

Твердотельная электроника

УДК 535.341.08 : 621.315.592

А.В. Емельянов¹, А.Г. Казанский¹, д-р физ.-мат. наук, П.К. Кашкаров^{1,2}, д-р физ.-мат. наук, С.Ю. Ларкин^{3,4}, канд. техн. наук, Е.И. Новиков⁴, канд. техн. наук, П.А. Форш^{1,2}, канд. физ.-мат. наук, М.В. Хенкин¹

Исследование спектральных зависимостей коэффициента поглощения в тонких пленках гидрированного кремния методом постоянного фототока с модулированным возбуждением

Исследованы спектральные зависимости коэффициента поглощения в тонких пленках аморфного гидрированного кремния, полученных разложением смеси моносилана и водорода при относительной доле водорода в газовой смеси, соответствующей условиям начала формирования нанокристаллической фазы в структуре пленок. Для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения предложен и использован модифицированный метод постоянного фототока, основанный на модуляции возбуждающего светового потока. Исследовано влияние освещения различной длительности на спектры поглощения пленок, измеренных предложенным методом. По результатам исследования пленок a-Si:H, полученных в условиях, соответствующих началу формирования кристаллической фазы, можно предположить наличие в структуре пленок нанокристаллов кремния, влияющих на оптические свойства a-Si:H.

Spectral dependences of absorption coefficient in thin films of amorphous hydrogenated silicon are investigated. Silicon films were obtained by decomposition of monosilane and hydrogen mixture under hydrogen portion, corresponding to conditions of the beginning of nanocrystalline phase formation in structure of films. A new modification of the constant photocurrent method, based on the modulation of the exciting light flux, is developed and used to measure the spectral dependence of the absorption coefficient. The effect of illumination of different duration on films absorption spectra, measured by the proposed method, is investigated. According to the study of a-Si:H films, obtained under conditions corresponding to the beginning of formation of the crystalline phase, we can assume the presence of silicon nanocrystals in structure of the films and nanocrystals influence on the optical properties of a-Si:H.

Ключевые слова: протокристаллический кремний, моносилан, кремниевый нанокристалл, рамановская спектроскопия, метод по-

стоянного фототока, фотопроводимость, спектр поглощения

Введение

Пленки аморфного (a-Si:H) и нанокристаллического (nc-Si:H) гидрированного кремния широко используются при создании различных тонкопленочных оптоэлектронных и электронных приборов. Основным методом их получения является разложение в тлеющем разряде смеси газов моносилана (SiH₄) и водорода (H₂). Структура выращиваемых пленок определяется параметрами технологического процесса, наиболее существенный из которых – объемное соотношение газов в газовой смеси ($RH = [H_2]/[SiH_4]$). В частности, для пленок, полученных при температуре подложки $TS=220\text{ }^\circ\text{C}$, увеличение RH от 10 до 40 приводит к увеличению объемной доли нанокристаллической фазы в структуре пленок от 10 до 80 % [1].

К настоящему времени свойства пленок гидрированного кремния с двухфазной структурой в области перехода от аморфной к нанокристаллической структуре исследованы достаточно подробно. Свойства же пленок гидрированного кремния, полученных в условиях, соответствующих началу формирования нанокристаллической фазы, так называемого протокристаллического кремния, исследованы в значительно меньшей степени. В то же время, результаты исследований, проведенных с использованием просвечивающей электронной микроскопии и измерений спектров рамановского рассеяния [2, 3], указывают на то, что в пленках образуются области нанометровых размеров, сформированные из нанокристаллов кремния. Можно предполагать, что наличие кремниевых нанокристаллов в таких пленках влияет на их физические свойства.

Целью данной работы является исследование оптических свойств пленок аморфного гидрированного кремния, полученных в условиях,

соответствующих началу формирования нанокристаллической фазы в структуре пленок.

1. Получение образцов пленок гидрированного кремния и методы их исследования

Пленки, толщиной 1 мкм, получены при разложении смеси SiH₄ и H₂ в плазме высокочастотного тлеющего разряда ($f = 13,56$ МГц) при температуре кварцевой подложки 170 °С. Мощность разряда и давление газов в реакционной камере составляли, соответственно, 5 Вт и 133 Па. Объемное соотношение газов в реакционной камере $RH=[H_2]/[SiH_4]$ изменялось от 3 до 10 для различных образцов серии. Для проведения фотоэлектрических измерений на поверхности пленок напылялись контакты из алюминия. Измерения проводились в криостате в вакууме при остаточном давлении 10-3 Па после отжига пленок при температуре 170 °С в течение 15 мин.

