

Влияние атмосферы воздуха на электрические свойства двухфазных пленок гидрогенизированного кремния

М. В. Хенкин¹, Д. В. Амасев¹, А. С. Воронцов^{1,a}, П. А. Форш^{1,2},
А. Г. Казанский¹, П. К. Кашкаров^{1,2}

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники; кафедра полупроводников. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

²Национальный Исследовательский Центр «Курчатовский институт». Россия, 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1.
E-mail: ^a as.vorontsov@physics.msu.ru

Статья поступила 11.03.2015, подписана в печать 27.03.2015.

Аморфный и микрокристаллический кремний являются важными материалами для современной тонкопленочной электроники. Электрические параметры кремниевых пленок в ряде случаев зависят от окружающей образцы среды, в частности воздуха. В работе исследовано влияние окружающей атмосферы на электрические свойства двухфазных кремниевых пленок с объемной долей кристаллической фазы от 0 до 80%. Показано, что изменение проводимости двухфазных пленок в результате их выдержки в атмосфере воздуха зависит от соотношения аморфной и микрокристаллической фаз, формирующих структуру пленок. Использование двух различных технологий получения пленок позволило качественно оценить влияние на их проводимость адсорбции молекул газов из воздуха на поверхности пленок с неоднородной по толщине структурой. Для образцов с малой долей кристаллической фазы, расположенной на поверхности пленок, после их выдержки в атмосфере воздуха наблюдались особенности температурной зависимости проводимости.

Ключевые слова: аморфный гидрогенизированный кремний, микрокристаллический гидрогенизированный кремний, протокристаллический кремний, проводимость, лазерная кристаллизация.

УДК: 621.315.592. PACS: 71.23.Cq, 73.50.Pz, 79.20.Ds.

Введение

Пленки аморфного (a-Si:H) и микрокристаллического ($\mu\text{c-Si:H}$) гидрогенизированного кремния широко используются в тонкопленочной электронике, в частности при создании солнечных элементов. К основным их преимуществам относят низкую стоимость, возможность получения приборов больших площадей при широком выборе материалов подложек (в том числе гибких). Тандемные структуры a-Si:H/ $\mu\text{c-Si:H}$ обладают широким спектром поглощения и улучшенной стабильностью параметров по сравнению с аморфным кремнием. Использование подобного тандема в качестве рабочего слоя солнечной батареи позволяет увеличить ее КПД до 13% [1].

Основным методом получения пленок гидрогенизированного кремния является разложение газовой смеси моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме тлеющего разряда, так называемый метод PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition). Причем структура растущей кремниевой пленки определяется в основном соотношением объемных концентраций указанных газов $R_{\text{H}} = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ [2]. При разложении чистого моносилана или его смеси с инертными газами происходит осаждение пленок a-Si:H. Добавление водорода в реакционную камеру приводит к формированию кристаллической фазы на поверхности растущей пленки. Причем объемная доля кристаллической фазы (f_{c}) монотонно возрастает с увеличением R_{H} (см. рис. 1). Однако при любом соотношении концентраций газов у подложки

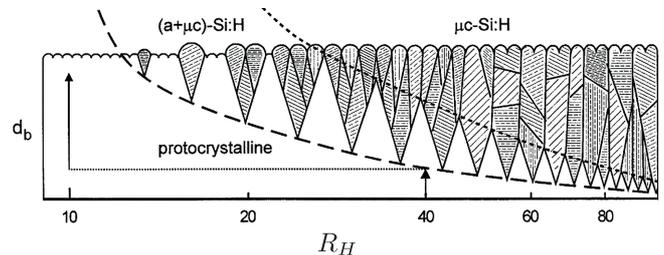


Рис. 1. Схематическое изображение распределения кристаллической фазы в пленках гидрогенизированного кремния, полученных при различных значениях R_{H}

растущей пленки остается переходный слой из аморфного кремния толщиной 6–10 нм [3].

