамках моделирования Монте-Карло на основе модели перекрывающихся сфер [8] была вычислена вероятность P образования перколяционного кластера в зависимости от χ_c . Массив моделирования представлял собой объем размером $128 \times 128 \times 128$ узлов ($\sim 17 \times 17 \times 17$ нм), часть которого заполняли нанокристаллы (рис. 4).

Каждый нанокристалл представлял собой квазисферический кластер атомов, расположенных в узлах алмазоподобной кристаллической решетки. Размер кластера составлял 2 нм. Для заданного числа нанокристаллов генерировали 100 их случайных конфигураций и регистрировали число тех из них, в которых соприкасающиеся сферы формировали цепочку (перколяционный кластер), "шунтирующую" противоположные грани кубического массива. Искомую зависимость $P(\chi_c)$ строили путем повторения описанной процедуры для различных плотностей нанокластеров в массиве, соответствующих доле кристалличности от 0,2 до 0,8.



Скачок темновой проводимости экспериментальных образцов в интервале от 0,2 до 0,3 составляет почти 3 порядка. Это указывает на пороговый характер зависимости проводимости от χ_c , хотя совокупность экспериментальных точек не позволяет установить значение порога точнее, чем $0,25 \pm 0,05$. Заметим, что погрешность 5 % сравнительно невелика на масштабах полного диапазона χ_c , в котором распределена доля кристаллической фазы наших образцов. Значение порога протекания 0,28, вычисленное в рамках моделирования, в пределах экспериментальной погрешности согласуется с экспериментальными результатами (рис. 5). Дополнительные исследования показали, что такое же значение порога протекания получается при моделировании на массиве объемом $256 \times 256 \times 256$ узлов.

Рис. 5. Сравнение экспериментальных зависимостей значений темновой и фотопроводимости от доли кристаллической фазы в пленках кремния и результатов, полученных численным моделированием

ВЫВОДЫ

Пленки микрокристаллического кремния получены струйным методом с активацией электронным пучком. В широком диапазоне изменения параметров осаждения исследованы зависимости проводимости слоев $\mu\text{-Si:H}$ от структуры. Моделирование процессов переноса носителей заряда в рамках теории протекания показало качественное соответствие экспериментальных и расчетных данных. Полученные значения фотопроводимости слоев кремния свидетельствуют об их высокой фоточувствительности, необходимой для создания на базе этих слоев тонкопленочных кремниевых солнечных элементов.

Авторы выражают благодарность А.К. Гутаковскому за HREM снимки, Б.А. Колесову за снятие спектров КР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vetterl O., Finger F., Carius R. et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2000. – **62**. – P. 97 – 108.
2. *Kondo M., Nasuno Y., Mase H., Wada T., Matsuda A.* // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – **299-302**. – P. 108 – 112.
3. *Hegedus S.* // Prog. Photovoltaics. – 2006. – **14**. – P. 393.
4. *Guha S.* // Phys. Status Solidi. – 2010. – **A207**. – P. 671 – 677.
5. *Mukhopadhyay S., Goswami R., Ray S.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2009. – **93**. – P. 674 – 679.
6. *Ambrosone G., Cosci U., Cassinese A. et al.* // Thin Solid Films. – 2007. – **515**. – P. 7629 – 7633.
7. *Overhof H., Otte M., Schmidtke M.* // J. Non-Cryst. Solids. – 1998. – **227-230**. – P. 992 – 995.
8. *Шкловский Б.И., Эфрос А.Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979.
9. *Шарафутдинов Р.Г., Карстен В.М., Полисан А.А., Семенова О.И., Тимофеев В.Б., Хмель С.Я.* // Пат. РФ № 2002103408/12, от 10.03.2003, Бюл. № 7.
10. *Sharafutdinov R.G., Khmel S.Ya., Shchukin V.G. et al.* // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2005. – **89**. – P. 99 – 111.
11. *Bilyalov R., Poortmans J., Sharafutdinov R. et al.* // Circuits, Devices and Systems. IEE Proceedings. – 2003. – **150**, N 4. – P. 293 – 299.
12. *Das D., Jana M., Barua A.K. et al.* // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – **41**, N 3A. – P. 229 – 232.
13. *Kamei T., Stradins P., Matsuda A.* // Appl. Phys. Lett. – 1999. – **74**, N 12. – P. 1707 – 1709.