Информация о структуре пленок получена из анализа спектров рамановского рассеяния, измеренных с помощью микрорамановского спектрометра при освещении пленок излучением с длиной волны 488 нм. Спектральная зависимость коэффициента поглощения α исследованных пленок в области края поглощения измерялась модифицированным методом постоянного фототока, суть которого описана ниже.

2. Метод постоянного фототока с модулированным возбуждением

Исследования спектральных зависимостей коэффициента поглощения α полупроводниковых материалов в области края поглощения позволяют получать информацию об электронных состояниях и распределении их плотности в запрещенной зоне полупроводников. В случае объемных полупроводников спектральные зависимости α получаются из измерения оптических спектров коэффициента пропускания и отражения. В то же время для тонких полупроводниковых пленок малая величина произведения αd в области края поглощения, где d – толщина пленки, не позволяет получить спектральную зависимость коэффициента поглощения α из оптических измерений. В этом случае для исследования фоточувствительных материалов, в том числе пленок a-Si:H и nc-Si:H, используются методы, основанные на измерении фотопроводимости, в частности, широко применяемый метод постоянного фототока (constant photocurrent method – CPM) [4]. В данном мето-

де спектральная зависимость коэффициента поглощения α определяется из спектрального распределения интенсивности падающего света, поддерживающей постоянную по спектру величину фотопроводимости. Таким образом, метод постоянного фототока чувствителен только к поглощению, приводящему к возникновению свободных носителей заряда. Кроме того, для корректной работы метода необходимо, чтобы выполнялось предположение о независимости времени жизни неравновесных носителей заряда τ от энергии возбуждающего кванта в условиях постоянной концентрации носителей заряда в зонах.

В то же время имеющиеся в литературе [5] данные указывают на то, что для пленок аморфного кремния использование «традиционного» метода CPM, основанного на измерении стационарной фотопроводимости (DC CPM), может привести к ошибкам в определении спектральной зависимости α . Это связано с влиянием энергии кванта света $h\nu$, возбуждающего неравновесные носители заряда, на заполнение рекомбинационных центров и, соответственно, на время жизни носителей τ . Указанная зависимость $\tau(h\nu)$ в условиях постоянного по спектру фототока приводит к искажению измеряемой спектральной зависимости α , полученной методом DC CPM. С целью устранения указанного недостатка авторами предложен и использован метод измерения спектральных зависимостей α при модулированном с большой частотой фототоке (AC CPM).

Обоснование метода заключается в следующем. Пусть на образец падает свет, интенсивность которого модулируется с частотой ω ($\omega = 2\pi f$):

$$I = I_0(1 - \cos(\omega t)),$$

где I_0 – амплитудное значение интенсивности. Изменение концентрации неравновесных носителей заряда Δn в условиях модулированного возбуждения можно описать уравнением кинетики рекомбинации [6]:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = \alpha\beta I_0(1 - \cos(\omega t)) - \frac{\Delta n}{\tau},$$

где β – квантовый выход. В случае полупроводникового материала (каким является a-Si:H), содержащего ловушки носителей заряда, решение данного уравнения для амплитудного значения Δn_0 зависящей от времени составляющей Δn имеет вид:

$$\Delta n_0 = \frac{\alpha \beta I_0 \tau}{\sqrt{1 + (\omega \tau_r)^2}}$$

где τ_r – время релаксации фототока или время фотоответа. При больших значениях частоты модуляции ($\omega \gg 1/\tau_r$) последнее выражение преобразуется к виду:

$$\Delta n_0 = \frac{\alpha \beta I_0 \tau}{\omega \tau} = \frac{\alpha \beta I_0}{\omega}$$

Как следует из этого выражения, при больших частотах модуляции света величина Δn_0 не зависит от времени жизни носителей заряда. Поскольку фототок прямо пропорционален концентрации неравновесных носителей заряда, то амплитуда $\Delta \sigma_0$ переменной составляющей фотопроводимости $\Delta \sigma_{\approx}$ также не зависит от времени жизни носителей заряда при её измерении в условиях модуляции света с высокой частотой ($\omega \gg 1/\tau_r$). Соответственно спектральная зависимость $\Delta \sigma_0$, измеренная при $\omega \gg 1/\tau_r$, должна отражать спектральную зависимость коэффициента поглощения α .