Другим перспективным методом получения $\mu\text{c-Si:H}$ является лазерная кристаллизация пленок аморфного кремния [4]. Она позволяет с высокой точностью контролировать структуру пленки как вдоль поверхности, так и по ее толщине. Кроме того, технология лазерной кристаллизации позволяет избежать повторной стадии напыления при создании тандемных солнечных элементов. Важным для фотовольтаики преимуществом также является текстурирование поверхности обработанных лазером пленок, сопутствующее кристаллизации. Подобная модификация поверхности приводит к существенному увеличению поглощения света пленками.

В последнее время большое внимание уделяется протокристаллическому гидрогенизированному кремнию (pc-Si:H) — материалу, состоящему из a-Si:H с включением в него малой доли (менее 10%)

кремниевых нанокристаллов. По сравнению с a-Si:H этот материал обладает большей стабильностью параметров после длительного освещения и улучшенными электронными свойствами [5, 6].

Исследования двухфазных пленок гидрогенизированного кремния, полученных методом PECVD, показали, что электрические параметры таких пленок в ряде случаев зависят от окружающей среды атмосферы. Это связывают с особенностями структуры, в частности неоднородной по толщине структуре пленок, полученных методом PECVD, и при нахождении образцов в воздухе — адсорбцией кислорода и молекул воды на поверхности гранул микрокристаллов, сформированных на поверхности таких пленок. Проведенные исследования показали, что технология лазерной кристаллизации пленок a-Si:H позволяет контролируемым образом модифицировать по толщине структуру материала, используя лазерное излучение с различной энергией квантов. Поэтому в данной работе мы провели сравнительные исследования влияния атмосферы воздуха на электрические свойства пленок гидрогенизированного кремния с объемной долей нанокристаллов (f_C) от 0 до 80%. Использование различных методик получения материала позволило качественно оценить влияние состояния поверхности пленок и распределения кристаллической фазы по их толщине на адсорбцию молекул газов из воздуха и проводимость пленок.

Исследованные образцы и методика измерений

Мы исследовали влияние атмосферы воздуха на свойства пленок гидрогенизированного кремния, полученных двумя различными способами — PECVD и лазерной кристаллизацией аморфного кремния.

Для лазерного облучения использовались пленки a-Si:H, полученные при разложении газовой смеси моносилана и аргона без добавления водорода. Пленки толщиной 300 нм осаждались на кварцевые подложки, температура которых в процессе осаждения составляла 250°C. Облучение пленок проводилось Yb:KGW лазером, работающим на длине волны 515 нм. Длительность импульса составляла

300 фс при частоте повторения 200 кГц. Плотность энергии лазерных импульсов варьировалась от 0 до 10 мДж/см², что позволило получить пленки с различной объемной долей кристаллической фазы. Облучение проводилось в сканирующем режиме со скоростью сканирования 5 мм/с и двукратным перекрытием между соседними линиями сканирования.

Вторая серия пленок толщиной 1 мкм была получена при разложении смеси моносилана и водорода в плазме ВЧ тлеющего разряда при температуре кварцевой подложки 220°C. При осаждении этой серии для получения пленок с различным фазовым составом варьировалось объемное соотношение моносилана и водорода в реакционной камере $R_H = [H_2]/[SiH_4]$ в интервале от 5 до 40.

Структура пленок исследовалась при помощи анализа спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС). Для этого использовался микрорамановский спектрометр Horiba Jobin Yvon HR800 с длиной волны возбуждающего лазера 488 нм, работающий в геометрии обратного рассеяния. Используемая длина волны обуславливала сильное поглощение света исследованными пленками и, следовательно, обеспечивала малую глубину проникновения пробного лазерного пучка. Это позволило получать информацию о структуре приповерхностного слоя пленок толщиной около 50 нм.

Для проведения электрических измерений на поверхности пленок напылялись контакты из алюминия. Расстояние между контактами составляло 0.5 мм. На пленки подавалось напряжение 5 В, обеспечивающее линейность вольт-амперной характеристики. Ток через образцы регистрировался с помощью пикоамперметра Keithley 487. Измерения проводимости проводились в криостате в вакууме при остаточном давлении 10⁻³ Па.

