

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

Физический факультет

На правах рукописи

Форш Павел Анатольевич

**ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ АНСАМБЛИ КРЕМНИЕВЫХ
НАНОКРИСТАЛЛОВ**

01.04.10 – Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук,
профессор П.К. Кашкаров

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H.....	17
1.1. Методы формирования и механизмы кристаллизации пленок nc-Si/a-Si:H.....	17
1.2. Структура пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы	21
1.3. Структура пленок nc-Si/a-Si:H, полученных путем лазерной кристаллизации a-Si:H	31
1.4. Дефекты в пленках nc-Si/a-Si:H	51
1.5. Выводы по главе 1	57
ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H.....	59
2.1. Основные литературные данные по оптическим свойствам пленок nc-Si/a-Si:H	59
2.2. Измерение спектральной зависимости коэффициента поглощения методом постоянного фототока	65
2.3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения nc-Si:H	69
2.4. Зависимость коэффициента поглощения наномодифицированного аморфного кремния от доли кристаллической фазы	74
2.5. Методика измерений фотолюминесцентных свойств пленок nc-Si/a-Si:H	80
2.6. Фотолюминесценция пленок nc-Si/a-Si:H, полученных фемтосекундной лазерной кристаллизацией аморфного кремния.....	81
2.7. Фотолюминесценция пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD	85
2.8. Выводы по главе 2	89
ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H.....	91
3.1. Перенос носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H.....	91
3.2. Проводимость пленок a-Si:H, подвергнутых лазерной кристаллизации	108
3.3. Методика измерений фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H	120
3.4. Зависимость фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H от доли кристаллической фазы	124
3.5. Фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H	132
3.6. Модель переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H	148
3.7. Выводы по главе 3	154
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК nc-Si:H	156
4.1. Влияние термического отжига на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H.....	157

4.2. Влияние длительного освещения на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H.....	167
4.3. Влияние облучения электронами на оптические и фотоэлектрические свойства nc-Si:H.....	179
4.4. Выводы по главе 4	186
ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СЛОЯХ nc-Si/SiO ₂	187
5.1. Основные литературные данные по механизмам переноса в системах с кремниевыми нанокристаллами в диэлектрической матрице	187
5.2. Получение и структура слоев nc-Si/SiO ₂	190
5.3. Проводимость слоев nc-Si/SiO ₂	193
5.4. Выводы по главе 5	201
ГЛАВА 6. ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ЛАТЕРАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ ...	203
6.1. Основные литературные данные по проводимости пористого кремния	203
6.2. Методы формирования и структура пористого кремния	213
6.3. Методика измерений электрических и фотоэлектрических свойств анизотропного пористого кремния	221
6.4. Проводимость анизотропного мезопористого кремния на постоянном токе.....	223
6.5. Электропроводность и емкость анизотропного мезопористого кремния на переменном токе	231
6.6. Фотопроводимость анизотропного мезопористого кремния	238
6.7. Выводы по главе 6.	241
ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АНСАМБЛЕЙ СВЯЗАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ	243
7.1. Инфракрасная спектроскопия пористого кремния.....	243
7.2. Определение концентрации свободных носителей заряда с помощью ИК-спектроскопии	246
7.3. Проводимость мезопористого кремния n- и p-типа при адсорбции активных молекул.....	253
7.4. Подвижность свободных носителей заряда в мезопористом кремнии n- и p-типа.....	255
7.5. Модификация электрофизических свойств изотропного ПК при термическом окислении.....	258
7.6. Выводы по главе 7	264
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	266
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	270
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	274

ВВЕДЕНИЕ

В диссертационной работе изучаются оптические и электрические свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов, на примере следующих материалов: наномодифицированного аморфного кремния (nc-Si/a-Si:H) - двухфазного материала, состоящего из матрицы аморфного гидрированного кремния (a-Si:H) с внедренными туда и хаотично расположенными кристаллами кремния нанометрового размера; слоев кремниевых нанокристаллов, внедренных в матрицу диоксида кремния (nc-Si/SiO₂); и пористого кремния (ПК). На основе анализа оптических и электрических свойств таких систем в работе устанавливаются общие закономерности по влиянию объемной доли нанокристаллов, их размера, формы и поверхностного покрытия на процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в системах, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов.

Актуальность темы диссертации. В настоящее время базовым материалом электроники является кремний. Широкие перспективы для миниатюризации электронных приборов на основе кремния, а также для создания новых принципов функционирования таких приборов, открываются при использовании низкоразмерных кремниевых структур, в частности кремниевых нанокристаллов (nc-Si). Кремниевые нанокристаллы представляют значительный интерес в случае их использования для создания светоизлучающих устройств, фотопреобразователей, газовых сенсоров, биомедицинских препаратов и многого другого. Однако фундаментальные процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в таких системах, а также корреляция данных процессов со структурными свойствами самих кремниевых нанокристаллов (размером, формой) и особенностями их локального окружения к моменту постановки настоящей работы практически не были исследованы.

На данный момент к числу перспективных материалов, содержащих nc-Si, с точки зрения технических приложений можно отнести пленки nc-Si/a-Si:H; слои nc-Si/SiO₂ и ПК. Конечно, перечисленные структуры не исчерпывают всего многообразия систем, содержащих nc-Si, но, безусловно, являются достаточно «популярными» среди исследователей не только в связи с их очевидными практическими применениями, но также и вследствие возможности изменять в широких пределах их структурные свойства (размер, форму и поверхностное окружение нанокристаллов; а также их объемную долю в случае нахождения нанокристаллов в аморфной или оксидной кремниевых матрицах) и тем самым устанавливать корреляцию структурных и

электронных свойств. Исследования оптических и электрических свойств указанных выше систем являются взаимодополняющими, и позволяют выявить основные закономерности электронных процессов в системах, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов. Во многом это связано с тем, что перечисленные выше системы позволяют моделировать практически любую ситуацию по расположению, связям, окружению и форме nc-Si. Рассмотрим подробнее каждую из систем и выделим тот круг научных проблем, которые необходимо решить для получения целостной картины механизмов генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в системах, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов.

На примере структур nc-Si/a-Si:H можно изучить систему, в которой электронные процессы определяются как аморфной, так и кристаллической составляющими материала. В этом случае большое значение имеет соотношение между объемными долями кристаллической и аморфной фаз. Однако детальных исследований по влиянию доли кристаллической фазы на оптические и фотоэлектрические свойства структур nc-Si/a-Si:H к моменту постановки настоящего исследования проведено не было. Кроме того, в последнее время появились работы, в которых пленки nc-Si/a-Si:H получают не «традиционным» методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси моносилана и водорода, а путем лазерной кристаллизации a-Si:H. Как отмечается в литературе данный способ формирования удобен с точки зрения оптимизации процесса создания tandemных солнечных элементов на основе аморфного и наномодифицированного кремния. В работах, опубликованных в последние годы и посвященных влиянию фемтосекундного лазерного облучения a-Si:H на его свойства, исследовалось изменение структуры пленок при данном воздействии. Однако в литературе отсутствовали данные об изменении электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок a-Si:H при изменении структуры пленок в результате воздействия на них фемтосекундных лазерных импульсов. В то же время подобные исследования представляют интерес, поскольку указанным способом можно формировать частично упорядоченные массивы кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H.

Необходимо отметить, что структуры nc-Si/a-Si:H представляют значительный интерес и с прикладной точки зрения. В последнее время ведутся интенсивные работы по разработке и созданию тонкопленочных электронных приборов, таких как полевые транзисторы, солнечные элементы, фотоприемники и др. При этом, в качестве

материала перспективного с точки зрения использования в тонкопленочных приборах, повышенное внимание исследователей вызывает именно nc-Si/a-Si:H. Интерес к этому материалу во многом продиктован тем, что в отличие от a-Si:H, получившего широкое распространение в тонкопленочной оптоэлектронике, он менее подвержен изменению своих свойств при освещении и обладает большей (по сравнению с a-Si:H) подвижностью носителей заряда. В связи с этим, использование структуры nc-Si/a-Si:H вместо a-Si:H в тонкопленочных приборах может значительно улучшить их характеристики, в частности увеличить КПД солнечных батарей.

Примером ансамблей изолированных кремниевых нанокристаллов в непроводящей матрице могут служить системы из кремниевых нанокристаллов, внедренных в матрицу диоксида кремния. Интерес к таким системам связан с обнаруженной сравнительно недавно их эффективной фотолюминесценцией, что открывает широкие перспективы для создания на их основе светоизлучающих диодов и лазеров. В связи с этим большинство имеющихся на данный момент работ посвящено исследованию фотолюминесцентных свойств систем nc-Si/SiO₂. В то же время для создания светодиодов на основе таких структур необходимо детально изучить механизмы переноса носителей заряда в них. Существующие на данный момент времени методики получения структур nc-Si/SiO₂ позволяют варьировать в широких пределах размер кремниевых нанокристаллов и расстояние между ними в матрице SiO₂. Это дает возможность исследовать проводимость таких структур и изучить влияние структурных особенностей на процессы электронного транспорта в них.

На протяжении уже нескольких десятков лет внимание исследователей привлекает пористый кремний, что связано с перспективами его использования в оптоэлектронике, сенсорике и медицине. Кроме того ПК может рассматриваться как удобный модельный объект для изучения оптических и фотоэлектрических свойств систем, содержащих ансамбли связанных кремниевых нанокристаллов, поскольку он довольно прост в получении и его структура легко варьируется в процессе роста. Недавно было обнаружено, что ПК, содержащий нанокристаллы с анизотропией формы (размеры нанокристаллов отличаются по различным кристаллографическим направлениям), так называемый анизотропный ПК, обладает заметным двулучепреломлением. Большинство работ, имеющих отношение к данному материалу, посвящено исследованию линейных и нелинейных оптических свойств анизотропного ПК. Однако особенности переноса носителей заряда в анизотропном ПК не были

изучены. Также в литературе не обсуждались механизмы рекомбинации неравновесных носителей заряда в таком материале. В то же время, изучение указанных вопросов является важным для понимания фундаментальных электрических и фотоэлектрических свойств в ансамблях связанных кремниевых нанокристаллов, обладающих анизотропией формы.

Механизм переноса электронов и дырок в ПК сильно зависит от поверхностного покрытия нанокристаллов. Одним из способов изменения поверхностного покрытия нанокристаллов является адсорбция активных молекул. Отметим, что исследование влияния адсорбции активных молекул на проводимость ПК является актуальным в связи с перспективами использования последнего в газовых сенсорах. Большая удельная поверхность ПК обуславливает его высокую адсорбционную активность, вследствие чего окружающая среда оказывает заметное влияние на его оптические и электрические свойства. К настоящему времени подробно изучено влияние адсорбции различных газов на спектры поглощения инфракрасного излучения (ИК-поглощения) и определяемую из них концентрацию свободных носителей заряда. Однако исследованиям влияния адсорбции активных молекул на электрические и фотоэлектрические свойства ПК внимания практически не уделено.

Таким образом, указанные выше системы, с точки зрения установления фундаментальных особенностей электронных процессов в ансамблях кремниевых нанокристаллов дают возможность исследовать оптические и электрические свойства кремниевых нанокристаллов в полупроводниковой и диэлектрической матрицах, а также изучать влияние на эти свойства формы и поверхностного покрытия нанокристаллов. С прикладной точки зрения данные системы перспективны для использования в электронике, оптоэлектронике, солнечной энергетике и сенсорике. В связи с этим, исследования структурных, оптических, электрических и фотоэлектрических свойств указанных выше структур с одной стороны позволяют установить особенности генерации, переноса и рекомбинации носителей заряда в ансамблях кремниевых нанокристаллов, а с другой стороны способствуют повышению эффективности приборов, созданных на основе структур $nc\text{-Si}/a\text{-Si:H}$, $nc\text{-Si}/\text{SiO}_2$ и ПК.

Цель настоящей диссертационной работы – установление электронных процессов, определяющих оптические, электрические и фотоэлектрические свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов (как связанных, так и разделенных полупроводниковой или диэлектрической матрицей), и изучение влияния

на эти свойства структурных особенностей, таких как объемная доля нанокристаллов в матрице, поверхностное покрытие и анизотропия формы нанокристаллов.

Научная новизна

В результате проведенных в диссертационной работе исследований получен ряд новых данных по структуре, оптическому поглощению, проводимости, фотопроводимости и фотолюминесценции систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов:

1. Обнаружено изменение характера спектральной зависимости коэффициента поглощения структур $nc\text{-Si/a-Si:H}$ при увеличении объемной доли кристаллической фазы. Показано, что при достижении доли кристаллической фазы $\sim 50\%$ фотогенерация носителей заряда происходит в основном в кремниевых нанокристаллах.

2. Установлено, что проводимость структур $nc\text{-Si/a-Si:H}$ увеличивается на несколько порядков с ростом объемной доли кристаллической фазы, причем значение объемной доли кристаллической фазы в аморфной матрице, при которой начинается такое увеличение, зависит от способа формирования кремниевых нанокристаллов.

3. Методом ЭПР спектроскопии в пленках $nc\text{-Si/a-Si:H}$ с малой объемной долей кристаллической фазы (примерно 10%) обнаружен сигнал, приписываемый электронам, захваченным в хвост зоны проводимости. Обнаруженное кардинальное изменение спектров ЭПР при введении небольшой доли кремниевых нанокристаллов в аморфную матрицу, позволяет использовать ЭПР-спектроскопию для экспресс-анализа наличия нанокристаллов в наномодифицированных образцах аморфного кремния.

4. Обнаружено увеличение проводимости и фотопроводимости структур $nc\text{-Si/a-Si:H}$ p -типа, содержащих большую объемную долю кристаллической фазы (более 80%), при их освещении в атмосфере сухого воздуха. Установлено, что уменьшение давления остаточных газов в камере приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов, и при освещении образцов в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) указанные эффекты пропадают.

5. Установлено, что облучение структур $nc\text{-Si/a-Si:H}$ с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80%) быстрыми электронами с энергией 40 кэВ приводит к увеличению коэффициента поглощения в области $h\nu < 1.2$ эВ и уменьшению фотопроводимости. Показано, что созданные под действием облучения дефекты, являются основными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда.

6. Предложена модель генерации, переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в двухфазных структурах $nc\text{-Si/a-Si:H}$.

7. Предложены механизмы переноса носителей заряда при различных температурах в многослойных системах Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si с различным числом слоев nc-Si и SiO₂.

8. Обнаружена анизотропия проводимости и фотопроводимости в слоях ПК, обладающих латеральной анизотропией формы нанокристаллов. Показано, что анизотропия проводимости и фотопроводимости уменьшается с увеличением частоты приложенного переменного электрического сигнала, однако, остаётся достаточно большой даже при частотах ~10 МГц. Предложена модель переноса и рекомбинации носителей заряда в слоях ПК, обладающего латеральной анизотропией формы нанокристаллов.

9. Представлена новая информация о влиянии адсорбции активных молекул (йода и аммиака) на концентрацию и подвижность свободных носителей заряда в ПК. Установлено, что с помощью адсорбции указанных выше молекул можно существенно, на несколько порядков, увеличить проводимость связанных кремниевых нанокристаллов. Предложена модель, объясняющая резкий рост проводимости ПК в результате адсорбции активных молекул.

Основные положения, выносимые на защиту

В рамках проведенных исследований получены следующие основные результаты, выносимые на защиту:

1. Спектр поглощения пленок nc-Si/a-Si:H зависит от содержащейся в них объемной доли кристаллической фазы. При объемной доле кристаллической фазы менее ~50 % процессы генерации неравновесных носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H определяются главным образом аморфной матрицей. Увеличение объемной доли кристаллической фазы в матрице a-Si:H до 50% приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области энергий кванта $h\nu < 1.2$ эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей за счет разрыва слабых Si-Si связей и эффузии водорода из пленки в результате изменения структуры материала. В пленках nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %) характер спектральной зависимости коэффициента поглощения близок к аналогичной зависимости для c-Si и практически не зависит от уровня легирования. Оптическая ширина запрещенной зоны такой системы, полученная из анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения в области $h\nu > 1.2$ эВ, равна 1.12 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны c-Si. Коэффициент поглощения в

области $h\nu < 1.2$ эВ определяется состояниями дефектов, основная часть которых находится на границах колонн нанокристаллов.

2. В пленках nc-Si/a-Si:H с малой объемной долей кристаллической фазы (примерно 10 %) наблюдается сигнал ЭПР, приписываемый электронам, захваченным в хвост зоны проводимости. Обнаруженное кардинальное изменение спектров ЭПР при введении небольшой доли кремниевых нанокристаллов в аморфную матрицу, позволяет использовать ЭПР-спектроскопию для детектирования малой доли нанокристаллов в наномодифицированном аморфном кремнии.

3. В случае пленок nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %) носители заряда движутся по делокализованным состояниям колонн нанокристаллов, преодолевая потенциальные барьеры на границах колонн. Энергия активации темновой проводимости пленок nc-Si/a-Si:H определяется положением уровня Ферми и высотой потенциальных барьеров на границах колонн нанокристаллов. С уменьшением объемной доли кристаллической фазы пропадает перколяционный путь из кремниевых нанокристаллов, и перенос носителей заряда происходит по аморфной фазе. При этом наблюдается резкое уменьшение проводимости. Значение объемной доли кристаллической фазы в пленках nc-Si/a-Si:H, при которой возникает перколяционный путь из кремниевых нанокристаллов, сильно зависит от метода и условий получения пленок.

4. Процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H сильно зависят от температуры и объемной доли кристаллической фазы. В области низких температур ($T < 210-230$ К) для пленок nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %) имеет место туннельный механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда через состояния на границах нанокристаллов. С увеличением температуры рекомбинация также происходит через состояния на границах колонн нанокристаллов, но при этом она не носит туннельного характера. Изменение фотопроводимости при варьировании доли кристаллической фазы в структурах nc-Si/a-Si:H имеет немонотонный характер и определяется изменением подвижности и времени жизни носителей заряда, однако при любой объемной доле кристаллической фазы основными рекомбинационными центрами выступают оборванные связи на границах нанокристаллов с аморфной фазой и порами.