На рис. 1 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения (α_{CPM}) в относительных единицах, полученные методами DC CPM и предложенным методом AC CPM ($f = 120 \text{ Гц}$) для пленки, осажденной при $RH = 10$. Как видно, наблюдается некоторое отличие спектральных зависимостей, что связано, по мнению авторов, с влиянием спектральной зависимости τ на спектр α_{CPM} , полученный методом DC CPM.

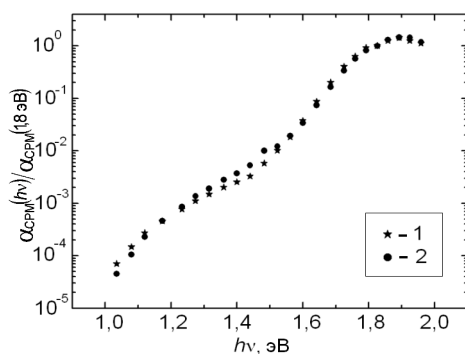


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методами AC CPM (1) и DC CPM (2)

На рис. 2 изображено отношение спектров α_{CPM} , полученных методами AC и DC CPM.

Если сделанное выше предположение справедливо, то спектральная зависимость данного отношения должна отражать спектральную зависимость τ в условиях постоянного по спектру фототока, то есть в условиях DC CPM.

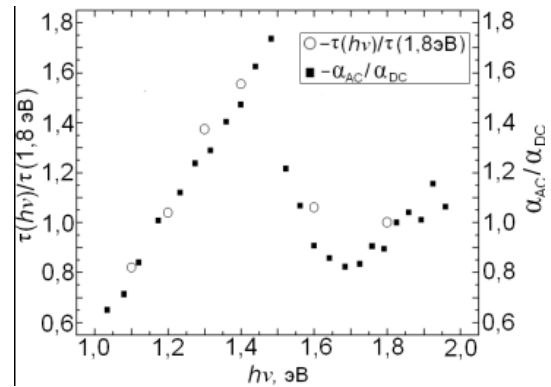


Рис. 2. Спектральные зависимости нормированного времени жизни носителей (круги) и отношения коэффициентов поглощения, измеренных методами AC CPM и DC CPM (квадраты)

Можно показать, что измерение при некоторой энергии кванта $h\nu$ стационарной фотопроводимости $\Delta \sigma_{=}$, полученной при постоянном возбуждении, и амплитуды нестационарной фотопроводимости $\Delta \sigma_0$, полученной в условиях $\omega \gg 1/\tau_r$, позволяет получить информацию о величине τ при данной энергии кванта. В частности, можно показать, что

при высоких частотах модуляции справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\Delta \sigma_0(h\nu)}{\Delta \sigma_{=}} = \frac{\tau(1,8_{\text{эВ}})}{\tau(h\nu)}$$

Спектральная зависимость τ , полученная с использованием приведенного выше соотношения из измерений фотопроводимости пленки при постоянном и модулированном возбуждении и нормированная на значение τ при энергии кванта $h\nu = 1,8_{\text{эВ}}(\tau_{1,8_{\text{эВ}}})$, изображена на рис. 2. Как следует из рис. 2, различие между спектральными зависимостями α_{CPM} , полученными различными методами (AC CPM и DC CPM), проявляется в тех же областях энергий квантов, где τ более всего отличается от константы. В дальнейшем все измерения спектров α_{CPM} для исследованных образцов проводились предложенным методом AC CPM.