Результаты и обсуждение

Общепринятым методом экспресс-анализа структуры двухфазных пленок гидрогенизированного кремния является спектроскопия комбинационного рассеяния света. На рис. 2, а показаны спектры КРС, измеренные для серии пленок, полученных при

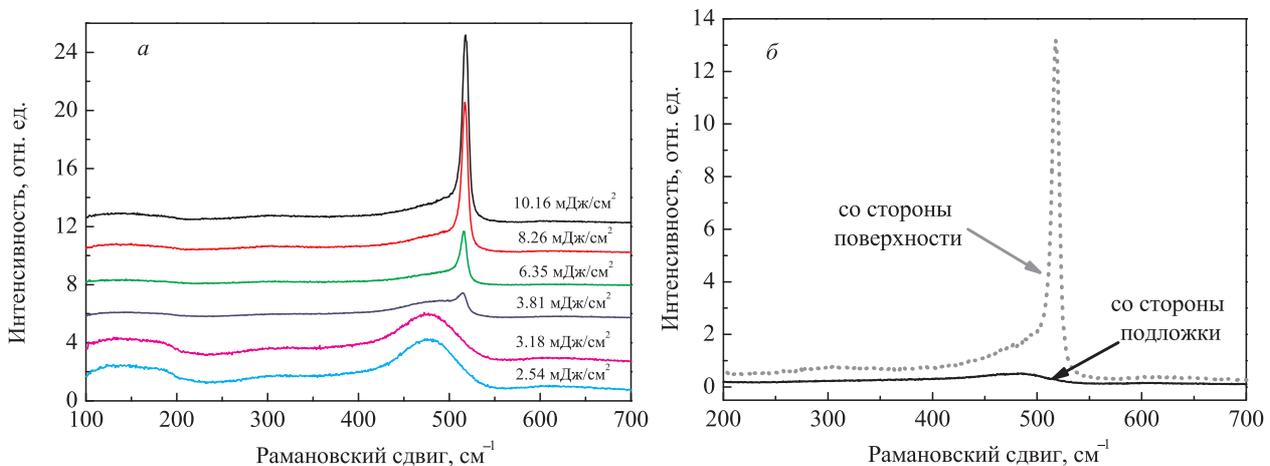


Рис. 2. Спектры КРС пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и плотностями энергии, указанными на рисунке (а). Спектры КРС пленки с максимальным содержанием кристаллической фазы, измеренные со стороны поверхности и со стороны подложки (б)

облучении a-Si:H лазерными импульсами с различной плотностью энергии. Узкий пик с максимумом около 520 см^{-1} соответствует поперечной оптической фононной моде в кристаллическом кремнии и свидетельствует о возникновении кристаллической фазы в пленке в результате лазерного облучения. Широкий максимум в области меньших частот обусловлен наложением различных колебательных мод аморфного кремния [7]. Важно отметить, что «кристаллический» пик в спектрах КРС проявляется только при доле f_C , превышающей несколько процентов. Это делает практически невозможной идентификацию протокристаллического кремния при помощи методики КРС [8].

На рис. 2, б показаны рамановские спектры пленки, облученной лазерными импульсами с максимальной интенсивностью, снятые со стороны поверхности пленки и со стороны подложки. Как видно, кристаллический пик наблюдается только на поверхности лазерно-модифицированной пленки. Это указывает на то, что при кристаллизации пленок лазером с длиной волны 515 нм возникает двухслойная структура, состоящая из $\mu\text{c-Si:H}$ на поверхности исходной пленки a-Si:H.

При анализе спектров КРС мы применили процедуру разложения спектров КРС (отражающих структуру поверхности пленок) на составляющие фононные моды двухфазных пленок гидрогенизированного кремния, подробно описанную в работе [7]. Из соотношения интенсивностей пиков вычислялась доля кристаллической фазы в пленках f_C (см. рис. 3, а). Анализ спектров КРС показал, что f_C монотонно возрастает по мере увеличения интенсивности облучения. При дальнейшем увеличении интенсивности лазерной обработки наблюдается процесс абляции пленок.