5. Освещение слабо легированных пленок nc-Si/a-Si:H p-типа, обладающих большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %), в атмосфере сухого

воздуха приводит к увеличению их проводимости и фотопроводимости, причем уменьшение давления остаточных газов в камере вызывает уменьшение наблюдаемых эффектов, и при освещении пленки в вакууме $P=10^{-3}$ Па указанные эффекты вообще не наблюдаются. Влияние окружающей среды может быть связано с адсорбцией кислорода на границах нанокристаллов и внешней поверхности пленки nc-Si/a-Si:H.

6. В области низких температур электронный транспорт в слоях nc-Si/SiO₂ осуществляется путем последовательного туннелирования между соседними кремниевыми нанокристаллами, а с повышением температуры начинает преобладать перенос носителей заряда по локализованным состояниям в SiO₂. При малом числе слоев nc-Si и SiO₂ в структурах Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si на границе подложки c-Si с оксидной матрицей существует потенциальный барьер для электронов, который определяет проводимость всей структуры.

7. Анизотропия формы ансамблей кремниевых нанокристаллов в слоях анизотропного пористого кремния приводит к анизотропии проводимости. Проводимость слоев пористого кремния вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$. Энергия активации температурной зависимости проводимости для направления $[1\bar{1}0]$ меньше, чем для направления $[001]$. Отношение значений проводимости вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ уменьшается с увеличением частоты приложенного переменного электрического сигнала, однако, остаётся достаточно большим даже при частотах ~ 10 МГц.

8. Механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в ПК с нанокристаллами, обладающими анизотропией формы, носит туннельный характер (вплоть до комнатных температур), а основными рекомбинационными центрами являются состояния на границах нанокристаллов. Фотопроводимость ансамблей кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$.

9. Изменение поверхностного покрытия нанокристаллов в ПК за счет адсорбции активных молекул, приводит к значительному изменению как концентрации носителей заряда, так и их подвижности. Имеется возможность увеличения на несколько порядков значений концентрации и подвижности свободных носителей заряда в ПК посредством адсорбции активных молекул. Заметное изменение подвижности носителей заряда в ПК

при адсорбции может объясняться изменением высоты потенциального барьера на границах нанокристаллов.

Практическая ценность работы

Данные о проводимости, фотопроводимости и оптическом поглощении пленок nc-Si/a-Si:H, полученные в работе, можно использовать при создании различных фотопреобразователей на основе аморфного и нанокристаллического кремния. Результаты по влиянию длительного освещения, термического отжига и облучения электронами пленок nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы могут быть использованы для оценки стабильности, надежности и срока службы приборов на основе нанокристаллического гидрированного кремния, в случае их использования под прямым действием солнечных лучей, при повышенных температурах или в космическом пространстве.

Полученные в работе данные об изменении структуры, проводимости, фотопроводимости и оптического поглощения гидрогенизированного аморфного кремния в результате его облучения фемтосекундными лазерными импульсами можно использовать при создании различных тонкопленочных полупроводниковых приборов на основе аморфного и нанокристаллического кремния.

Данные по проводимости структур nc-Si/SiO₂ могут быть полезны при создании оптоэлектронных приборов, в частности светодиодов, на основе внедренных в диэлектрическую матрицу ансамблей кремниевых нанокристаллов.

Полученные в работе зависимости электрических и фотоэлектрических свойств пористого кремния от формы кремниевых нанокристаллов и их локального окружения могут быть полезны при создании газовых сенсоров на основе ПК, а также при разработке различных оптоэлектронных приборов на основе ансамблей связанных кремниевых нанокристаллов.

Достоверность полученных результатов определяется применением набора современных взаимодополняющих экспериментальных методик, согласием полученных экспериментальных данных на различных сериях образцов, а также сопоставлением некоторых данных экспериментов с результатами работ других авторов, выполненных на схожих образцах.

Апробация работы

Основные результаты, изложенные в диссертации, представлены в 40 докладах на профильных всероссийских и международных конференциях, среди которых

Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2000, 2002, 2006); Международная конференция “Electronic Materials and European Materials Research Society” (Страсбург, Франция, 2000); Российская конференции по материаловедению и физико-химическим основам технологий получения легированных кристаллов кремния «Кремний-2000» (Москва, Россия, 2000); Международная конференция «Materials Science and Condensed Matter Physics» (Кишинев, Молдавия, 2006, 2008, 2012); Международная школа NATO Advanced Study Institute "Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies", (Виши, Франция, 2007); Международная научно-практическая конференция “Современные информационные и электронные технологии” (Одесса, Украина, 2009); Международная конференция «Аморфные и нанокристаллические полупроводники» (Санкт-Петербург, Россия, 2012); Российская конференции “Кремний-2012” (Санкт-Петербург, Россия, 2012); Международная конференция “SPIE Photonics Europe 2012” (Брюссель, Бельгия, 2012); Международная конференция “SPIE Photonics West” 2013, (Сан-Франциско, США, 2013); Российская конференция “Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечных элементов 3-го поколения” (Чебоксары, Россия, 2013); Международная конференция “Нанотехнологии и биомедицинские приложения” (Кишинев, Молдова, 2013); Российская научная конференция, посвященную итогам реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» (Москва, Россия, 2013) и др.

По теме диссертации опубликовано 32 статьи в рецензируемых научных журналах, среди которых Thin Solid Films, Applied Physics Letter, Journal of Non-Crystalline Solids, Physica Status Solidi, Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики, Физика и техника полупроводников и др.

Личный вклад автора Все изложенные в диссертации оригинальные результаты получены либо лично автором, либо при его непосредственном участии. Постановка задачи, выбор подходов к ее решению и анализ полученных результатов осуществлялись также автором.

Содержание диссертации

Диссертация состоит из введения, семи глав и заключения. Большая часть диссертации посвящена оптическим и электрическим свойствам пленок nc-Si/a-Si:H. В первых трех главах подробно анализируются структура, оптические, электрические и фотоэлектрические свойства nc-Si/a-Si:H с различной объемной долей нанокристаллов.

В первой главе представлены сведения о методах получения и структурных параметрах исследованных в работе образцов nc-Si/a-Si:H. Большое внимание уделено использованию спектроскопии рамановского рассеяния для определения объемной доли кристаллической фазы и размера нанокристаллов в полученных в работе пленках nc-Si/a-Si:H. Также обсуждается относительно новый способ модификации структуры a-Si:H посредством фемтосекундного лазерного воздействия. Приводятся оригинальные данные о влиянии интенсивности фемтосекундного лазерного воздействия на получаемую в результате облучения структуру пленок a-Si:H. В конце первой главы рассматривается возможность использования метода ЭПР для диагностики наличия малой доли кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H.

Во второй главе представлены данные по оптическим свойствам пленок nc-Si/a-Si:H, описаны использованные в работе методики измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотолюминесценции, приведены экспериментальные данные по влиянию объемной доли нанокристаллов на оптическое поглощение и фотолюминесценцию пленок nc-Si/a-Si:H и разработаны модели, определяющие процессы оптической генерации и излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в исследованных образцах. Также подробно исследован вопрос о влиянии положения уровня Ферми в nc-Si/a-Si:H на спектральные зависимости коэффициента поглощения.

В третьей главе изучаются механизмы переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H. Первая часть главы посвящена исследованиям проводимости в пленках nc-Si/a-Si:H с различной объемной долей кремниевых нанокристаллов. Приводятся данные по температурным зависимостям пленок nc-Si/a-Si:H, анализируются возможные процессы переноса носителей заряда, обсуждаются зависимости положения уровня Ферми от температуры. Во второй части главы приводятся сведения по изучению фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H. Описываются использованные методики измерения стационарной фотопроводимости и

релаксации фотопроводимости в структурах nc-Si/a-Si:H. Исследуется влияние объемной доли кристаллической фазы на температурные зависимости стационарной фотопроводимости и кинетики ее спада в пленках nc-Si/a-Si:H. Рассматриваются также, полученные на основании измерений стационарной и нестационарной фотопроводимости, температурные зависимости дрейфовой подвижности и времени фотоответа в пленках nc-Si/a-Si:H. В заключение предлагается модель переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H.

Для дальнейшего анализа процессов переноса и рекомбинации неравновесных носителей в пленках nc-Si/a-Si:H, а также выяснения корреляции между проводимостью, фотопроводимостью и оптическим поглощением в указанных пленках в работе проведены исследования влияния высокотемпературного термического отжига, длительного освещения и облучения электронами на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si/a-Si:H как p-, так и n-типа. Данные исследования представлены в четвертой главе. В этой главе анализируются природа, местоположение и возможные механизмы образования дефектов в nc-Si/a-Si:H, созданных в результате длительного освещения, высокотемпературного термического отжига и облучения электронами. Подробно рассматриваются вопросы о влиянии созданных дефектов на механизмы переноса и рекомбинации носителей заряда.

В пятой главе обсуждаются особенности переноса носителей заряда в кремниевых нанокристаллах, внедренных в диэлектрическую матрицу, на примере слоев nc-Si/SiO₂. Исследованные слои nc-Si/SiO₂ представляли собой квазиупорядоченно расположенные нанокристаллы кремния, разделенные SiO₂. В начале главы приводятся основные литературные данные по проводимости такого рода систем. Формулируется задача исследований. Потом обсуждается способ получения и структура изучаемых слоев nc-Si/SiO₂. Основная часть главы посвящена исследованию вольтамперных характеристик и температурных зависимостей проводимости структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si с различным числом пар слоев nc-Si/SiO₂ и различным размером нанокристаллов. На основе анализа экспериментальных данных предлагается модель переноса носителей заряда в структурах Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si.

Влияние формы нанокристаллов на их электрофизические и фотоэлектрические свойства рассматривается в шестой главе. Для этого в качестве объекта исследований был выбран мезопористый кремний (с характерным размером нанокристаллов порядка

нескольких десятков нанометров), обладающий латеральной анизотропией формы нанокристаллов (так называемый анизотропный пористый кремний): нанокристаллы вытянуты вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. В начале главы приводятся основные литературные данные по проводимости пористого кремния. Затем описывается метод получения и структура исследованных в работе образцов ПК. Далее даны сведения по проводимости пористого кремния с анизотропией формы нанокристаллов на постоянном и переменном сигналах. В конце главы рассматривается влияние формы нанокристаллов на фотопроводимости, анализируются люкс-амперные характеристики и предлагается модель рекомбинации неравновесных носителей заряда в анизотропном ПК.

В седьмой главе изучается вопрос о влиянии поверхностного покрытия нанокристаллов на электрические свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов. В качестве образца для исследований выбран пористый кремний, поскольку он обладает большой удельной поверхностью. Приводятся данные по исследованию влияния адсорбции активных молекул и термического окисления на электрофизические свойства ПК. При изучении вопроса об изменении проводимости в результате адсорбции активных молекул целесообразно разделить вклады от изменения концентрации носителей заряда и их подвижности. С этой целью концентрация носителей заряда в пористом кремнии определялась из спектров ИК-поглощения (в случае заметного поглощения на свободных носителях заряда). Совместное измерение электропроводности и концентрации свободных носителей заряда из спектров ИК-поглощения позволяет оценить величину подвижности по проводимости носителей заряда в ПК и влияние на нее адсорбции активных молекул. Часть главы посвящена исследованию влияния термического окисления пористого кремния на механизмы переноса носителей заряда вдоль и перпендикулярно поверхности пленки.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H

В данной главе представлены сведения о методах получения и структурных параметрах исследованных в работе образцов nc-Si/a-Si:H. Большое внимание уделено использованию спектроскопии рамановского рассеяния для определения объемной доли кристаллической фазы и размера нанокристаллов в полученных в работе пленках nc-Si/a-Si:H. Также обсуждается относительно новый способ модификации структуры a-Si:H посредством фемтосекундного лазерного воздействия. Приводятся данные о влиянии интенсивности фемтосекундного лазерного воздействия на получаемую в результате облучения структуру пленок a-Si:H. Рассматривается возможность использования метода ЭПР для диагностики наличия малой доли кремниевых нанокристаллов в матрице a-Si:H.

1.1. Методы формирования и механизмы кристаллизации пленок nc-Si/a-Si:H

В настоящее время распространены следующие методы получения пленок nc-Si/a-Si:H: метод плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси моносилана и водорода (PECVD – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) с большой концентрацией последнего [1-4], метод послойного роста [5,6], метод термического разложения моносилана [7,8], метод химического осаждения из плазмы, возбуждаемой в условиях циклотронного резонанса (ECRCVD – Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition) [9], метод лазерной или термической кристаллизации аморфного кремния [10-14], твердо-фазная кристаллизация [15]. Наибольшую популярность среди вышеперечисленных технологий получил метод плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси моносилана и водорода. Это связано в основном со сравнительной простотой получения пленок nc-Si/a-Si:H указанным методом, его дешевизной и большим распространением, которое получил данный метод применительно к a-Si:H. К неоспоримым достоинствам получения пленок методом PECVD также надо отнести и возможность низкотемпературного осаждения. Температура подложки (T_s) в процессе роста пленки этим методом составляет 200-300 °C и ниже [16]. Это позволяет формировать структуры из наномодифицированного аморфного кремния на гибких носителях.

Получение пленок наномодифицированного аморфного кремния методом PECVD аналогично получению этим методом пленок a-Si:H. Единственное отличие состоит в том, что для получения аморфного кремния, содержащего кремниевые нанокристаллы, используется моносилан (SiH_4) сильно разбавленный водородом (H_2).

Механизмы кристаллизации пленок при осаждении из смеси разбавленной водородом изучались многими исследователями [17-22]. На сегодняшний день не существует единой теории кристаллизации из аморфной фазы. Однако все существующие модели можно разделить на две группы. К первой относятся поверхностные модели, когда кристаллизация происходит на поверхности растущей пленки за счет адсорбции водорода и химических реакций на поверхности. Ко второму типу относятся объемные модели, согласно которым изменение структуры происходит за счет диффузии водорода в приповерхностной области.

По мнению авторов [9], разбавление моносилана большим количеством водорода уменьшает скорость роста пленки и приводит к увеличению подвижности атомов кремния на ее поверхности. Это в свою очередь увеличивает вероятность формирования нанокристаллов и повышает однородность и плотность материала. Также в процессе роста пленки, водород пассивирует оборванные связи, образуя Si-H комплексы, и реконструирует слабые и напряженные Si-Si связи, что способствует упорядочиванию материала и увеличению объемной доли кристаллической фазы (X_c) [17-19]. В работе [20] отмечается, что добавление аргона, помимо водорода, в реакционную камеру позволяет уменьшить температуру подложки в процессе осаждения пленки до $T_s=100-150$ °C. Легирование пленок наномодифицированного аморфного кремния в методе PECVD осуществляется путем введения в реакционную камеру гидридов, как правило, пяти- или трехвалентных примесей (обычно диборана или фосфина) [21,22].

В работе [23] была предложена модель кристаллизации из аморфной фазы, основанная на взаимодействии с водородом. Анализ экспериментальных данных позволил выделить следующие этапы кристаллизации. На первом этапе водород встраивается в напряженные Si-Si связи, формируя внутреннюю напряженность в аморфном слое. Затем в приповерхностной области формируются SiH_n ($n=1,2$) комплексы из разорванных Si-Si связей. После того как концентрация SiH_n становится высокой, формируется nc-Si/a-Si:H. В данной модели кристаллизация имеет место лишь при определенной напряженности сетки независимо от температуры осаждения.

В работе [24] был рассмотрен способ получения пленок nc-Si/a-Si:H, получаемых из смеси ($\text{SiF}_4 + \text{H}_2 + \text{Ar}$). Отличием этого метода от роста nc-Si/a-Si:H из водородно-силановой смеси является то, что кристаллизация происходит на начальном этапе роста. Специфика процесса обусловлена в данном случае взаимодействием аморфной фазы с аргоном. Исследования показали, что рост начинается не с формирования аморфной сетки, а непосредственно с образования нанокристаллитов различных размеров. Наночастицы образуются в плазме и последующий рост столбчатой структуры пленки происходит за счет разрастания нанокристаллов.

Плазменная обработка аморфного слоя в водороде так же приводит к образованию кристаллитов. Согласно модели разработанной в работе [25] в процессе осаждения в камере присутствуют атомы водорода и SiH_x радикалы. Химический транспорт приводит к образованию nc-Si/a-Si:H. Схематическое изображение данной модели представлено на рис. 1.1.

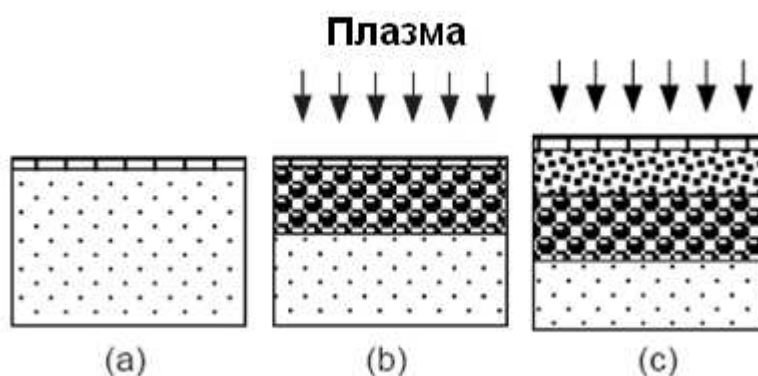


Рис. 1.1. Схема, демонстрирующая модификацию поверхности под воздействием водородной плазмы: а) условно двухслойная система состоящая из слоя a-Si:H и поверхностной области, б) обогащение приповерхностной области водородом на начальном этапе обработки в H_2 , в) образование слоя с нанокристаллами за счет химического транспорта [25].