3. Результаты и обсуждение

Спектры рамановского рассеяния для всех исследованных пленок имели вид, характерный для a-Si:H, с ярко выраженным максимумом около частоты $\nu = 480 \text{ см}^{-1}$, соответствующей поперечной оптической фононной моде аморфной структуры (рис. 3). По мнению авторов [2], наличие малой доли нанокристаллических включений в структуре пленок (порядка не-

скольких процентов), не приводящее к возникновению в спектре рамановского рассеяния заметного максимума при $\nu = 520 \text{ см}^{-1}$, соответствующего кристаллической фазе, может, тем не менее, вызвать некоторое смещение в область больших частот максимума, наблюдаемого вблизи $\nu = 480 \text{ см}^{-1}$. Согласно проведенным исследованиям для пленки, полученной при $R_H = 10$, положение данного максимума было смещено на $\Delta\nu = 10 \text{ см}^{-1}$ в область высоких частот относительно его положения для пленки, полученной при $R_H = 3$. Это указывает на возможное наличие в структуре исследованных пленок небольшой доли нанокристаллов, которая растет по мере увеличения соотношения R_H в процессе получения пленок.

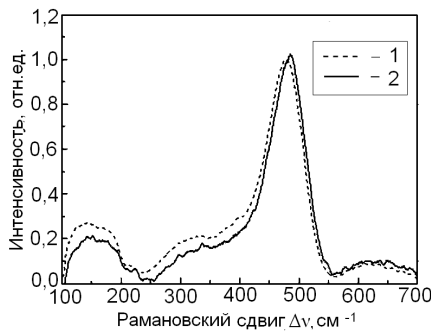


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния, полученные для пленок с $R_H=3$ (1) и $R_H=10$ (2)

Для всех исследованных пленок спектральные зависимости α_{CPM} , имели форму, характерную для спектральных зависимостей α , наблюдаемых в a-Si:H: экспоненциальная зависимость в области энергий 1,5...1,7 эВ и «плечо» поглощения в области $h\nu < 1,4 \text{ эВ}$, соответствующее поглощению на состояниях дефектов типа оборванных связей. Известно, что длительное освещение a-Si:H межзонным светом приводит к увеличению поглощения в области $h\nu < 1,4 \text{ эВ}$, вследствие увеличения концентрации оборванных связей (эффект Стеблера-Вронского [7]). Такое изменение наблюдалось авторами ранее для пленок, полученных при малых значениях R_H ($R_H = 0,5$). В то же время, проведенные исследования влияния длительного освещения на спектры α_{CPM} исследованных пленок светом с энергией кванта 1,8 эВ, либо белым светом лампы накаливания показали, что после малых времен освещения происходит некоторое уменьшение α_{CPM} в области энергий квантов 1,2...1,5 эВ. При дальнейшем освещении поглощение в области $h\nu < 1,4 \text{ эВ}$ начинает возрастать. При этом кру-

тизна экспоненциального участка зависимости $\alpha_{CPM}(h\nu)$ в области 1,5...1,7 эВ увеличивается. В качестве примера на рис. 4 представлены спектральные зависимости α_{CPM} в относительных единицах для пленки, полученной при $R_H = 10$, до (в отожженном состоянии) и после ее освещения в течение различного времени светом с энергией кванта 1,8 эВ и интенсивностью 2 мВт/см² и белым светом лампы накаливания с интенсивностью 40 мВт/см².

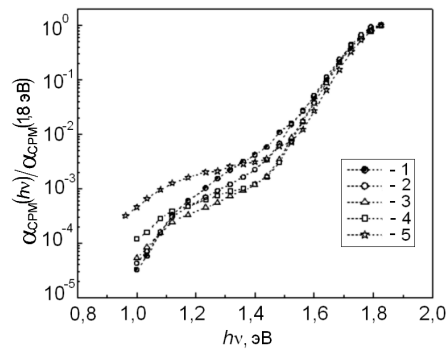


Рис. 4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения для пленки с $R_H=10$ в отожженном состоянии (1) и после освещения излучением с $h\nu = 1,8 \text{ эВ}$ (2-4) или после освещения лампой накаливания (5). Время освещения, мин: 2 – 1; 3 – 5; 4 – 60; 5 – 80

После отжига при температуре 170 C° восстанавливаются исходные спектральные зависимости, наблюдавшиеся до освещения пленки.