Аналогичные структурные исследования проводились для пленок второй серии, осажденной при помощи плазмохимического разложения моносилана и водорода. Зависимость объемной доли кристаллической фазы от R_H представлена на рис. 3, б. Полученные нами результаты находятся в соответствии с литературными данными, представленными

во введении. Напомним, что в данном случае, так же как при лазерной кристаллизации, происходит неравномерное распределение кристаллитов по толщине пленки. В частности, для пленок с малыми f_C кремниевые нанокристаллы должны располагаться на поверхности пленки.

Влияние атмосферы воздуха на проводимость исследованных пленок, по нашему мнению, проявлялась при измерении температурных зависимостей их темновой проводимости (σ_d). Известно, что изменения, обусловленные влиянием адсорбции примесей из воздуха (кислорода и молекул воды) на поверхность пленок гидрогенизированного кремния, имеют метастабильный характер и могут быть полностью устранены при отжиге пленок до 170°C . Заметим также, что в аморфном кремнии наблюдается эффект Стеблера–Вронского [9], возникающий при освещении пленки и приводящий к образованию метастабильных дефектов (оборванных связей) в аморфной кремниевой матрице. Изменения проводимости, вызванные этим эффектом, также устраняются при отжиге пленок до $170\text{--}180^\circ\text{C}$.

На рис. 4 представлено изменение с увеличением температуры темновой проводимости пленок a-Si:H, модифицированных лазерным облучением различной интенсивности и выдержанных в воздушной атмосфере (пустые символы), и изменение σ_d этих пленок при уменьшении температуры после их отжига в течение 5 мин при 170°C (заполненные символы). На графике также представлены аналогичные зависимости для исходной пленки a-Si:H до и после ее отжига в течение 5 мин при 170°C . Данные для модифицированной лазерным облучением пленки с объемной долей кристаллической фазы $\sim 75\%$ обозначены на рисунке как данные для $\mu\text{c-Si:H}$. Данные для пленки, облученной лазерными импульсами малой интенсивности, для которой не наблюдается кристаллический максимум на спектре КРС, отмечены на рис. 4 как протокристаллический кремний (pc-Si:H). Как видно из рисунка, в отожженном состоянии все температурные зависимости σ_d имеют активационный характер в области температур выше 320 K . По мере увеличения кристаллическости

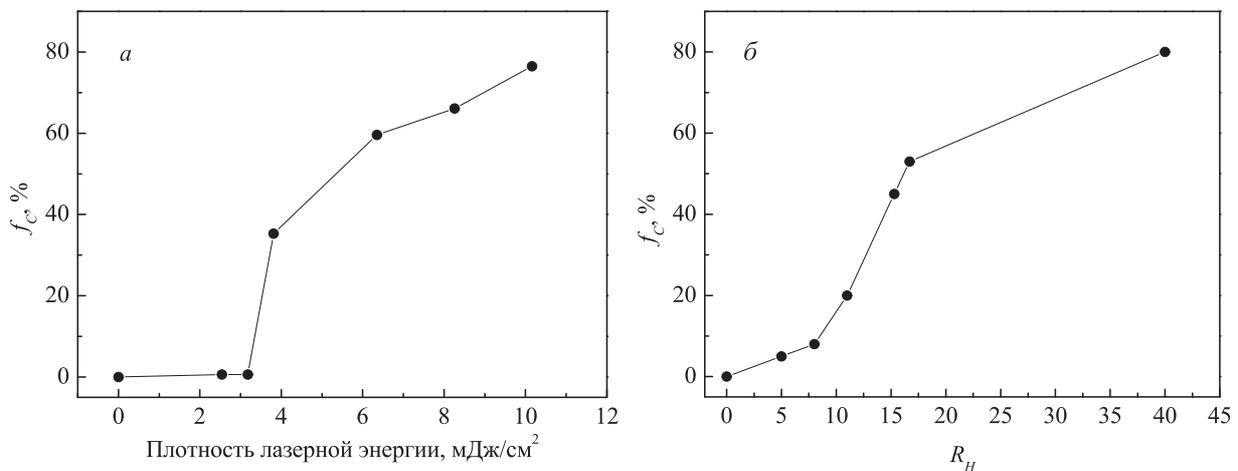


Рис. 3. Доля кристаллической фазы в структуре пленок, полученных: а — лазерным облучением a-Si:H и б — методом PECVD, как функция плотности лазерной энергии или концентрации водорода в газовой смеси соответственно