Аморфный кремний, содержащий кремниевые нанокристаллы, так же может быть получен в условиях разбавления моносилана водородом в плазме низкой энергии [29] или при низких температурах [30]. В работах [30-35] пленки были сформированы методом плазмохимического осаждения при разбавлении моносилана (4,5%) водородом. Материал был назван полиморфным кремнием (pm-Si:H) и представлял собой аморфную матрицу с включениями кристаллического кремния размером порядка 3 нм и небольшой объемной долей кристаллической фазы (не более 15 %). Согласно [32] объемная доля кристаллической фазы сильно зависит от давления в реакционной

камере. Максимальное значение X_c наблюдается в пленках осажденных при давлении порядка 170 Па. В работе [35] было отмечено, что полиморфный кремний может быть получен различными путями, например, 1) осаждение из чистого силана при низких давлениях, температуре 70 °С и низкой мощности ВЧ разряда; 2) при высоком разбавлении в водороде, температуре 100 °С, низком давлении и мощности разряда; 3) при высоком разбавлении в водороде, температуре 200 °С, высокой мощности разряда и высоких давлениях. Исследователи полагают, что во всех трех случаях в плазме содержатся кремниевые кластеры, а получаемые пленки имеют схожие характеристики.

Некоторое время назад активно исследовался способ получения nc-Si/a-Si:H при низких температурах путем кристаллизация с помощью металла (металлоиндуцированная кристаллизация) [36,37]. В работе [36] пленки a-Si:H осаждались на стеклянную подложку при температуре 270 °С плазмохимическим методом, после чего поверхность подвергали химической обработке с целью устранения формирования оксида на поверхности. Затем напылялся слой алюминия (800 нм) и образцы отжигались при температуре 250 °С в азоте. В зависимости от времени отжига изменялся размер кристаллитов. Авторы работы утверждают что для достижения доли кристаллической фазы более 50 % необходимо проводить отжиг в течении 8 часов. В работе [37] методом металлоиндуцированной кристаллизации были сформированы пленки средний размер кристаллитов в которых составлял 2-5 нм. Концентрация и средний размер кристаллов были наиболее высоки на границе Al/a-Si:H.

Анализ литературы позволяет сделать вывод о том, что на сегодняшний день в области формирования наноструктурированных материалов остается много неясного. Не существует единой модели, объясняющей механизмы зарождения и роста нанофазы, а технологии получения пленок с нанокристаллитами во многих случаях достаточно сложны.

Среди имеющихся технологий наиболее изученным с точки зрения формирования структуры является метод PECVD. Поэтому исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств, а также влияния на них структурных особенностей, будет в основном изучаться на пленках nc-Si/a-Si:H, полученных этим методом. Однако, кроме того, представляется весьма актуальным разработка оригинальных технологических подходов получения наноструктурированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния, открывающих новые возможности применения материала. Одним из таких

методов является метод лазерной кристаллизации a-Si:H [38-41], позволяющий локально воздействовать на структуру и получать планарные системы. Поэтому наряду с пленками nc-Si/a-Si:H, полученными методом PECVD, будут детально исследованы и свойства пленок a-Si:H, подвергнутых лазерной кристаллизации.

1.2. Структура пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы

Одним из наиболее важных параметров, определяющих структуру и свойства пленок наномодифицированного аморфного кремния при их получении методом PECVD является содержание водорода в газовой смеси, то есть величина $R=[H_2]/([H_2]+[SiH_4])$. Этот параметр определяет в свою очередь долю кристаллической фазы содержащейся в пленке. Увеличение R приводит к росту объемной доли кристаллической фазы. При $R \approx 0.97$ образцы имеют долю кристаллической фазы более 70 % [42]. В литературе nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы (более 70 %) называют либо микрокристаллическим кремнием (μ c-Si:H), либо нанокристаллическим кремнием (nc-Si:H). Поскольку в таком материале кристаллы кремния имеют все-таки нанометровый размер, то для определенности в дальнейшем наномодифицированный аморфный кремний с большой долей кристаллической фазы будем называть нанокристаллическим кремнием и пользоваться обозначением nc-Si:H.

На основании данных, полученных с помощью использования различных методик, таких как: дифракция рентгеновских лучей (XRD) [43], просвечивающая электронная микроскопия (TEM) [44], атомно-силовая микроскопия (AFM) и рамановское рассеяние [45], сканирующая электронная микроскопия (SEM) [46] и эллипсометрия [19] было установлено, что в наиболее общем случае пленки nc-Si:H, получаемые путем разложения смеси моносилана и водорода, содержат кристаллическую фазу (нанокристаллы кремния), аморфную фазу (a-Si:H) и поры. Кристаллическая фаза сформирована из нанокристаллов кристаллического кремния (c-Si), размером от нескольких единиц нанометров до нескольких десятков нанометров, которые объединяются в колонны, располагающиеся перпендикулярно поверхности пленки и имеющие диаметр от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров [47]. Между колоннами находятся поры и аморфный кремний (рис. 1.2).

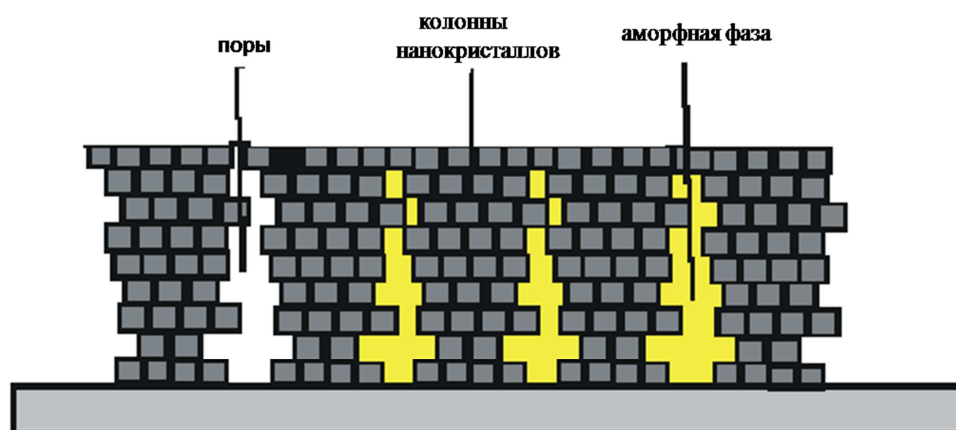


Рис. 1.2. Схематичное изображение структуры пленки nc-Si:H [47].

Согласно работам [17,45,48,49] соотношение аморфной и кристаллической фазы может изменяться по толщине пленки. Исследования, проведенные авторами данных работ, показали, что изучаемые ими пленки наномодифицированного аморфного кремния обладали многослойной структурой. Ближайший к поверхности подложки тонкий слой, толщиной несколько нанометров, представлял собой a-Si:H. Следующий слой пленки в несколько десятков нанометров содержал аморфный кремний с малой (порядка 10 %) долей кристаллической фазы. И, наконец, третий – верхний слой пленки – был сформирован в основном из нанокристаллов кремния и практически не содержал аморфной фазы (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Схематичное изображение изменения с толщиной (D) структуры пленки гидрогенизированного кремния, полученного методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси газов моносилана и водорода [49]. По мере увеличения толщины пленки происходит переход структуры от аморфной к нанокристаллической.

Переходная область от аморфной к нанокристаллической фазе состоит из изолированных нанокристаллических включений в аморфной матрице. Доля кристаллической фазы здесь не превышает 15 %. Образцы наномодифицированного

аморфного кремния с такой малой долей кристаллической фазы в литературе называют либо протокристаллическим кремнием (pc-Si:H) [50], либо полиморфным кремнием pm-Si:H (о котором уже шла речь раньше) [16]. Различие между pc-Si:H и pm-Si:H весьма условно и в основном сводится к некоторым различиям в способе их получения. Для определенности, в дальнейшем будем использовать название протокристаллический кремний и обозначение pc-Si:H.

При переходе в режим, соответствующий напылению pc-Si:H, формируемая пленка помимо молекул SiH_x радикалов [51] состоит из макромолекул радикалов размерами до 1 нм, кремниевых кластеров и кристаллитов размерами до 10 нм [16]. 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 [52], вызванный ионной бомбардировкой из плазменного разряда. Данный эффект препятствует формированию наномодифицированной структуры пленки. Поэтому наибольшее распространение получил метод осаждения pc-Si:H при высоких давлениях в реакционной камере [16,53].

Помимо доли водорода в газовой смеси, на структуру, а, следовательно, и свойства пленок pc-Si/a-Si:H, получаемых методом PECVD, оказывают влияние такие технологические параметры как температура подложки в процессе осаждения пленки и частота возбуждения плазмы тлеющего разряда [54-57]. Согласно [54], размеры нанокристаллов монотонно возрастают с увеличением температуры подложки в процессе осаждения пленки. Доля кристаллической фазы меняется немонотонно с ростом T_s и достигает максимального значения при некоторой температуре подложки, составляющей для нелегированных пленок наномодифицированного аморфного кремния примерно 350-400 °C [54]. Авторы работы [35], исследуя наномодифицированный аморфный кремний p-типа (легированный бором), обнаружили, что X_c достигает максимального значения при $T_s \sim 180$ °C, что значительно меньше, чем для нелегированных пленок. Согласно работам [55,56], с повышением частоты возбуждения плазмы тлеющего разряда от стандартных 13.56 МГц до 120 МГц, увеличиваются скорость роста пленки, доля кристаллической фазы и размер нанокристаллов. В работе [58] показано, что скорость роста пленки зависит также и от мощности тлеющего разряда. С повышением мощности разряда скорость роста пленки сначала увеличивается, затем выходит на насыщение, после чего начинает уменьшаться.

На рис. 1.4 представлено схематическое изображение структуры гидрогенизированного кремния в зависимости от соотношения концентрации газов R в реакционной камере метода PECVD [59]. Из рисунка видно, что при увеличении R доля кристаллической фазы в структуре пленки увеличивается, достигая максимальных значений для пленок nc-Si:H. При этом рост пленки всегда начинается с «инкубационного» слоя a-Si:H.

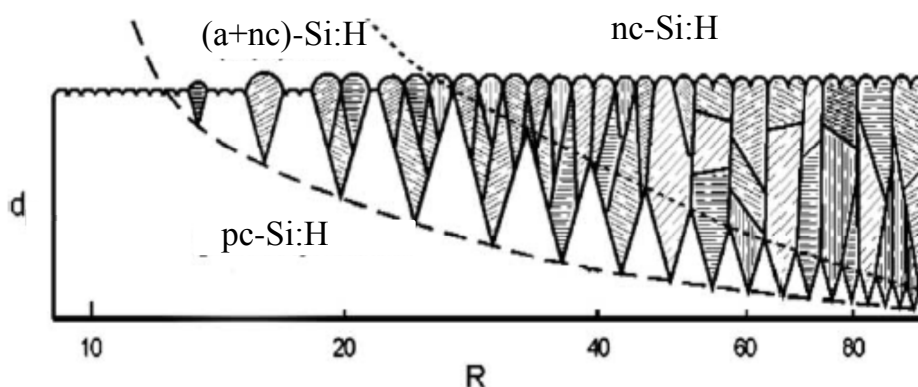


Рис. 1.4. Схематическое изображение структуры пленок гидрогенизированного кремния в зависимости от R . Штриховые и пунктирные линии отображают переходы от аморфной структуры к структуре смешанного фазового состава и от смешанного фазового состава пленки к микрокристаллическому составу, соответственно [59].

Исследования спектров инфракрасного поглощения в пленках nc-Si/a-Si:H показали, что атомы водорода связаны с атомами кремния в основном в дигидридной конфигурации (SiH_2) [60]. В зависимости от условий получения nc-Si/a-Si:H концентрация водорода может изменяться от нескольких атомных процентов до 15 ат. % [56,61]. Анализ корреляции размеров нанокристаллов и, соответственно, размеров их поверхности и концентрации водорода в пленках nc-Si/a-Si:H [56] указывает на то, что водород не содержится внутри нанокристаллов, а расположен, в основном, на их поверхности, а также в аморфной фазе. В работе [55] отмечается, что содержание водорода в пленках nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, уменьшается с увеличением частоты возбуждения плазмы тлеющего разряда.

С помощью метода эллипсометрии в реальном времени авторы [62] построили фазовую диаграмму микроструктуры роста пленок гидрогенизированного кремния (рис. 1.5). Заштрихованная область на рисунке соответствует режиму осаждения пленок

протокристаллического кремния. Существуют две важные особенности осаждения пленок pc-Si:H :

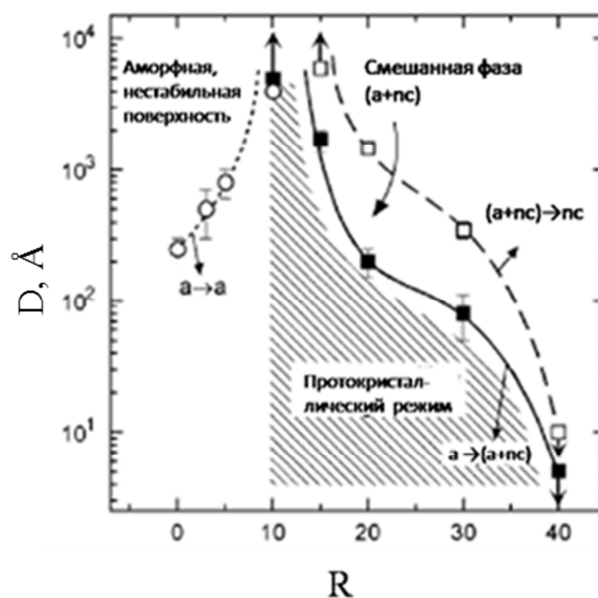


Рис. 1.5. Зависимость фазового состава пленки гидрогенизированного кремния от толщины пленки D и степени разбавления моносилана водородом R [62].

(1) Особенность “протокристаллического” режима осаждения состоит в сильной зависимости фазы растущего материала от подложки. Используя одинаковый режим осаждения, на аморфном подслое будет расти пленка pc-Si:H , а на нанокристаллическом подслое – nc-Si:H . Поэтому, например, довольно сложно вырастить pc-Si:H на p - и n -слоях pc-Si:H в p - i - n солнечных элементах без аморфного подслоя.

(2) Еще одной особенностью “протокристаллического” режима является наблюдаемое явление усиленной коалесценции ядер, что приводит к более гладким по сравнению с a-Si:H поверхностям пленки.

Как видно из приведенных литературных данных структура пленок nc-Si/a-Si:H весьма разнообразна и во многом определяется содержанием в пленке кристаллической фазы. Причем, при большой доле кристаллической фазы ($X_c \geq 80\%$), наблюдается объединение нанокристаллов в колонны. При меньшей доле кристаллической фазы образования колонн нанокристаллов не наблюдается. Очевидно, что оптические и фотоэлектрические свойства таких пленок будут принципиально различными. Поэтому в данной работе были исследованы пленки nc-Si:H (пленки nc-Si/a-Si:H с долей кристаллической фазы $X_c \geq 80\%$) и пленки nc-Si/a-Si:H с $0 < X_c \leq 80\%$.

В настоящей работе исследовались два набора пленок nc-Si:H . В первый набор входили легированные бором пленки nc-Si:H , полученные в Марбургском университете в Германии методом плазмохимического осаждения из газовой фазы смеси моносилана и водорода (PECVD). Содержание водорода в газовой смеси (R) составляло 98.5 %. Толщина исследованных пленок была равна 0.7-0.8 мкм. Температура подложки (кварц) в процессе осаждения пленки поддерживалась равной 250 °С. Легирование бором осуществлялось введением диборана (B_2H_6) в реакционную камеру. Объемное отношение диборана к моносилану k ($k=[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$) изменялось в пределах $k=2 \cdot 10^{-6}$ - 10^{-5} . В таблице 1.1 приведены значения уровня легирования бором для исследованных пленок (образцы № 1-5). Анализ спектров рамановского рассеяния (детально методика анализа спектров рамановского рассеяния будет описана ниже), показал, что кристаллическая компонента в спектрах исследованных пленок составляет примерно 85 %. Согласно данным термоэдс проводимость образцов № 3-5 определяется дырками, а образцов № 1 и № 2 электронами. Тип проводимости пленок также представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Обозначение, метод получения, объемное отношение диборана к моносилану и тип проводимости образцов наномодифицированного кремния с большой долей кристаллической фазы.

№ образца	1	2	3	4	5	6
Метод получения	PECVD	PECVD	PECVD	PECVD	PECVD	ECRCVD
$k=[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	-
Тип проводимости	n	n	p	p	p	n

Во второй набор образцов входили нелегированные пленки nc-Si:H , полученные методом химического осаждения из плазмы, возбуждаемой в условиях циклотронного резонанса (ECRCVD) в институте Хана Майтнера в Германии. Данные пленки имели толщину 0.7-0.8 мкм и содержали большую долю кристаллической фазы ($X_c \approx 87$ %). На поверхность пленок напылялись магниевые контакты. Длина контактов была равна 3 мм, а расстояние между контактами составляло 0.6 мм. Температура подложки (кварц) в процессе осаждения пленки поддерживалась равной 325 °С. Данные пленки обладали

проводимостью n-типа. В приведенной выше таблице 1.1 данные пленки обозначены номером б.

По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, полученным в Марбургском университете, исследованные пленки nc-Si:H состоят из колонн диаметром 30-100 нм, содержащих нанокристаллы c-Si размерами от 3 до 30 нм.

Как уже отмечалось, все представленные в таблице 1.1 образцы имели большую долю кристаллической фазы (более 80 %). Для исследования образцов с различной долей кристаллической фазы в Институте полупроводников Китайской Академии Наук (Пекин) были получены пленки nc-Si/a-Si:H путем разложения смеси моносилана (SiH_4) и водорода (H_2) в плазме высокочастотного тлеющего разряда при температуре кварцевой подложки 220°C , с объемным отношением газов в реакционной камере $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ изменяющимся от 0 до 40. Толщина пленок составляла 1 мкм. Обозначения исследованных образцов и соответствующие им значения R приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Обозначение образцов nc-Si/a-Si:H с различной объемной долей кристаллической фазы и объемное отношение водорода и моносилана R , использованное при их получении.