Так как влияние спектральной зависимости τ уже учтено в методе АС СРМ, то особенности полученных результатов связаны не с ошибками методики эксперимента, а с характером поглощения в пленках протокристаллического кремния. Полученные результаты можно объяснить, если предположить наличие в аморфной структуре исследованных пленок отдельных нанокристаллов кремния. Согласно работе [8], на границе раздела с-Si/a-Si:H разрыв края валентной зоны в 3-4 раза превышает разрыв края зоны проводимости, то есть запрещенная зона с-Si смещена вверх по энергии относительно середины щели подвижности a-Si:H. В этом случае возможен вклад генерируемых в нанокристаллах кремния электронов в фотопроводимость исследованных пленок при $h\nu < 1,2 \text{ эВ}$ и, соответственно, вклад данных оптических переходов в поглощение, регистрируемое методом СРМ. С другой стороны, возможное уменьшение при длительном освещении вследствие фотоструктурных изменений вклада нанокристаллов кремния в поглощение, регистрируемое методом СРМ, в области энергий квантов 1,2...1,5 эВ, может быть причиной наблюдаемого изменения спектральных зави-

симостей $\alpha_{СРМ}$. Данное уменьшение может быть связано с фотоиндуцированным увеличением энергетического барьера для электронов на границе нанокристалла кремния с аморфной матрицей. При дальнейшем освещении начинает преобладать эффект Стеблера-Вронского, вследствие чего мы видим возрастание поглощения в области энергий квантов $h\nu < 1,4$ эВ.

Выводы

1. Для измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения полупроводниковых материалов в области края поглощения предложен и использован модифицированный метод постоянного фототока, основанный на модуляции возбуждающего светового потока. Он позволяет избавиться от возможных в «традиционном» методе искажений спектров, обусловленных зависимостью времени жизни неравновесных носителей заряда от энергии возбуждающих носители квантов света.

2. Для исследованных пленок по мере увеличения относительной доли водорода в газовой смеси при их получении наблюдалось смещение спектрального максимума в область высоких частот, что указывает на возможное наличие в структуре пленок нанокристаллов кремния, доля которых растет с увеличением концентрации водорода.

3. После кратковременного освещения исследованных образцов пленок наблюдалось уменьшение коэффициента поглощения в области энергий квантов излучения 1,2...1,5 эВ, что может быть объяснено наличием нанокристаллов кремния в аморфной матрице. При дальнейшем освещении увеличивалось поглощение квантов с энергий, меньшей 1,4 эВ, что

связано с увеличением концентрации оборванных связей, оказывающих все большее влияние на процесс поглощения согласно эффекту Стеблера-Вронского.

Литература

1. Peculiarity of constant photocurrent method for silicon films with mixed amorphous-nanocrystalline structure / A.G. Kazanskii, G. Kong, X. Zeng, H. Hao, F. Liu // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 2282 – 2285.
2. Heterogeneity in hydrogenated silicon: Evidence for intermediately ordered chainlike objects / D.V. Tsu, B.S. Chao, S.R. Ovshinsky, S.J. Jones, J. Yang, S. Guha, R. Tsu // *Phys. Rev. B*. – 2001. – Vol. 63, № 12. – P. 125338-1 – 125338-9.
3. Structural order on different length scales in amorphous silicon investigated by Raman spectroscopy / S. Muthamann, F. Köhler, R. Carius, A. Gordijn // *Phys. Status. Solidi A*. – 2010. – Vol. 207, № 3. – P. 544 – 547.
4. Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon / M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, A. Triska // *Solid State Communication*. – 1981. – Vol. 39, № 11. – P. 1199 – 1202.
5. Уточнение метода постоянного фототока для определения плотности локализованных состояний в α -Si : H / Е.И. Теруков, Г. Мелл, О.И. Коньков, А.А. Андреев // *ФТП*. – 1986. – Т. 20, № 11. – С. 2106 – 2108.
6. *Рывкин С.М.* Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – М.: Физматгиз, 1963. – 496 с. – (Серия «Физика полупроводников и полупроводниковых приборов»).
7. *Staebler D.L., Wronski C.R.* Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si // *Appl. Phys. Lett.* – 1977. – Vol. 31, № 4. – P. 292 – 294.
8. Structural order on different length scales in amorphous silicon investigated by Raman spectroscopy / M. Schmidt, L. Korte, A. Laades, R. Stangl, Ch. Schubert, H. Angermann, E. Conrad, K.V. Maidel // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, № 19. – P. 7475 – 7480.

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Российская Федерация

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Российская Федерация

³ Публичное акционерное общество «Научно-производственный концерн «Наука», Киев, Украина

⁴ Государственный научно-исследовательский центр «Фонон», Киев, Украина

Поступила в редакцию 15 апреля 2012 г.