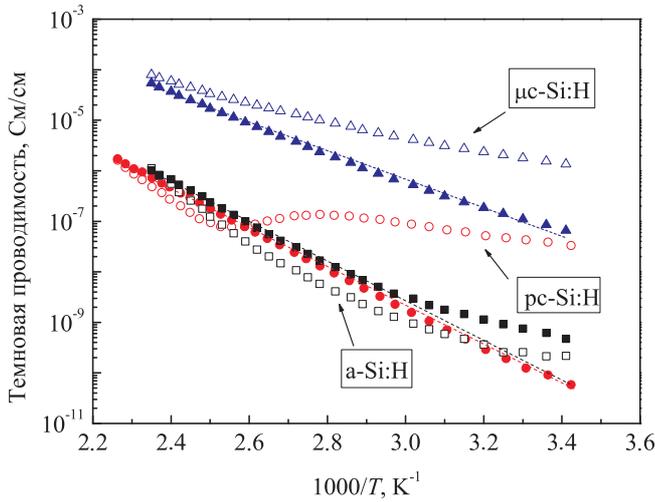


Рис. 4. Температурная зависимость темновой проводимости пленок гидрогенизированного кремния с различной долей кристаллической фазы, полученных лазерным облучением a-Si:H. Заполненные символы относятся к пленкам в отожженном состоянии; пустые символы — в неотоженном. Пунктирные линии показывают теоретические кривые, рассчитанные для указанных в тексте значений энергии активации

пленок наблюдается уменьшение энергии активации (от 0.78 эВ для a-Si:H и pc-Si:H до 0.66 эВ в случае μс-Si:H с долей кристаллической фазы 75%). При комнатной температуре соотношение проводимости пленки до и после ее отжига зависит от структуры пленки. Отжиг в вакууме приводит к увеличению проводимости пленки a-Si:H. В то же время для пленки μс-Si:H наблюдается противоположный эффект. В работе [10] показано, что адсорбция пленками a-Si:H различных компонентов воздушной среды может как увеличивать, так и уменьшать темновую проводимость пленок в зависимости от типа адсорбента. В частности, к уменьшению σ_d может приводить кислород, захваченный из воздуха на поверхность пленки и проявляющий себя в качестве акцептора. Увеличение же темновой проводимости после выдержки на воздухе пленок микрокристаллического кремния наблюдали ранее авторы работы [11]. Они связывают этот эффект с адсорбцией на поверхность пленок молекул воды из атмосферы.

Особый интерес представляет характер температурных зависимостей проводимости, полученный при повышении температуры для образца с малой долей нанокристаллов кремния, расположенных на поверхности пленки (pc-Si:H), выдержанного в атмосфере воздуха. Температурная зависимость проводимости имеет немонотонный характер. В области температур 65–85°С наблюдается уменьшение проводимости с ростом температуры. Аналогичный характер температурной зависимости проводимости наблюдается для пленки pc-Si:H, полученной методом PECVD, представленной на рис. 5 совместно с данными для пленки pc-Si:H, полученной методом лазерной модификации a-Si:H. Целесообразно отметить, что данные образцы характеризуются неоднородной по толщине пленки структурой материала, что может быть одним из факторов, приводящих