Образец	R0	R5	R8	R11	R15	R16	R40
$R =$ $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$	0	5	8	11	15.2	16.8	40

Информация о структуре плёнок получалась из анализа спектров рамановского рассеяния света, измеренных с помощью Horiba Jobin Yvon HR800 микро-Раман спектрометра при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния.

На рис. 1.6 представлены спектры рамановского рассеяния света для образцов гидрогенизированного кремния, полученных при различных степенях разбавления R . Для определения доли кристаллической фазы в образцах nc-Si/a-Si:H их спектры рамановского рассеяния света были разложены на составляющие фононные моды. По соотношению интегральных интенсивностей фононных мод производилась оценка доли кристаллической фазы в образцах. Использовались следующие составляющие: составляющая с максимумом вблизи частоты $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$, соответствующая поперечной оптической (ТО) фононной моде в аморфной структуре кремния [63];

составляющая с максимумом вблизи частоты $\omega_C = 520,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующая поперечным оптическим фононам кристаллического кремния [64]; составляющие с максимумами вблизи частот $\omega_{LA} = 310 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_{LO} = 410 \text{ см}^{-1}$ соответствующие продольной акустической (LA) и продольной оптической (LO) фононным модам в a-Si:H соответственно [65]; составляющая с максимумом вблизи частоты $\omega_I = 500 \text{ см}^{-1}$. Максимум вблизи частоты $\omega_I = 500 \text{ см}^{-1}$ связан с поперечными оптическими фононами и называется промежуточным, так как он расположен между максимумами, соответствующими аморфной и кристаллической структуре. Интерпретация данной полосы до сих пор находится в стадии обсуждения. Так, например, в работе [66] промежуточный максимум связывается с наличием кремниевых кластеров размерами менее 10 нм. В то же время в работе [67] 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.

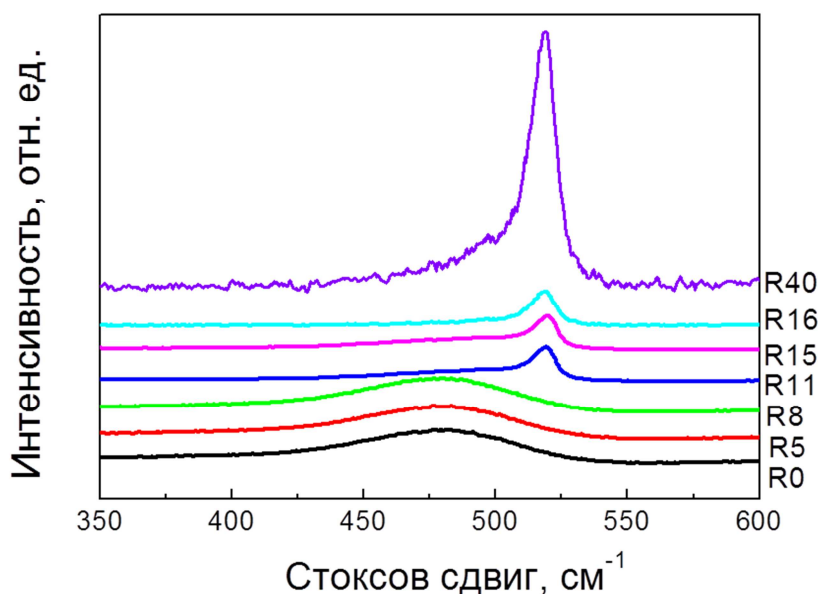


Рис. 1.6. Спектры рамановского рассеяния света, полученные для образцов nc-Si/a-Si:H с различной степенью разбавления газов R в реакционной камере.

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

$$I_{LA,LO,A,I}(\omega) = B_{LA,LO,A,I} \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_{LA,LO,A,I})^2}{2\delta_{LA,LO,A,I}^2} \right], \quad \delta_{LA,LO,A,I} = \frac{\Gamma_{LA,LO,A,I}}{2\sqrt{2\ln 2}}, \quad (1.1)$$

где $B_{LA,LO,A,I}$ – константа, $\omega_{LA,LO,A,I}$ и $\Gamma_{LA,LO,A,I}$ – положение максимума спектра и его ширина на полувысоте соответственно. В рассматриваемом случае $\omega_{LA} = 305 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{LA} = 85 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{LO} = 390 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_{LO} = 105 \text{ см}^{-1}$, $\omega_A = 480 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_A = 70 \text{ см}^{-1}$, $\omega_I = 495 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma_I = 30 \text{ см}^{-1}$.

Максимум ω_C был аппроксимирован в рамках модели сильного пространственного конфинмента оптических фононов, имеющего место в нанокристаллах кремния [68]. Вклад в рамановский спектр от кристаллической фазы I_C описывается следующим выражением:

$$I_C(\omega) = B_C \int_0^1 \frac{\exp(-q^2 L^2 / 4) 4\pi q^2 dq}{[\omega - \omega(q)]^2 + (\Gamma_C / 2)^2}, \quad (1.2)$$

где B_C – константа, $L = d_{nc-Si} / a_0$, d_{nc-Si} – диаметр нанокристаллов в нм, $a_0 = 0.543 \text{ нм}$ – постоянная решетки кристаллического кремния (с-Si), Γ_C – ширина рамановской линии в с-Si (при температуре $T = 300 \text{ К}$ $\Gamma_C = 3 \text{ см}^{-1}$), q – волновой вектор фонона, выраженный в единицах $2\pi / a_0$, $\omega(q)$ – закон дисперсии оптических фононов, который определяется зависимостью $\omega(q) = \omega_C(1 - 0.18q^2)$ [69], ω_C – частота оптических фононов с-Si (520.5 см^{-1}).

Как видно из рисунка 1.6, на спектрах всех исследованных образцов присутствует характерный максимум вблизи 480 см^{-1} , соответствующий, как отмечалось выше, ТО фононной моде в структуре аморфного кремния. При $R > 11$ в спектрах рамановского рассеяния света проявляется в явном виде линия вблизи $520,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующая ТО фононной моде в структуре кристаллического кремния. Отметим, что согласно литературным данным [50,62] в образцах, полученных при степенях разбавления $R=5$ и $R=8$, может присутствовать кристаллическая фаза несмотря на отсутствие явного максимума вблизи $520,5 \text{ см}^{-1}$ в их спектрах рамановского рассеяния света, и для лучшей аппроксимации спектров для данных образцов необходимо было использовать «промежуточный» максимум вблизи 500 см^{-1} и вклад от кристаллической фазы.

Чтобы оценить объемную долю нанокристаллической фазы X_C в исследованных пленках наномодифицированного a-Si:H, были вычислены интегральные интенсивности \bar{I}_A , \bar{I}_I и \bar{I}_C ТО фононных мод с максимумами вблизи частот ω_A , ω_I и ω_C , соответственно. Значение X_C определялось по формуле:

$$X_C = \frac{\overline{I_C} + \overline{I_I}}{\sigma_0 \overline{I_A} + \overline{I_C} + \overline{I_I}}, \quad (1.3)$$

где $\sigma_0 = 0.1 + \exp(-d_{nc-Si}/25)$ – эмпирическое соотношение для отношения интегральных сечений рамановского рассеяния света в кристаллической и аморфной фазах кремния [69], а d_{nc-Si} – средний диаметр нанокристаллов кремния в нм.

Спектры рамановского рассеяния света исследованных образцов были аппроксимированы формулами (1.1), (1.2) с подгоночными параметрами: ω_{LO} , ω_{LA} , ω_A , ω_I , ω_C , B_{LO} , B_{LA} , B_A , B_C , B_I . Затем по формуле (1.3) была рассчитана доля кристаллической фазы X_C .

Для оценки среднего диаметра нанокристаллов в пленках nc-Si/a-Si:H была использована модель пространственного конфайнмента ТО фононов при уменьшении размера нанокристаллов кремния. Положение максимума ТО моды в спектре рамановского рассеяния света от объемного кристаллического кремния соответствует 520.5 см^{-1} . При уменьшении размера нанокристаллов кремния положения максимума сдвигается в область меньших частот. Данный сдвиг согласно [70, 71] описывается формулой

$$\Delta\omega = \omega(d_{nc-Si}) - \omega_C = -A(a_0/d_{nc-Si})^\gamma,$$

откуда для определения среднего размера нанокристаллов получаем:

$$d_{nc-Si} = a_0 \left(\frac{A}{\omega_C - \omega(d_{nc-Si})} \right)^{1/\gamma}, \quad (1.4)$$

где $\omega(d_{nc-Si})$ – частота ТО фононов в нанокристалле кремния размером d_{nc-Si} , A и γ – параметры, описывающие конфайнмент фононов при уменьшении размера нанокристаллов. Для оценок средних размеров нанокристаллов кремния в исследованных образцах использовались параметры $A = 47.41 \text{ см}^{-1}$ и $\gamma = 1.44$, полученные в работе [70] для кремниевых сфер. Стоит отметить, что расчеты для кремниевых колонн несущественным образом отличаются от расчетов для кремниевых сфер при сдвигах $\Delta\omega$ не менее -5 см^{-1} (размер нанокристаллов более 2 нм) [70].

На рисунке 1.7 представлены зависимости доли кристаллической фазы в пленке X_C и среднего размера кремниевых нанокристаллов d_{nc-Si} от степени разбавления R . Как видно из рисунка, при увеличении степени разбавления моносилана водородом доля кристаллической фазы в пленке монотонно увеличивается от 0 до 55 %. Данный результат хорошо согласуется с результатами известными из литературы для пленок,

полученных подобным методом (см. например [50,62,72-74]). Также из рисунка 1.7 (правая шкала) видно, что средние размеры нанокристаллов лежат в области 5-7 нм. Следует отметить, что для образцов R5 и R8 средний размер нанокристаллов не может быть оценен из ТО моды в спектре рамановского рассеяния света от объемного кристаллического кремния, поскольку данный пик в этих образцах в явном виде не наблюдается. В связи с этим средний диаметр нанокристаллов для этих образцов был оценен при аппроксимации рамановских спектров с использованием формулы (1,2), в которую входит d_{nc-Si} . При этом, однако, точность определения d_{nc-Si} заметно падает.

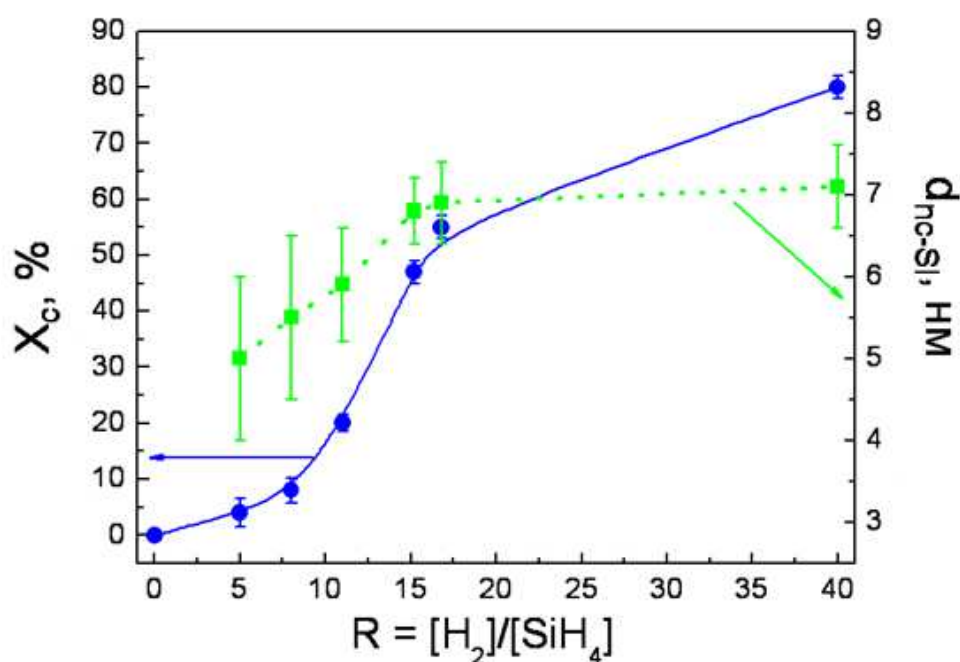


Рис. 1.7. Зависимость доли кристаллической фазы в пленках наномодифицированного аморфного кремния (левая шкала, круги) и среднего размера нанокристаллов (правая шкала, квадраты) от степени разбавления газов R в реакционной камере.

1.3. Структура пленок nc-Si/a-Si:H, полученных путем лазерной кристаллизации a-Si:H

Лазерная кристаллизация аморфного кремния длительное время привлекает внимание исследователей благодаря возможности локальной контролируемой модификации структуры a-Si:H. Свойства полученных с помощью лазерной кристаллизации пленок a-Si:H зависят от множества параметров, таких как толщина пленок, температура их осаждения, а значит содержание водорода в них, мощность, длительность и частота повторения лазерных импульсов и др. Одним из наиболее

распространенных и изученных способов лазерной кристаллизации a-Si:H является кристаллизация наносекундными лазерными импульсами.

В литературе для кристаллизации пленок a-Si:H в основном использовались наносекундные лазерные импульсы с различными длинами волн, длительностями импульсов (5–200 нс), частотами следования импульсов, скоростями сканирования и перекрытия лазерного пучка (50–90%). При облучении пленок a-Si:H наносекундными лазерными импульсами происходит взрывная кристаллизация аморфного кремния, которая сопровождается эффузией водорода из пленки [12]. Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии показано, что процесс эффузии водорода из пленок приводит к образованию шероховатостей на их поверхности. Причем отмечается, что при увеличении перекрытия лазерного пучка и плотности энергии лазерного излучения высота шероховатостей увеличиваются [13, 14].

Для объемной характеристики структурных свойств облученных образцов использовался метод рамановской спектроскопии света [12, 14]. На рис. 1.8 представлены рамановские спектры для пленок a-Si:H толщиной 500 нм, облученных при различных плотностях энергии лазерных импульсов. Как видно из рисунка, на спектрах всех образцов присутствует характерный максимум вблизи 480 см^{-1} , соответствующий поперечной фононной моде в структуре аморфного кремния [75, 76]. После облучения пленок импульсами плотностью энергии более 100 мДж/см^2 на спектрах появляется ярко выраженный максимум вблизи частоты $520,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующий поперечной фононной моде в структуре кристаллического кремния [77]. По соотношению интегральных интенсивностей указанных максимумов была произведена оценка объемной доли кристаллической фазы в образцах [78]. При этом установлено, что при увеличении плотности энергии лазерных импульсов объемная доля нанокристаллов в пленке увеличивается.

С помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) показано, что обработка пленок a-Si:H лазерными импульсами приводит к образованию на их поверхности шероховатостей нанометрового масштаба [79]. Диаметр образующихся шероховатостей составляет от 300 до 500 нм с высотой порядка 200 нм. Основной причиной появления наншероховатостей на поверхности пленок является возникновение капиллярных волн вследствие разницы плотности кремния в твердой и жидкой фазах [80]. Действительно, кремний в жидкой фазе значительно плотнее, чем в твердой, поэтому при

рекристаллизации после плавления область твердой фазы стремится расширяться, образуя так называемые «хребты» и «холмы», на границе раздела [81]. Также отмечается, что атмосфера, в которой проводится лазерный отжиг, существенно влияет на модификацию поверхности. Она может увеличить скорость остывания лазерно-индуцированного расплава, приводя к более высоким скоростям затвердевания [82]. Также было обнаружено, что при лазерном облучении пленок a-Si:H в бескислородной среде на поверхности пленок образуются более гладкие структуры [31].

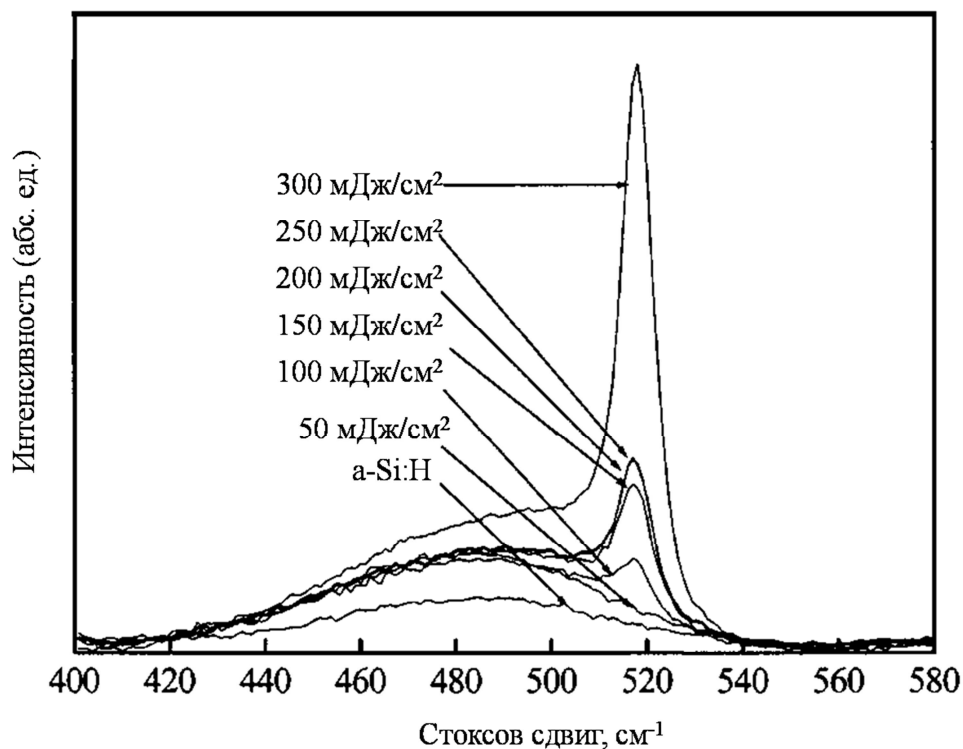


Рис. 1.8. Спектры рамановского рассеяния света для пленок a-Si:H толщиной 500 нм, обработанных наносекундными лазерными импульсами с различной плотностью энергии [12].

Для характеристики структуры объема пленок a-Si:H, облученных лазерными импульсами, наиболее прямым и достоверным методом является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). В работах [83, 84] методом ПЭМ показано образование кремниевых кристаллитов нанометрового размера при облучении пленок a-Si:H наносекундными лазерными импульсами.

В работе [85] на основе решения дифференциального уравнения теплопроводности был произведен расчет распределения температуры по толщине пленки a-Si:H толщиной 900 нм при возбуждении эксимерным лазером с длиной волны излучения 193 нм и длительностью импульсов 25 нс. На рисунке 1.9 представлено распределение температуры по толщине пленки при ее облучении с различной плотностью энергии

лазерных импульсов. Красная пунктирная (вблизи температуры 675 К) и сплошная линии (вблизи температуры 800 К) на рисунке соответствуют температурам разложения моногидратов и ди- и тригидратов соответственно, красной жирной линией (1420 К) указана температура плавления аморфного кремния. Как видно из рисунка, температура распределена неоднородно по толщине пленки. В связи с этим можно ожидать и неравномерное распределение нанокристаллов по толщине пленки при использовании наносекундных лазерных импульсов с длиной волны, лежащей вне области прозрачности материала.

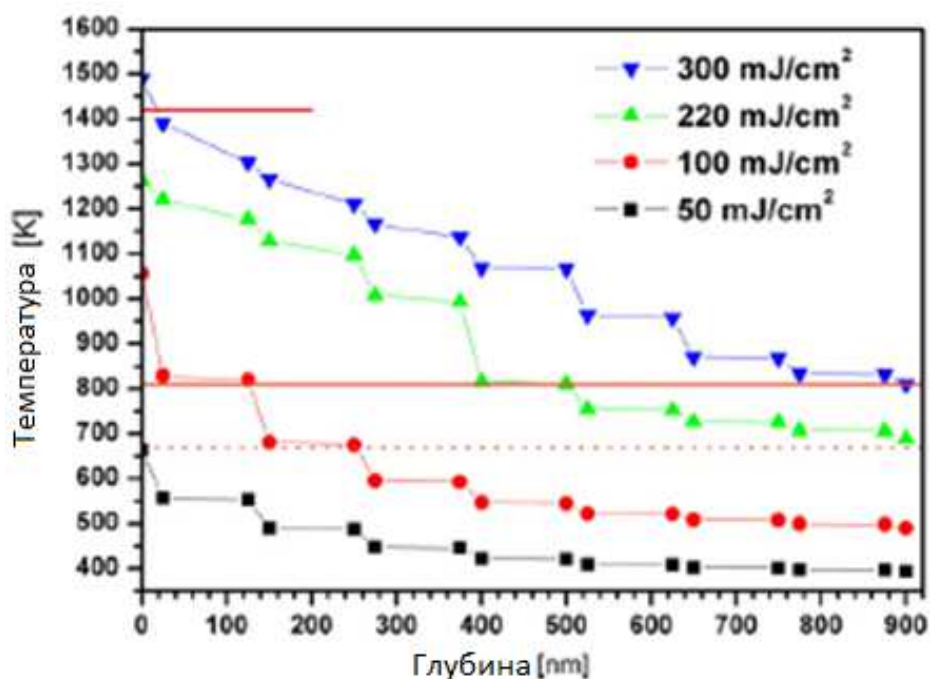


Рис. 1.9. Расчетное распределение температуры по толщине пленки a-Si:H, облученной наносекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 50 (черные квадраты), 100 (красные круги), 220 (зеленые треугольники) и 300 (синие треугольники) мДж/см² [85].

В большинстве работ, посвященных лазерной кристаллизации гидрогенизированного аморфного кремния, использовались наносекундные лазерные импульсы с энергиями квантов излучения, существенно превышающими оптическую ширину запрещенной зоны a-Si:H, которая составляет 1.7 – 1.8 эВ. В этом случае кристаллизация пленок идет по взрывному механизму: в результате возбуждения приповерхностного слоя пленки лазерным излучением происходит его плавление, последующая кристаллизация и выделение скрытой теплоты фазового перехода, за счет которой происходит кристаллизация оставшейся части пленки. При этом неоднородное

по толщине возбуждение пленки приводит к неоднородному по толщине изменению структуры.

В последние годы появились работы, в которых для фотоиндуцированных структурных изменений в аморфном кремнии используется мощное лазерное излучение с длительностью импульсов в фемтосекундном диапазоне. Значительный интерес к использованию фемтосекундных импульсов в ИК области спектра связан с фундаментальным отличием процессов поглощения излучения и механизмов изменения структуры материала по сравнению с режимами облучения в наносекундном диапазоне длительностей импульса. Отличие фемтосекундного лазерного отжига от отжига в наносекундном диапазоне состоит в том, что многофотонное, нелинейное оптическое поглощение в этом случае приводит к возникновению в полупроводнике чрезвычайно неравновесного состояния электронной подсистемы [86]. Проведенные эксперименты указывают на то, что возбуждение более 10% валентных электронов вызывает «нетермическое размягчение» структуры без изменения температуры решетки [87]. При этом нетермическая модификация структуры материала возможна, если время эмиссии фононов возбужденной электронной подсистемой больше длительности лазерного импульса, что справедливо для фемтосекундных импульсов. Поэтому особый интерес представляют исследования по кристаллизации аморфного кремния фемтосекундными лазерными импульсами. Кроме того, использование фемтосекундных лазерных импульсов с энергией кванта в области прозрачности материала позволяет надеяться на относительно равномерное распределение образующихся нанокристаллов по толщине пленки.

В работе [88] плёнки a-Si:H с различным содержанием водорода были получены методом PECVD. Плёнки первого типа толщиной 90 нм осаждались при температуре 250 °С (содержание водорода ~20 ат%). Плёнки второго типа толщиной 128 нм осаждались при температуре 200 °С (содержание водорода ~40 ат%). Было установлено, что при облучении пленок фемтосекундными лазерными импульсами (длина волны – 800 нм, длительность – 30 фс) с плотностью энергии менее 35 мДж/см² в них не происходит детектируемых методом рамановской спектроскопии структурных изменений. Для пленок первого типа небольшой кристаллический максимум появляется в спектре рамановского рассеяния при обработках с плотностью энергии 38 мДж/см². По оценкам, доля кристаллической фазы в этом случае составляет несколько процентов, а

средний размер нанокристаллов - 2–3 нм. Интенсивность кристаллического максимума растёт с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Определенный из положения максимума размер кристаллических зерен при сканирующих лазерных обработках с плотностью энергии 63 мДж/см^2 достигает 4 нм. Пленка при этом практически полностью кристаллизована. Необходимо отметить, что при плотности энергии выше 75 мДж/см^2 происходила частичная абляция пленок, а при обработках с плотностью энергии 100 мДж/см^2 и выше происходила их полная абляция. Для пленок второго типа (большее содержание водорода) нанокристаллы мелкодисперсные, а однородность обработок неудовлетворительная. Влияние водорода проявляется, по-видимому, в процессе поглощения фотонов (коэффициент поглощения зависит от содержания водорода). Если содержание водорода превышает некоторую критическую концентрацию, то в процессе лазерных воздействий и постимпульсного остывания он может собираться в пузыри и отрывать пленку (процесс спалляции [89]), что и проявилось для пленок второго типа.

В результате воздействия фемтосекундных лазерных импульсов, как и в случае наносекундных, изменяются не только объемные структурные свойства плёнок гидрогенизированного аморфного кремния. ФЛЮ приводит также и к изменению поверхности плёнок, что оказывает сильное влияние на физические свойства полученных образцов и на дальнейшее их применение, например, в тонкоплёночной солнечной энергетике.

В работе [90] плёнки a-Si:H толщиной 80 нм были облучены фемтосекундными лазерными импульсами с длительностью 150 фс и длиной волны 775 нм. В результате авторы работы наблюдали изменение цвета поверхности, что свидетельствует об изменениях, произошедших под действием фемтосекундной лазерной обработки и изменении фазового состояния. Ещё одно изменение в структуре поверхности пленки после лазерной обработки – это появление остроконечных шероховатостей (spikes) субмикронного размера. Получение шероховатых структур на поверхности пленок может быть использовано в солнечных элементах для снижения отражения света.

Получение шероховатостей на поверхности кристаллических кремниевых подложках фемтосекундным лазерным излучением было детально исследовано группой Мазура в работах [91, 92], где подложки были обработаны в атмосфере серосодержащих газов, таких как SF_6 . Полученная поверхность сильно поглощала свет и казалась черной.

Поэтому такой кремний получил название «черного» кремния. Кроме того, фемтосекундная лазерная обработка поверхности кремния привела к значительному снижению отражения в видимой и ближней ИК областях.

В работе [93] исследовалось образование шероховатостей на поверхности плёнок a-Si:H, подвергнутых ФЛЮ. Для изучения размерных параметров шероховатостей исследователи воспользовались изображениями, полученными с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ). Установлено, что высота шероховатостей увеличивается с увеличением плотности энергии лазерных импульсов. Средняя высота шероховатостей составляла около 150 нм при плотности энергии лазерных импульсов 0.3 Дж/см² и высота увеличивалась преимущественно линейно с увеличением плотности энергии лазерного воздействия. Авторы отмечают, что высота шероховатостей около 350 нм достигается при плотностях энергии 0.5 Дж/см². При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерных импульсов происходит процесс абляции.

Авторы [94] исследовали формирование шероховатостей на поверхности пленок a-Si:H в результате их фемтосекундной лазерной обработки (длительность импульсов – 130 фс, длина волны – 800 нм) на воздухе и в воде. Среднее расстояние между полученными шероховатостями составляло около 210-230 нм, что много меньше, чем длина волны лазерного излучения. На рис. 1.10 представлена зависимость средней высоты шероховатостей от количества импульсов для различных плотностей энергии лазерных импульсов. Видно, что при плотностях энергии лазерных импульсов 1, 1.2, 1.4 и 1.6 Дж/см² средняя высота шероховатостей линейно увеличивается с увеличением количества импульсов лазерного воздействия до 50. При дальнейшем увеличении количества импульсов начинает происходить абляция плёнки и соответствующее снижение высоты шероховатостей. То же самое характерно и для плёнок, которые обрабатывались лазерным излучением с плотностью энергии 1.8 Дж/см². То есть, начиная с некоторого значения количества импульсов, начинается абляция плёнки, приводящее к уменьшению высоты шероховатостей.

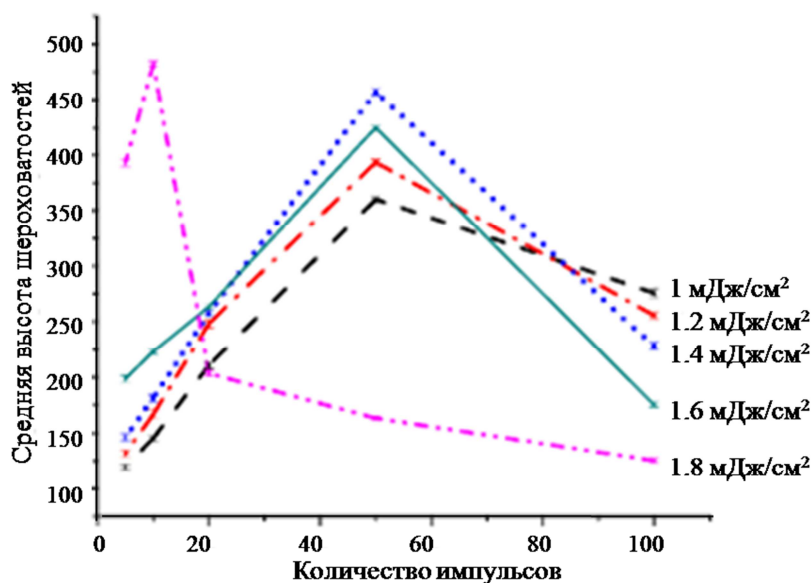


Рис. 1.10. Зависимость средней высоты шероховатостей на поверхности пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО, от количества импульсов при различных плотностях энергии лазерных импульсов [94].

Было также обнаружено, что лазерно-кристаллизованные плёнки a-Si:H, с образованными на поверхности шероховатостями, можно рассматривать как образец с переменным аморфным слоем и линиями микрокристаллического кремния с периодом около 2 мкм [95]. На рис. 1.11 представлены снимки, полученные с помощью атомно-силового микроскопа, поверхности плёнок a-Si:H после обработки их фемтосекундными лазерными импульсами с различной плотностью энергии. Из рисунка видно, что высокая плотность энергии лазерных импульсов в течение короткого периода времени производит большие модуляции поверхности.

В представленной диссертационной работе для получения пленок nc-Si/a-Si:H путем лазерной кристаллизации аморфного кремния были получены плёнки a-Si:H толщиной 300 нм и 500 нм методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при разложении смеси SiH₄ и аргона (Ar) в плазме высокочастотного тлеющего разряда со скоростью 2 Å/с при температуре кварцевой подложки 250 °С. Объемное соотношение газов в реакционной камере составляло 25% SiH₄ + 75% Ar.

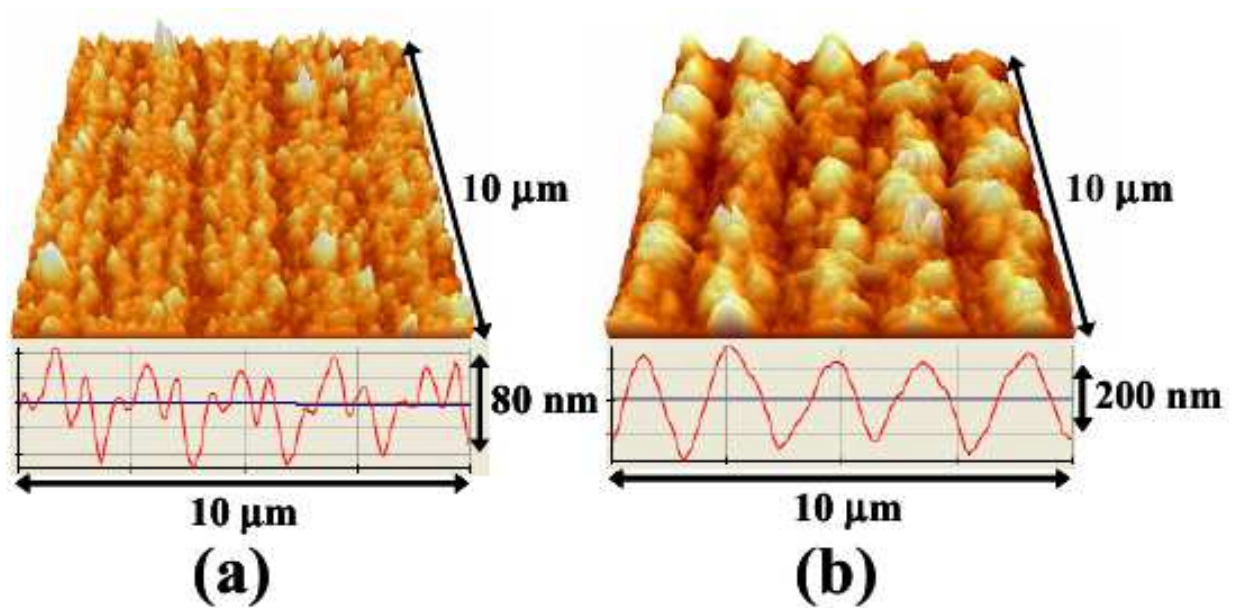


Рис. 1.11. Фотографии АСМ поверхностей a-Si:H после воздействия фемтосекундными лазерными импульсами: а) 51720 импульсов с энергией 68 мкДж; б) 200 импульсов с энергией 365 мкДж [95].

Обработка пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами осуществлялась излучением Yb:KGW лазерной системы с частотой повторения импульсов 200 кГц, центральной длиной волны излучения 1030 нм и длительностью импульса 500 фс. Фокусировка лазерного излучения на образец проводилась с использованием асферической стеклянной линзы с числовой апертурой 0.16. Фокальная плоскость была помещена на расстоянии 80 мкм над поверхностью образца. Диаметр лазерного пучка в сечении пленки равнялся 15 мкм. Использовался сканирующий метод обработки поверхности a-Si:H. Скорость сканирования составляла 5 мм/с. Шаг сканирования (расстояние между "полосами" сканирования) был равен 2 мкм. Плотность энергии лазерных импульсов изменялась от 0 до 500 мДж/см². Распределение плотности энергии лазерного пятна имело форму кривой Гаусса

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r^2}{2r_0^2}\right),$$

где W_0 – максимум плотности энергии, r_0 – радиус лазерного пятна.

Анализ поверхности пленок a-Si:H, обработанных фемтосекундным лазерным излучением, проводился с помощью методов оптической микроскопии (оптический микроскоп Olympus BX41), растровой электронной микроскопии (микроскоп Supra 50 VP LEO с системой микроанализа INCA Energy+ Oxford) и атомной силовой микроскопии (микроскоп Veeco MultiMode 4 AFM).

На рис. 1.12 представлены полученные с помощью оптического микроскопа фотографии поверхности образцов a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Фотографии были получены в режиме пропускания. Как видно из рисунка, структура поверхности исследованных пленок a-Si:H изменяется с увеличением плотности энергии лазерных импульсов. При низких значениях плотности энергии импульсов (до 90 мДж/см^2) возникают темные и светлые полосы (образцы под номерами 2–4 на рисунке). Это указывает на неоднородное по площади воздействия на пленку лазерного пучка, несмотря на то, что диаметр лазерного пучка на поверхности пленки (15 мкм) превышал шаг сканирования (2 мкм). Такое неоднородное воздействие, по-видимому, связано с гауссовой формой распределения плотности энергии лазерных импульсов. Появление контраста "цветов" (темные и светлые полосы) образцов может быть связано как с изменением структуры пленки в результате ее лазерного облучения, так и ее поверхности. Обе причины могут привести к уменьшению коэффициента отражения пленок. При увеличении плотности энергии в лазерных импульсах ширина темных полос, середина которых соответствует центру лазерного пучка, возрастает (переход от образца 2 к образцу 4). Можно предположить, что в результате облучения пленок фемтосекундным лазерным излучением происходит частичная кристаллизация a-Si:H, причем с увеличением плотности энергии лазерных импульсов увеличивается область кристаллизации — ширина темных полос.