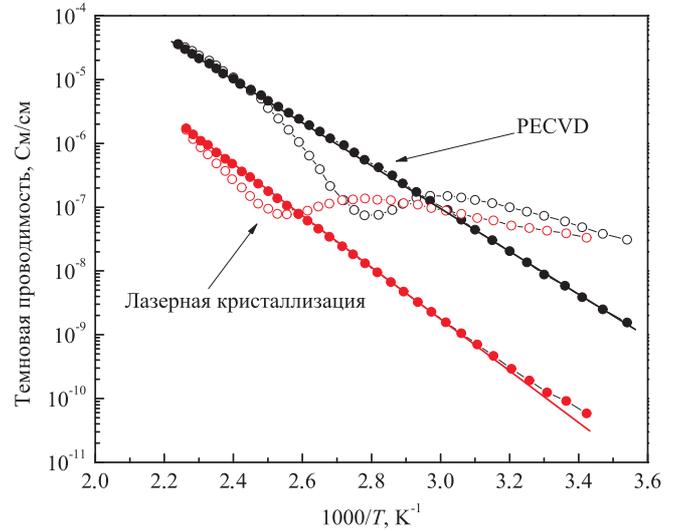


Рис. 5. Температурная зависимость темновой проводимости пленок протокристаллического кремния, полученных лазерным облучением a-Si:H и PECVD-методом, в отожженном (заполненные символы) и неотоженном (пустые символы) состоянии. Сплошные линии показывают теоретические кривые, рассчитанные для значений энергии активации 0.78 и 0.67 эВ соответственно

к немонотонному с температурой изменению проводимости.

Для сравнения были исследованы образцы, полученные при кристаллизации пленок аморфного кремния лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм. Излучение такой длины волны поглощается в основном за счет слабого двухфотонного механизма, что приводит к однородному распределению сформированных кристаллитов по толщине облученной пленки. Для кристаллизованных таким образом пленок не наблюдалось немонотонной зависимости проводимости при повышении температуры ни при каких долях содержащейся в них кристаллической фазы. В случае малой доли в них кристаллической фазы поведение температурных зависимостей проводимости до и после отжига было близко к зависимостям, представленным на рис. 4 для a-Si:H. В случае же большой доли нанокристаллической фазы характер температурных зависимостей был близок к данным для μс-Si:H (см. рис. 4).

Немонотонный характер температурных зависимостей пленок pc-Si:H, выдержанных в атмосфере воздуха, указывает на возможность наличия двух факторов, влияющих на их проводимость на воздухе в неотоженном состоянии, первый из которых приводит к увеличению проводимости пленки, а второй — к уменьшению. Немонотонность зависимости σ_d ($10^3/T$) может быть связана с различной температурой отжига изменений, определяемых этими факторами. С повышением температуры происходит сначала отжиг изменений, определяемых первым фактором, а затем отжиг изменений, определяемых вторым фактором.

По аналогии с результатами, полученными для пленок μс-Si:H, можно предположить, что в случае pc-Si:H первым фактором является адсорбция молекул воды, содержащихся в воздушной атмосфере, на поверхность нанокристаллов, что приводит к уве-

личению проводимости исследованных пленок. При этом поскольку проводимость в пленках α -Si:H, по-видимому, определяется аморфной фазой, то роль нанокристаллов с адсорбированными молекулами воды состоит в их влиянии на положение уровня Ферми в аморфной матрице двухфазного материала и соответственно на проводимость пленки. Смещение уровня Ферми к зоне делокализованных состояний аморфной фазы при адсорбции нанокристаллами молекул воды может привести к увеличению проводимости пленки. Соответственно десорбция молекул воды при температуре 65–130 °С восстанавливает исходное значение проводимости.

В качестве второго фактора, приводящего к уменьшению проводимости пленок α -Si:H, выдержанных в атмосфере воздуха, может выступать кислород, адсорбированный в аморфной фазе пленок α -Si:H и приводящий к уменьшению их проводимости. Соответственно десорбция кислорода при $T > 150$ °С должна восстанавливать исходное значение проводимости. Заметим, что в качестве второго фактора может также выступать фотоиндуцированное уменьшение проводимости аморфной составляющей α -Si:H (эффект Стеблера–Вронского) [12]. Уменьшение проводимости, вызванное эффектом Стеблера–Вронского, также должно исчезать после отжига пленок α -Si:H при $T = 170$ – 180 °С.

Заключение

Исследовалось влияние атмосферы воздуха на электрические свойства пленок гидрогенизированного кремния с различной долей кристаллической фазы, полученных методами плазмохимического осаждения из газовой фазы или лазерной кристаллизации α -Si:H. Выдерживание пленок микрокристаллического кремния в атмосфере воздуха приводило к увеличению их темновой проводимости. Это, по-видимому, связано с адсорбцией паров воды из воздуха. В случае аморфного кремния, наоборот, наблюдалось уменьшение проводимости после

выдерживания пленок в атмосфере воздуха. Этот эффект может быть вызван как адсорбцией кислорода из воздуха на поверхность пленок, так и эффектом Стеблера–Вронского. Наибольшее влияние атмосфера воздуха оказывает на свойства пленок с малой долей нанокристаллов, расположенных на поверхности пленок. Их температурные зависимости демонстрируют немонотонный характер, связанный с двухслойностью структуры пленок и наложением двух эффектов, вызванных влиянием воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (грант 14.604.21.0085, идентификационный № RFMEFI60414X0085).