Начиная с образца 5 ($W_0 = 110 \text{ мДж/см}^2$), возникают новые структурные трансформации: происходит формирование темных пятен размером порядка 1 мкм вдоль направления сканирования лазерного луча. При дальнейшем увеличении плотности энергии в лазерных импульсах возникают четыре типа областей в пленке (фотография 6 на рис. 1.12): а) небольшие темные пятна (размером до 3 мкм), б) большие темные пятна (размером до 15 мкм); в) большие белые пятна и г) области между пятнами. Большие белые пятна являются областями с отсутствием пленки. По-видимому, начиная с некоторого критического значения плотности энергии в лазерном импульсе, на поверхности пленки происходит возникновение вздутых областей, так называемых «пузырей». Данные области быстро нагреваются, вследствие отсутствия прямого теплового контакта с подложкой, кристаллизуются и, наконец, отслаиваются.

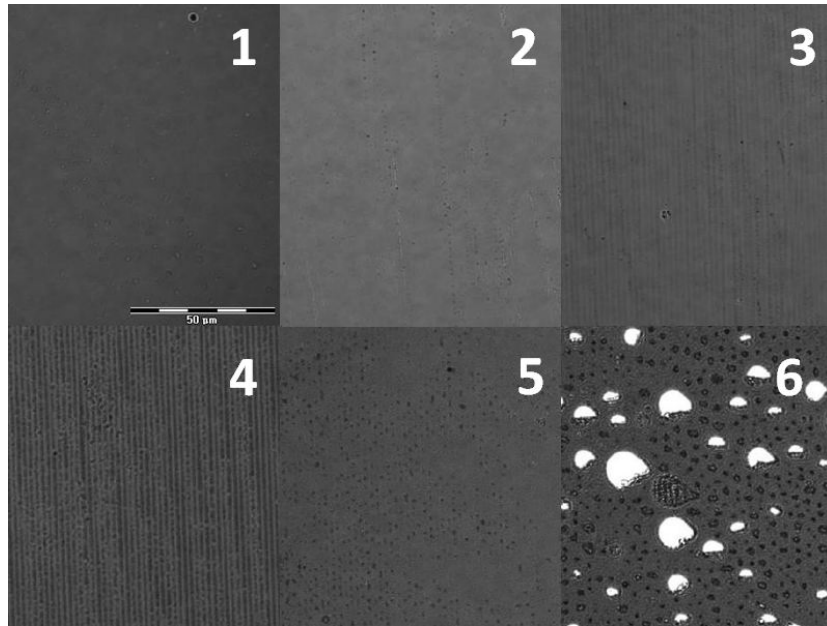


Рис. 1.12. Изображения, полученные с помощью оптического микроскопа в режиме пропускания, поверхностей пленок a-Si:H, модифицированных ФЛО. Указанные цифры соответствуют образцам, облученным с различной плотностью энергии: (1) -0 мДж/см², (2) – 40 мДж/см², (3) – 65 мДж/см², (4) – 90 мДж/см², (5) – 110 мДж/см², (6) - 135 мДж/см².

При облучении пленок аморфного кремния фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии более 250 мДж/см² начинается новый тип структурных изменений. Поверхность пленки становится шероховатой и отражение от нее значительно падает. Это видно из рисунка 1.13, на котором представлены изображения, полученные с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) исходной и облученных пленок a-Si:H. Как будет показано далее, данные изменения связаны с процессом окисления пленки (начинается при плотностях энергии более 135 мДж/см²) в результате ее сильного нагрева и плавления под воздействием лазерных импульсов.

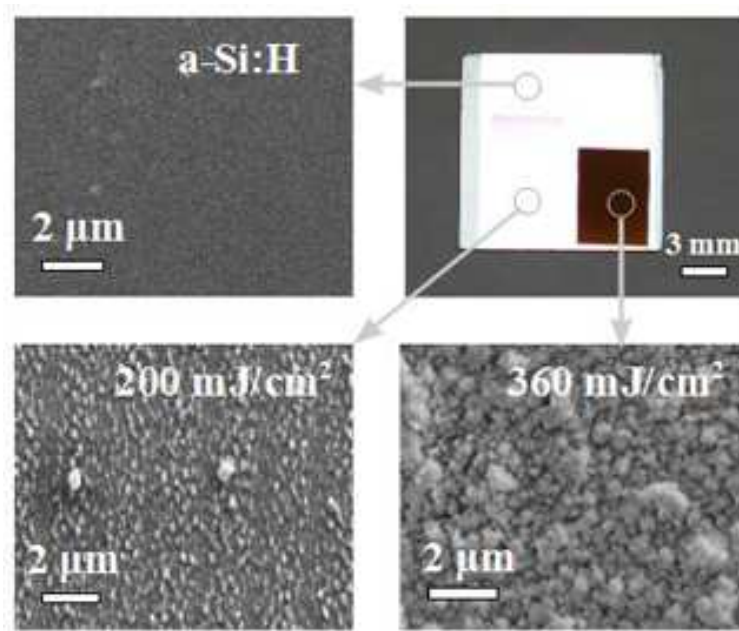


Рис. 1.13. Изображения РЭМ исходной пленки a-Si:H (слева сверху) и облученных при двух различных плотностях энергии импульсов (внизу). Справа сверху изображение пленки в отраженном свете. Отражение от части пленки, облученной при плотностях энергии в импульсе более 250 мДж/см^2 , значительно падает.

Из рисунка 1.13 видно, что морфология поверхности пленок a-Si:H существенно изменяется при лазерном облучении. Дополнительные исследования, проведенные с помощью АСМ, показали, что при облучении пленок a-Si:H лазерными импульсами на их поверхности образуются субмикронные шероховатости. В литературе отмечается несколько процессов, влияющих на изменение морфологии поверхности пленок аморфного кремния, подвергнутых лазерному облучению: эффузия водорода из пленки [12], мультипликативная импульсная кристаллизация [96], различие теплоты кристаллизации и коэффициента теплопроводности для кристаллического и аморфного кремния [97], условия окружающей среды, в которой происходит облучение [96]. Причем отмечается, что наиболее вероятными причинами возникновения шероховатостей на поверхности a-Si:H являются эффузия водорода из пленки и взрывная кристаллизация a-Si:H [96, 98].

На рис. 1.14 представлены профили поверхностей пленок наномодифицированного фемтосекундным лазерным излучением аморфного кремния.

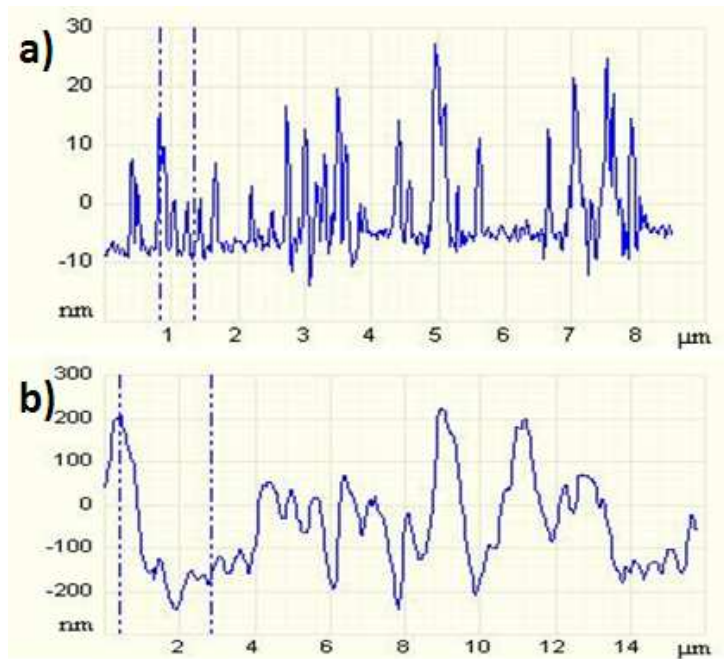


Рис. 1.14. Полученные с помощью АСМ профили поверхностей пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО при плотностях энергии лазерных импульсов а) 160 мДж/см² и б) 360 мДж/см².

Из рисунка видно, что при облучении пленок импульсами с плотностью энергии от 30 до 200 мДж/см² высота образующихся шероховатостей составляет порядка 20 – 40 нм (рис. 1.14 а), в то время как размеры шероховатостей, образующихся на поверхности пленок при облучении с плотностями энергии более 250 мДж/см², резко возрастают по высоте и изменяются от 200 до 400 нм (рис. 1.14 б). Такое резкое изменение в размерах шероховатостей, по-видимому, связано с изменением масштаба кристаллизации пленок. Для импульсов с небольшими плотностями энергии (до 200 мДж/см²) пленка возбуждается в пределах 1 мкм, что можно определить, например, по нижней левой микрофотографии на рис. 1.13 и профилю поверхности на рис. 1.14 а. Поскольку шаг сканирования составлял 2 мкм, то при облучении пленки не происходило перекрытия областей возбуждения и кристаллизации пленки. При повышении плотности энергии лазерных импульсов (более 250 мДж/см²) размер области возбуждения пленки становится больше шага сканирования, пленка начинает плавиться, что приводит к наблюдающемуся резкому изменению морфологии поверхности облученных пленок (правая нижняя микрофотография рис. 1.13).

Предположение об изменении структуры пленок a-Si:H, облученных с разной плотностью энергии в лазерных импульсах, подтверждается представленными на рис. 1.15 спектрами рамановского рассеяния света исследованных образцов. Как видно из

рисунка, для образцов, облученных фемтосекундными лазерными импульсами плотностью энергии не более 90 мДж/см^2 , наблюдается ярко выраженный максимум вблизи частоты $\omega_A=480 \text{ см}^{-1}$, соответствующий поперечной оптической (ТО) фононной моде в аморфной структуре кремния. В то же время на спектрах рамановского рассеяния, полученных для образцов, подвергнутых лазерному облучению с плотностями энергии в импульсах более 110 мДж/см^2 , наблюдается также максимум вблизи $\omega_C = 520,5 \text{ см}^{-1}$, соответствующий поперечным оптическим фононам кристаллического кремния.

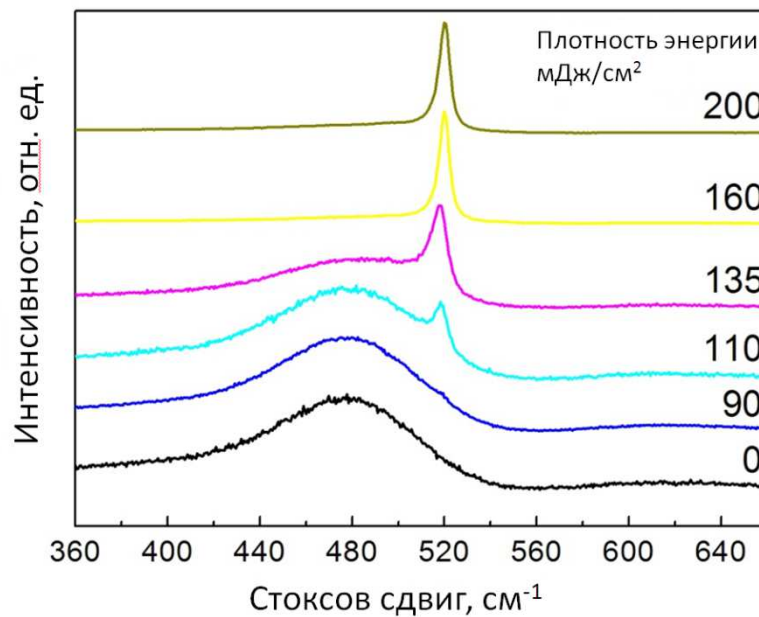


Рис. 1.15. Спектры рамановского рассеяния света для плёнок a-Si:H, подвергнутых фемтосекундной лазерной обработке. Плотность энергии в используемых для кристаллизации лазерных импульсах приведена на рисунке.

Для определения доли кристаллической фазы в образцах nc-Si/a-Si:H, полученных ФЛО a-Si:H их спектры рамановского рассеяния света были разложены на составляющие фононные моды, в соответствии с процедурой, описанной выше (для плёнок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD).

Зависимость объёмной доли кристаллической фазы X_c исследуемых образцов nc-Si/a-Si:H, полученных ФЛО a-Si:H от плотности энергии лазерных импульсов, представлена на рисунке 1.16. Из рисунка хорошо видно, что с увеличением плотности энергии лазерных импульсов, объёмная доля кристаллической фазы в плёнке возрастает.

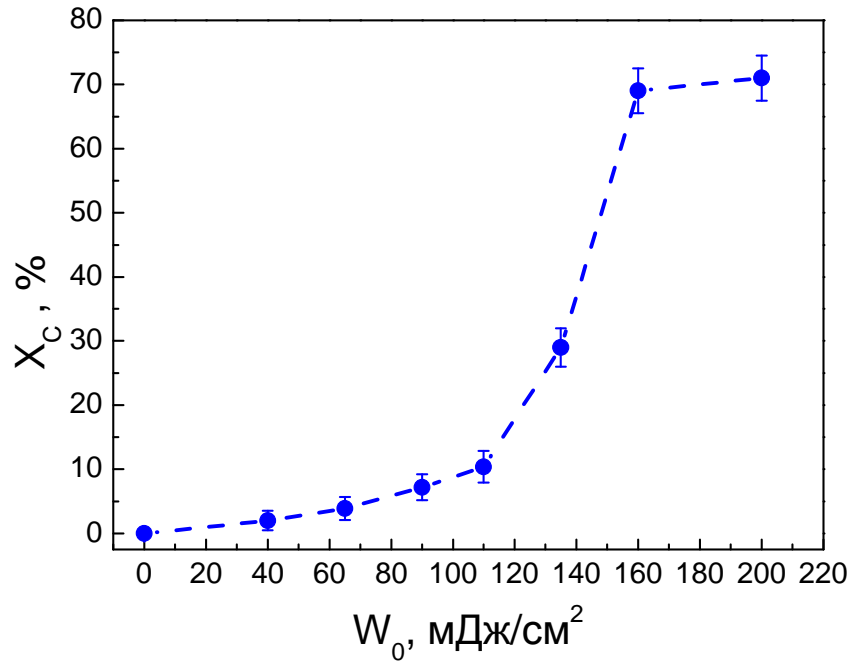


Рис. 1.16. Зависимость объемной доли кристаллической фазы nc-Si/a-Si:H, полученных ФЛО a-Si:H, от плотности энергии лазерных импульсов.

По формуле (1.4) была произведена оценка размеров нанокристаллов кремния, образующихся в пленках a-Si:H в результате их фемтосекундной лазерной обработки. Результаты численных аппроксимаций спектров рамановского рассеяния представлены на рис. 1.17 в виде зависимости d_{nc-Si} от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения пленок a-Si:H, и от доли кристаллической фазы в пленках. Из рисунка видно, что при увеличении плотности энергии лазерных импульсов увеличивается как доля кристаллической фазы в пленке, так и размер образующихся нанокристаллов кремния. Причем резкий рост средних размеров нанокристаллов (более чем в два раза) происходит при резком увеличении доли кристаллической фазы в пленке.

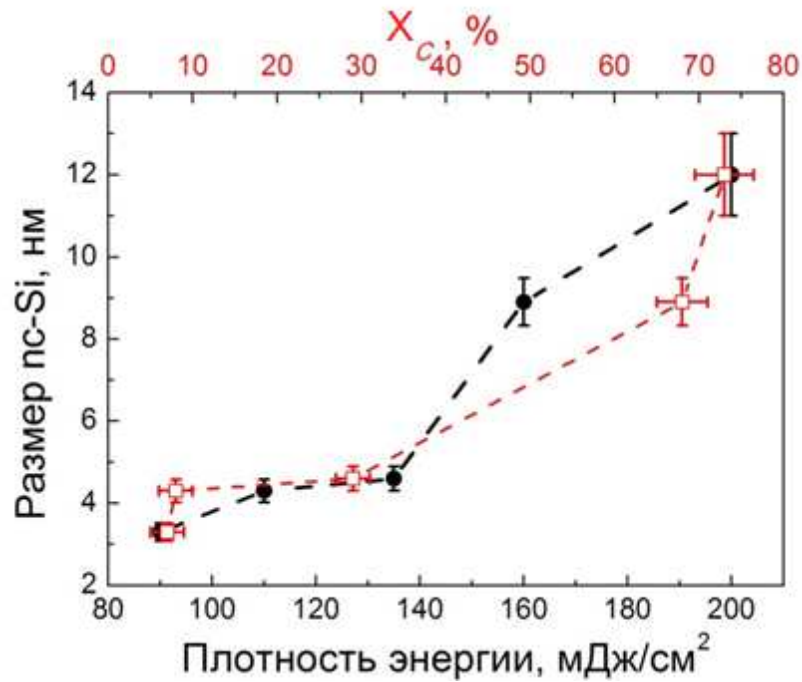


Рис. 1.17. Зависимость среднего размера нанокристаллов кремния в исследованных пленках a-Si:H, модифицированных ФЛО, от плотности энергии в лазерных импульсах (черные круги, нижняя шкала) и от доли кристаллической фазы в пленке (красные квадраты, верхняя шкала).

Спектры рамановского рассеяния света также могут быть использованы для определения относительного изменения концентрации Si-H связей, а значит и содержания водорода, в исследуемых пленках. Максимум на спектре рамановского рассеяния света a-Si:H вблизи частоты $\omega_{Si-H} = 625 \text{ см}^{-1}$ отвечает за колебания связей Si-H [65]. На рис. 1.18 представлена часть спектра рамановского рассеяния, отвечающая колебаниям Si-H связей, для пленок аморфного кремния, модифицированных ФЛО. По относительному изменению интегральной интенсивности максимума, соответствующего Si-H колебательным модам, можно судить об относительном изменении концентрации водорода в пленке. Максимум вблизи 625 см^{-1} был аппроксимирован линией гауссовой формы. Стоит отметить, что при проведении аппроксимации спектров учитывался вклад от LA фононной моды на удвоенной частоте (вблизи 610 см^{-1}).



Рис. 1.18. Часть спектра рамановского рассеяния света, соответствующая Si-H колебательным модам, для пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛЮ. Числа на рисунке соответствуют значениям плотности энергии лазерных импульсов при облучении a-Si:H.

На рис. 1.19 изображена зависимость относительного изменения содержания водорода, вычисленная по соотношению интегральных интенсивностей линии вблизи 625 см⁻¹, от плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения пленок a-Si:H. Как видно из рисунка, концентрация водорода в пленке уменьшается при увеличении плотности энергии лазерного воздействия. Данный эффект проявляется также при термическом отжиге пленок a-Si:H при температурах больше 350 °С [100]. Следовательно, фемтосекундная лазерная обработка приводит к термическому возбуждению a-Si:H, сопровождающемуся выходом водорода из пленки. При этом проявление нетермических воздействий фемтосекундного лазерного излучения на пленки a-Si:H возможно в случае невысоких значений плотности энергии лазерных импульсов (менее 90 мДж/см²).

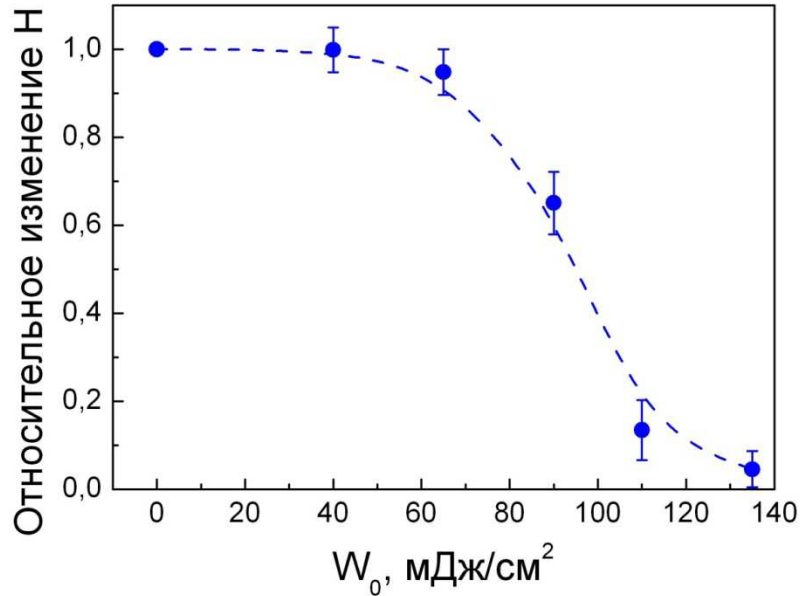


Рис. 1.19. Зависимость относительного изменения содержания водорода в пленке от плотности энергии в лазерных импульсах. Штриховая линия представлена для помощи следования глазу.

Для пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО с большими плотностями энергии на воздухе, возможен процесс значительного окисления. С целью исследования такой возможности методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) был определен химический состав пленок гидрогенизированного аморфного кремния, модифицированного фемтосекундными лазерными импульсами с $W_0 > 200$ мДж/см². Для примера на рис. 1.20 представлена часть спектра РФЭС, соответствующая Si 2p орбитали необлученной пленки a-Si:H и пленки, облученной с $W_0 = 260$ мДж/см². Из литературных данных известно, что энергия связи Si 2p электронов в объемном кристаллическом кремнии равна 99,5 эВ, а энергия связи Si 2p электронов в матрице SiO₂ приблизительно составляет 104 эВ [101]. Чтобы избежать в исследованиях учета естественного оксидного слоя, с поверхности необлученной пленки a-Si:H ионами Ar был стравлен слой толщиной в 4 нм. После этого анализ спектра РФЭС необлученной пленки показал, что она состоит только из атомов кремния (рис. 1.20 штриховая линия). В то же время, содержание SiO₂ в пленке резко возрастает при ее облучении с $W_0 \geq 260$ мДж/см² (рис. 1.20 сплошная линия).

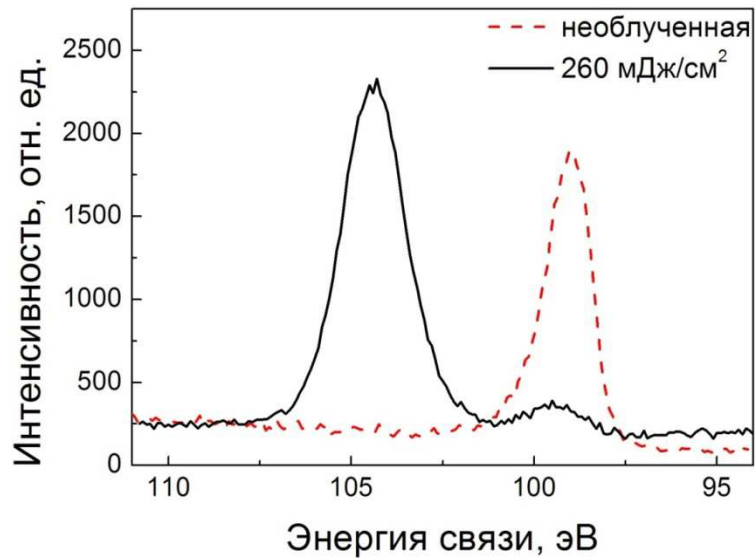


Рис. 1.20. Часть спектра РФЭС, соответствующая Si 2p орбитали необлученной пленки a-Si:H (штриховая линия) и пленки a-Si:H, облученной с $W_0 = 260$ мДж/см².

Анализ спектров РФЭС для пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с $W_0 \geq 260$ мДж/см², показал, что более 90 % атомов кремния окисляются при воздействии на них лазерными импульсами на воздухе. На рис. 1.21 представлена зависимость процентного состава неокисленных атомов кремния в пленках от плотности энергии лазерных импульсов.

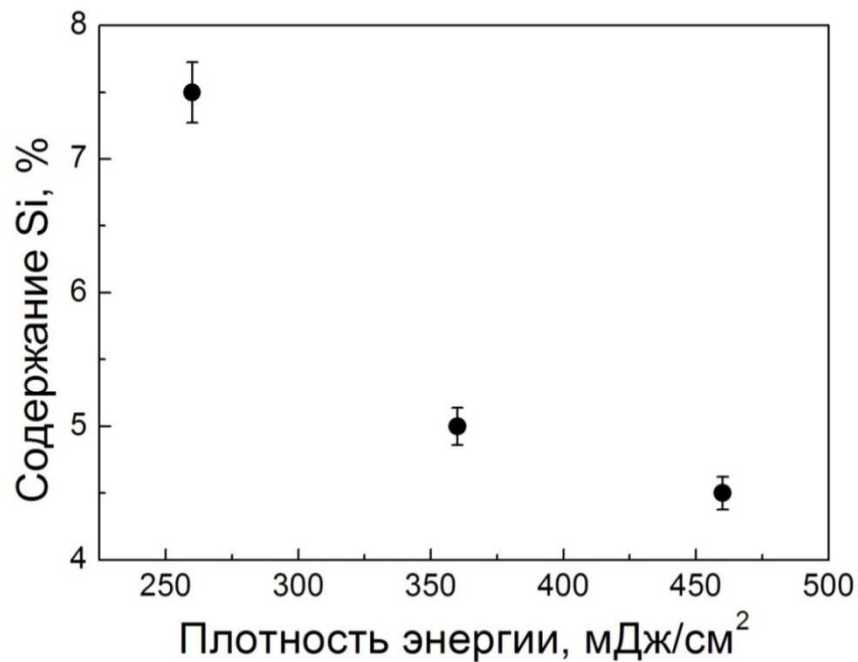


Рис. 1.21. Зависимость процентного состава неокисленных атомов кремния в пленке a-Si:H от плотности энергии воздействующих на нее лазерных импульсов.

Дополнительное ионное травление облученных пленок a-Si:H показало, что процентный состав SiO_2 не изменяется по крайней мере до глубины в 50 нм. На рис. 1.22 представлена зависимость процентного содержания неокисленного кремния в облученной пленке a-Si:H от глубины травления. Как видно из рисунка, в приповерхностной области процентное содержание кремния на 0,5 – 1 % меньше, чем на глубине 30 – 60 нм. Такое различие связано с наличием на поверхности неконтролируемой органической «грязи», процентное содержание которой не превышало 1 %.

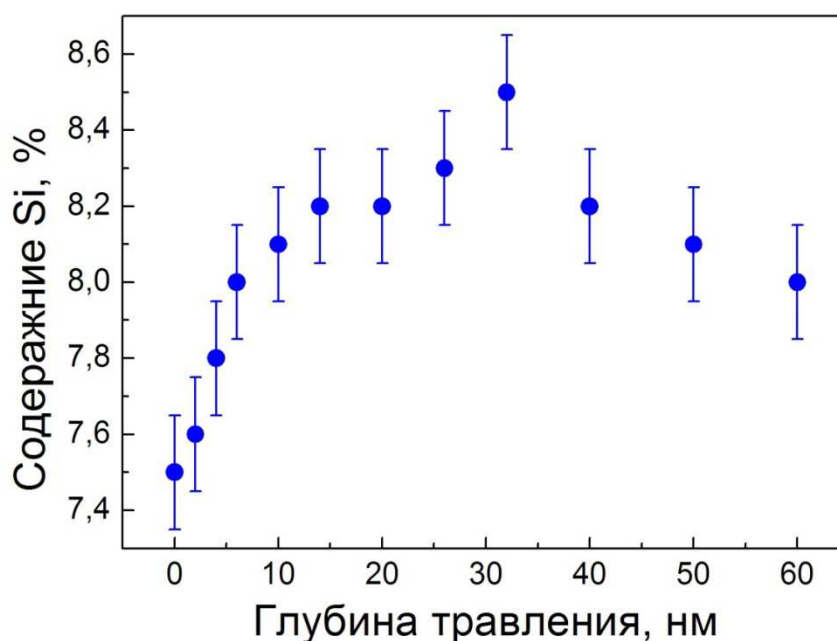


Рис. 1.22. Зависимость процентного содержания неокисленного кремния в облученной с $W_0 = 260$ мДж/см² пленке a-Si:H от глубины травления.

Причина окисления пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами большой интенсивности на воздухе, по всей видимости, связана с лазерным плавлением материала. При этом процесс диффузии кислорода в глубь образца ускоряется благодаря тому, что коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе кремния на 6 порядков выше, чем в кристаллической [102]. К тому же при образовании субмикронных шероховатостей (рис. 1.13, 1.14) существенно возрастает площадь поверхности.

Исследования показали, что доля кристаллической фазы в пленках a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с $W_0 > 200$ мДж/см² на воздухе, продолжает расти с увеличением плотности энергии в лазерных импульсах. На рисунке

1.23 представлены карты распределения доли кристаллической фазы для пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с $W_0=360$ и $W_0=460$ мДж/см². Данные карты были получены путем вычисления в каждой точке поверхности отношения интегральной интенсивности сигнала КРС в интервале частот от 500 см⁻¹ до 530 см⁻¹ к интегральной интенсивности в интервале частот от 460 см⁻¹ до 530 см⁻¹. Из рисунка видно, что в таких пленках наблюдается неоднородное распределение концентрации нанокристаллов по поверхности пленки. Отметим, что указанные на рисунке значения доли кристаллической фазы носят лишь качественный характер, так как в литературе отсутствуют данные об отношении интегральных сечений КРС в кристаллическом кремнии и оксиде кремния.

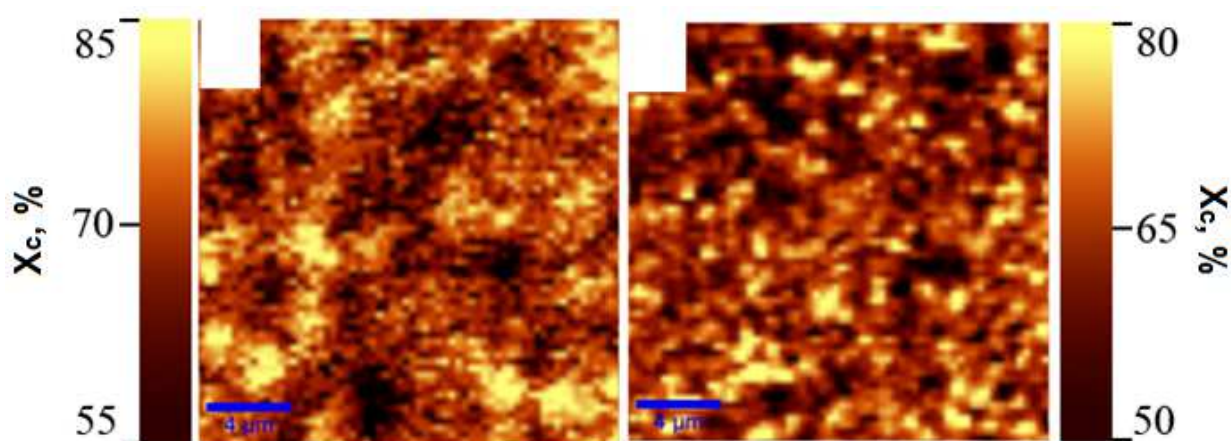


Рис. 1.23. Распределение объемной доли кристаллической фазы по поверхности пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО с $W_0=460$ мДж/см² (слева) и $W_0=360$ мДж/см² (справа).

1.4. Дефекты в пленках nc-Si/a-Si:H

Исследованию типов дефектов, возникающих в пленках nc-Si:H, и их распределению в структуре посвящено большое количество работ [42,46,55,103-108]. В данных работах на основании измерений электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что основным типом дефектов в nc-Si:H являются оборванные связи. Причем, в случае nc-Si:H основная часть оборванных связей находится на границах колонн нанокристаллов [47,103]. В работах [42,55,61,103-105,107,108] было обнаружено два сигнала ЭПР, с различными значениями g -фактора ($g=2.0055$ и $g=2.0043$) для нелегированных пленок a-Si:H. Необходимо отметить, что существует некий разброс в

приводимых в разных статьях значениях g -фактора. Поскольку концентрация парамагнитных центров и значения g -фактора могут зависеть от концентрации водорода в газовой смеси, т.е. от значения R , и от температуры подложки в процессе получения пленки [46], то разброс в значениях g -фактора у разных авторов может быть связан с различными условиями получения пленок наномодифицированного аморфного кремния. Резонанс с $g=2.0052$ приписывают нейтральным оборванным связям кремния ($\cdot\text{Si}\equiv\text{Si}$) [42,103,105]. Гораздо более сложным оказывается вопрос о природе состояний ответственных за резонанс с линией, имеющей значение $g=2.0043$. К настоящему моменту не существует однозначного мнения по данному вопросу. Авторы работ [42,61,105], принимая во внимание тот факт, что в исследуемых ими пленках nc-Si:H содержится большое количество атомов кислорода ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) предполагают, что линия с $g=2.0043$ связана с оборванными связями кремния в сильно обогащенных кислородом областях nc-Si:H . С другой стороны, в работе [61] резонансы с различными g -факторами связывают с оборванными связями кремния на границах нанокристаллов друг с другом и на границах нанокристаллов с аморфной фазой. Необходимо отметить, что интенсивность сигнала ЭПР для $g=2.0043$ много меньше, чем для $g=2.0055$, и пик с $g=2.0043$ вообще пропадает для сильно легированного nc-Si:H p -типа.

Интересным фактом является то, что интенсивность сигнала ЭПР с $g=2.0055$ для nc-Si:H не изменяется при смещении уровня Ферми на 0.6 эВ, т.е. при изменении типа проводимости пленки. Это, по мнению авторов [103,104], может указывать либо на непрерывное по энергии распределение с постоянной плотностью состояний соответствующих оборванным связям в запрещенной зоне nc-Si:H , либо на наличие в материале крупномасштабных флуктуаций потенциала. В то же время, исследования ЭПР в пленках nc-Si:H с разным уровнем легирования [103] указывают на то, что состояния с $g=2.0043$ находятся в нижней половине запрещенной зоны (т.е. у потолка валентной зоны) и их концентрация изменяется при смещении уровня Ферми.

Кроме указанных двух линий, в спектрах ЭПР nc-Si:H n -типа наблюдается пик с $g=1.996-1.998$ [46,103,104,106,109,110]. По мнению авторов указанных работ, данный сигнал обязан своим происхождением или состояниям в хвосте зоны проводимости nc-Si:H или состояниям легирующей примеси. Сигнал с $g=1.998$ наблюдался также и при освещении нелегированных пленок микрокристаллического кремния при низкой температуре ($T=15 \text{ K}$) [111]. Кроме того, в этих же работах, для nc-Si:H p -типа была

обнаружена “широкая” линия с $g \approx 2.1$. Пока не существует точного объяснения происхождения данной линии. Предполагается, что данный сигнал связан с дырками, захваченными на хвост валентной зоны [103].

Дефекты в пленках nc-Si:H, полученных методом hot-wire CVD распределены неоднородно по толщине пленки [112]. Концентрация дефектов, расположенных как на границах колонн нанокристаллов, так и в самих колоннах, возрастает по направлению от подложки к поверхности пленки. Так как авторы [112] исследовали нанокристаллический гидрированный кремний, полученный только методом hot-wire CVD, то остается открытым вопрос о том имеет ли место такое же распределение дефектов по толщине пленки в образцах, полученных другими методами.

Одним из основных вопросов при исследовании любой неупорядоченной структуры является вопрос о плотности электронных состояний. На основании данных, полученных из спектров ЭПР, авторы [103] предложили модель энергетического распределения плотности состояний в nc-Si:H. Схематично данная модель представлена на рисунке 1.24. Как видно из рисунка практически по всей запрещенной зоне nc-Si:H с постоянной плотностью распределены состояния, соответствующие оборванным связям кремния. Вблизи дна зоны проводимости (E_c) и потолка валентной зоны (E_v) имеются хвосты плотности состояний. Хвосты зон могут быть обусловлены тремя причинами: 1) наличием напряженных связей в аморфной фазе; 2) состояниями дефектов на границах колонн микрокристаллов или колонн микрокристаллов и аморфной фазы; 3) дефектами или примесями в кристаллической фазе [111].