Список литературы

1. Yan B., Yue G., Xu X. et al. // *Phys. Stat. Sol. A*. 2010. **207**, N 3. P. 671.
2. Wronski C.R., Collins R.W. // *Solar Energy*. 2004. **77**. P. 877.
3. Muthmann S., Kohler F., Meier M. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2012. **358**. P. 1970.
4. Kamei T., Stradins P., Matsuda A. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. **74** (12). P. 1707.
5. Theodorakos I., Zergioti I., Vamvakas V. et al. // *J. Appl. Phys.* 2014. **115**. 043108.
6. Zeman M., van Elzakker G., Tichelaar F.D. et al. // *Phil. Mag.* 2009. **89**, 28–30. P. 2435.
7. Emelyanov A.V., Khenkin M.V., Kazansky A.G. et al. // *Proc. SPIE*. 8438. *Photonics for Solar Energy Systems IV*. 2012. 843811.
8. Reynolds S., Carius R., Finger F. et al. // *Thin Solid Films*. 2009. **517**. P. 6392.
9. Staebler D.L., Wronski C.R. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. **31**. P. 292.
10. Tanielian M., Chatani M., Fritzsche H. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1980. **35–36**. P. 575.
11. Smirnov V., Reynolds S., Main C. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. **338–340**. P. 421.
12. Smirnov V., Reynolds S., Finger F. et al. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. **352**. P. 1075.

The influence of an air atmosphere on the electrical properties of two-phase films of hydrogenated silicon

M. V. Khenkin¹, D. V. Amasev¹, A. S. Vorontsov^{1,a}, P. A. Forsh^{1,2},
A. G. Kazanskii¹, P. K. Kashkarov^{1,2}

¹Department of General Physics and Quantum Electronics; Department of Semiconductors, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

²National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow 123182, Russia.
E-mail: ^aas.vorontsov@physics.msu.ru.

Amorphous and microcrystalline hydrogenated silicon is an important material in modern thin-film electronics. In some cases, the electrical parameters of silicon film samples depend on the ambient environment, in particular, the air. In this work we studied the effect of air exposure on the electrical properties of two-phase silicon films with a volume fraction of the crystalline phase of 0 to 80%. It was shown that the change in the conductivity of the two-phase films that were exposed to the air atmosphere depends on the proportion between the amorphous and microcrystalline phases that form the film microstructure. The use of two differing methods for film manufacturing allowed us to qualitatively evaluate how the conductivity of the films with a nonuniform structure across the thickness is affected by gas adsorption from air onto the film surface. Air exposure of the samples with a small amount of the crystalline phase located near the film surface leads to the specific features of temperature dependence of their conductivity.

Keywords: hydrogenated amorphous silicon, hydrogenated microcrystalline silicon, protocrystalline silicon, conductivity, laser crystallization.

PACS: 71.23.Cq, 73.50.Pz, 79.20.Ds.

Received 11 March 2015.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2015).

Сведения об авторах

1. Хенкин Марк Вадимович — аспирант; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: mark.khenkin@gmail.com.
2. Амасев Дмитрий Валерьевич — студент; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: amasev.dmitriy@physics.msu.ru.
3. Воронцов Александр Сергеевич — канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-00-00, e-mail: as.vorontsov@physics.msu.ru.
4. Форш Павел Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент; тел.: (495) 939-39-22, e-mail: forsh@vega.phys.msu.ru.
5. Казанский Андрей Георгиевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, гл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-41-18, e-mail: kazanski@phys.msu.ru.
6. Кашкаров Павел Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор, профессор; тел.: (495) 939-21-93, pavel@vega.phys.msu.ru.