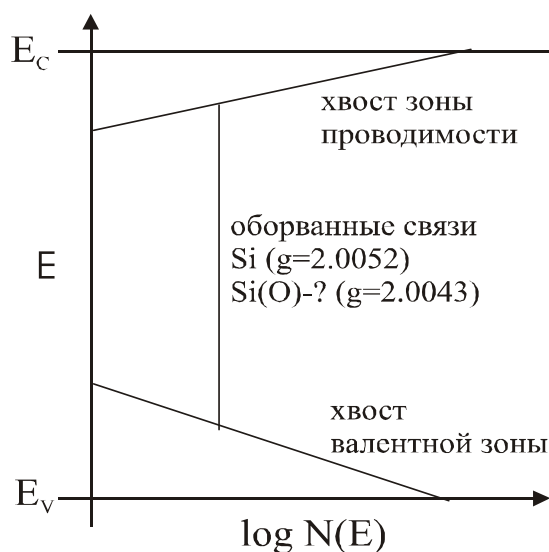


Рис.1.24. Распределение плотности состояний $N(E)$ по энергии E в запрещенной зоне nc-Si:H [103].

В то же время в литературе отсутствуют исследования ЭПР спектров пленок nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы, которые могут существенно отличаться от спектров аморфного и нанокристаллического кремния. Поэтому в представляемой работе были исследованы пленки nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы толщиной 0.3 мкм, полученные методом плазмохимического осаждения из смеси газов водорода и моносилана на кварцевую подложку (Corning glass 1737) при температуре 275 °С. Объемное отношение газов в реакционной камере составляло $R = 5$. При этом давление в реакционной камере поддерживалось на уровне 4990 мТорр. Скорость осаждения пленки была равна 11 Å/с. Для определения роли нанокристаллов в пленках nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы полученные результаты сравнивались с результатами измерений, полученными для пленок a-Si:H. С этой целью методом плазмохимического осаждения из газовой фазы были также сформированы, а затем исследованы пленки a-Si:H. Параметры осаждения пленок a-Si:H были следующие: толщина – 0.5 мкм, $R = 0$, температура подложки – 175 °С, скорость осаждения – 0.7 Å/с.

Исследования структуры пленок методом ПЭМ были выполнены на электронном микроскопе марки Jeol JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Рамановские спектры были измерены на базе микрорамановского спектрометра LabRam HR800 «Horiba Jobin Yvon» при возбуждении образцов излучением с длиной волны 488 нм в геометрии обратного рассеяния. Измерения спектров ЭПР проводились на ЭПР-спектрометре фирмы Bruker ELEXSYS-500 с рабочей частотой 9.5 ГГц и чувствительностью $5 \cdot 10^{10}$ спин/Гц. Для расчета концентрации парамагнитных центров использовался эталон $\text{CuCl}_2 \cdot (2\text{H}_2\text{O})$.

На рис. 1.25 представлена полученная с помощью ПЭМ микрофотография исследованных пленок nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы. Как видно из рисунка, структура пленки представляет собой матрицу аморфного кремния с внедренными в нее нанокристаллами кремния. Природа включений подтверждается изображениями высокого разрешения и электронной дифракцией. На основе анализа микрофотографий, сделанных в разных местах пленки, было получено распределение кремниевых нанокристаллов по размерам (рис. 1.26). Как следует из рис. 1.26, средний диаметр нанокристаллов в образце составляет $d_{nc-Si} = 4.2 \pm 1.0$ нм.

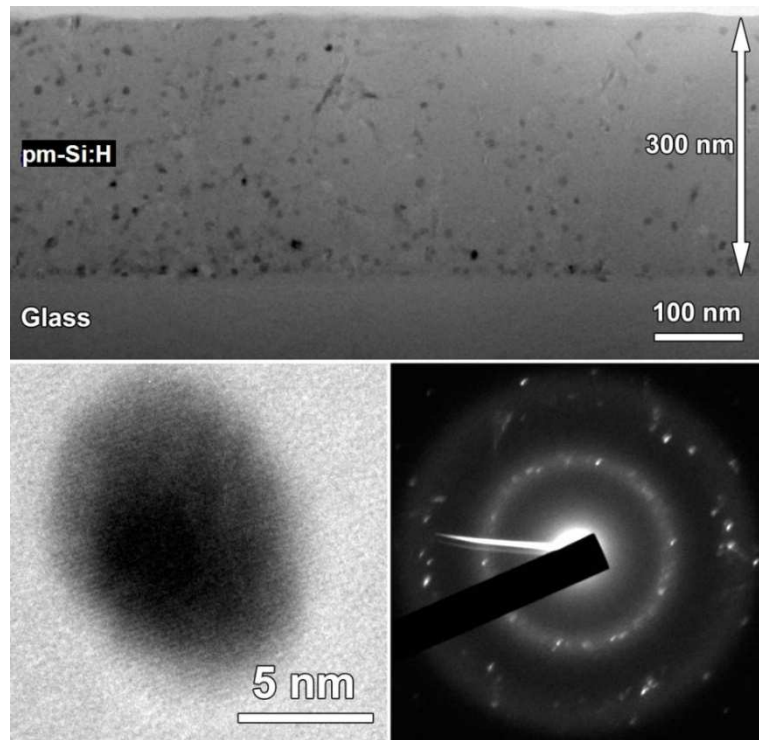


Рис. 1.25. Микрофотография ПЭМ исследованных образцов nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы (верхний рисунок). На нижнем левом рисунке изображена микрофотография ПЭМ высокого разрешения отдельного нанокристалла кремния. Внизу справа представлена электронная дифрактограмма образца.

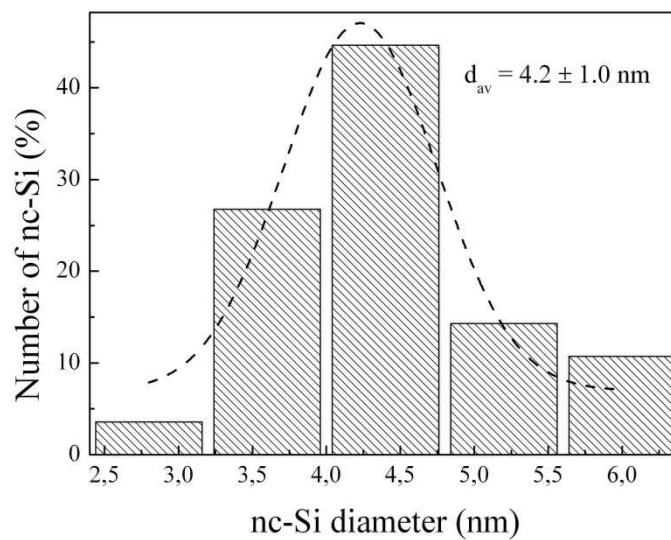


Рис. 1.26. Гистограмма распределения размеров нанокристаллов кремния в исследованных пленках nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы. Штриховой линией изображена аппроксимация распределения линией гауссовой формы.

Доля кристаллической фазы в образцах определялась из анализа спектров рамановского рассеяния света. При аппроксимации рамановских спектров

исследованных пленок средний диаметр нанокристаллов был выбран по результатам анализа микрофотографий ПЭМ и равнялся 4.2 нм. Было определено, что доля кристаллической фазы $X_c=10.0 \pm 0.5$ %.

Результаты исследования парамагнитных центров в образцах nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы представлены на рис. 1.27. Как видно из данного рисунка, в спектре ЭПР пленки присутствует интенсивный сигнал анизотропной формы. Компьютерное моделирование экспериментального спектра ЭПР было выполнено в программе SIMFONIA. В результате были получены следующие главные значения g -тензора и значения ширины линии данного сигнала ЭПР: $g_1=1.9980$, $\Delta H_1=4$ Гс; $g_2=1.9885$, $\Delta H_2=13$ Гс; $g_3=1.9790$, $\Delta H_3=13$ Гс. Определенная с помощью эталона концентрация парамагнитных центров составила $8.2 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Как уже отмечалось в нелегированных пленках гидрогенизированного аморфного и нанокристаллического кремния в большинстве случаев регистрируется сигнал ЭПР изотропной формы с $g = 2.0055$, который приписывается оборванным связям Si, а сигнал ЭПР, подобный полученному нами для nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы, наблюдался в легированных образцах нанокристаллического кремния n -типа и при освещении нелегированных пленок нанокристаллического кремния при низкой температуре.

Поскольку исследованные пленки nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы не были легированными, то полученный нами результат на первый взгляд является неожиданным. Чтобы сделать окончательный вывод относительно природы парамагнитных центров, которым соответствует наблюдаемый в исследуемых пленках сигнал ЭПР, нами были выполнены исследования ЭПР для пленок a-Si:H, осажденных методом плазмохимического разложения моносилана в условиях близких к формированию nc-Si/a-Si:H, но без добавления водорода в реакционную камеру. Сигнал ЭПР для a-Si:H показан на вставке к рисунку 1.27. Полученный для a-Si:H сигнал ЭПР имел изотропную форму и следующие основные параметры: $g = 2.0055$, $\Delta H_1=8$ Гс, что позволяет отнести его к оборванным связям кремния. Их концентрация составила примерно $6.3 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Таким образом, по нашему мнению, источником обнаруженного нами сигнала ЭПР в пленках nc-Si/a-Si:H с малой долей нанокристаллов является кристаллическая фаза кремния, а именно, электроны, захваченные на состояния в хвосте зоны проводимости системы нанокристаллов кремния. Заметим при этом, что нельзя полностью исключить наличия оборванных связей в исследуемых

структурах, можно лишь констатировать их пренебрежимо малую величину по сравнению с концентрацией электронов, захваченных на состояния хвоста зоны проводимости и достигающей значения порядка 10^{19} см⁻³. Таким образом, введение в пленки аморфного кремния небольшой доли нанокристаллов существенным (неаддитивным) образом изменяет распределение электронов в образце. Указанный факт представляет большой интерес для практического применения пленок nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы, например, в фотоэлектрических устройствах.

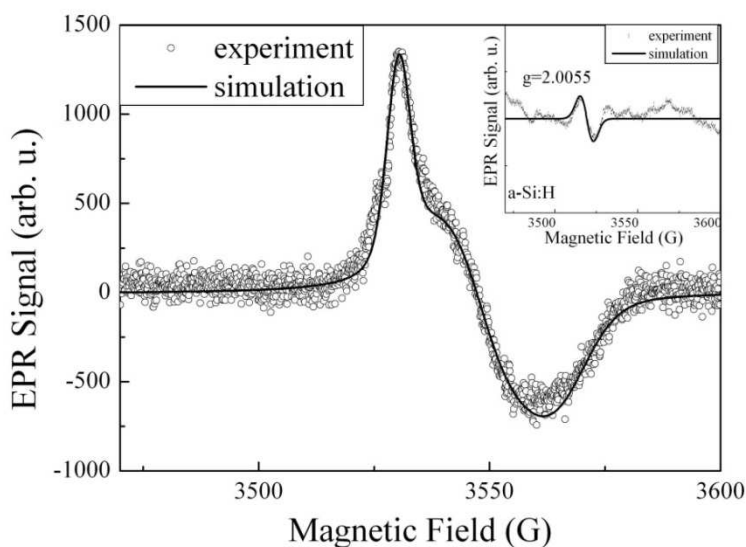


Рис. 1.27. Спектр ЭПР (открытые круги) и его аппроксимация (сплошная линия) образца nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы. На вставке к рисунку изображен спектр ЭПР для пленки a-Si:H.

1.5. Выводы по главе 1

В данной главе проанализированы основные существующие методы получения пленок nc-Si/a-Si:H с различной долей кристаллической фазы. Описаны методы получения и структура исследованных в работе образцов.

Как следует из представленных в главе данных, неразрушающие методы спектроскопии рамановского рассеяния света и ЭПР можно эффективно использовать для диагностики структуры образцов nc-Si/a-Si:H.

Получены следующие основные результаты:

1) Показано, что фемтосекундное лазерное облучение пленок аморфного гидрогенизированного кремния приводит к возникновению в аморфной матрице кремниевых кристаллитов нанометрового размера, концентрацию которых можно

изменять контролируемым образом в широких пределах. Методом спектроскопии рамановского рассеяния света обнаружено, что процесс лазерной кристаллизации пленок a-Si:H сопровождается эффузией водорода из них. Выявлено, что облучение пленок a-Si:H фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии более 260 мДж/см^2 на воздухе приводит к их окислению.

2) Впервые методом ЭПР спектроскопии в пленках nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы обнаружен сигнал, приписываемый электронам, захваченным в хвост зоны проводимости. Обнаруженное кардинальное изменение спектров ЭПР при введении небольшой доли кремниевых нанокристаллов в аморфную матрицу, делает ЭПР-спектроскопию уникальным инструментом экспресс-анализа наличия нанокристаллов в наномодифицированных образцах аморфного кремния.

ГЛАВА 2. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H

В данной главе представлены имеющиеся литературные данные по оптическим свойствам пленок nc-Si/a-Si:H, описаны использованные в работе методики измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения и фотолюминесценции, приведены экспериментальные данные по влиянию объемной доли нанокристаллов на оптическое поглощение и фотолюминесценцию пленок nc-Si/a-Si:H и разработаны модели, определяющие процессы генерации и излучательной рекомбинации неравновесных носителей заряда в исследованных образцах. Также подробно исследован вопрос о влиянии легирования пленок nc-Si/a-Si:H на спектральные зависимости их коэффициента поглощения.

2.1. Основные литературные данные по оптическим свойствам пленок nc-Si/a-Si:H

Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)$ пленок nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы ($X_c > 80\%$) в области энергий кванта $h\nu > 1.2$ эВ качественно совпадает со спектральной зависимостью $\alpha(h\nu)$ кристаллического кремния [113]. Поэтому ширина запрещенной зоны nc-Si:H определялась, как и в случае непрямых межзонных переходов с участием фононов в c-Si [см., например, 114], путем экстраполяции к нулю зависимости $\alpha^{1/2}(h\nu)$ в области $h\nu > 1.2$ эВ, и равнялась примерно 1.15 эВ [113]. Полученное значение соответствует ширине запрещенной зоны c-Si. На рис. 2.1 представлены для сравнения спектральные зависимости коэффициента поглощения для c-Si, nc-Si:H и a-Si:H [115]. Как видно из представленного рисунка во всем диапазоне энергий кванта коэффициент поглощения nc-Si:H больше чем α кристаллического кремния. В области $h\nu < 1.8$ эВ коэффициент поглощения nc-Si:H превышает значение коэффициента поглощения a-Si:H, а для $h\nu > 1.8$ эВ наблюдается обратная картина.

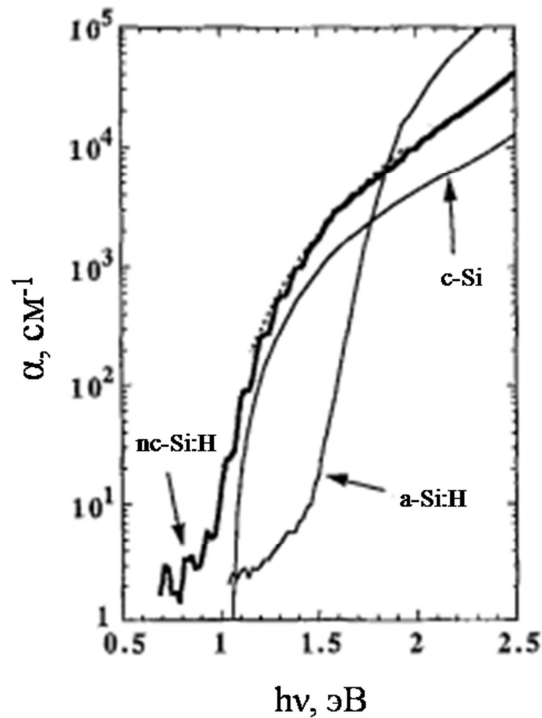


Рис. 2.1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения nc-Si:H, a-Si:H и c-Si [115].

Согласно [116], коэффициент поглощения nc-Si/a-Si:H, полученный методом постоянного фототока (CPM – constant photocurrent method), зависит от доли кристаллической фазы X_c в пленке. С увеличением X_c коэффициент поглощения возрастает в области малых энергий кванта ($h\nu \approx 1.4$ эВ) и уменьшается в области больших энергий ($h\nu > 2.2$ эВ). Причем уменьшение коэффициента поглощения с ростом X_c в области больших энергий кванта описывается линейным законом и, согласно [116], данное уменьшение коэффициента поглощения можно объяснить, если предположить, что коэффициент поглощения nc-Si:H определяется суммой коэффициентов поглощения аморфной и кристаллической фаз. В области малых энергий кванта увеличение коэффициента поглощения с увеличением X_c происходит по экспоненте, и такой резкий рост коэффициента поглощения не может объясняться простой суперпозицией коэффициентов поглощения двух фаз, а связан, по мнению авторов [116], с тем, что метод постоянного фототока дает в области $h\nu < 1.7$ эВ заниженные значения коэффициента поглощения nc-Si/a-Si:H с долей кристаллической фазы $X_c \sim 50\%$. Это связано с тем, что при $h\nu < 1.7$ эВ носители генерируются в основном в нанокристаллах, так как в этой области коэффициент поглощения в кристаллическом кремнии больше чем в a-Si:H. nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы, большинство нанокристаллов контактируют друг с другом и фотогенерированные носители могут

пройти от одного контакта до другого по нанокристаллам, минуя аморфную фазу, т.е. образуется так называемый “перколяционный” путь. С уменьшением доли кристаллической фазы в нанокристаллическом кремнии, “перколяционный” путь пропадает, и фотоносители вынуждены двигаться через участки a-Si:H с большим сопротивлением (т.к. фотогенерация там мала), что уменьшает фототок α , следовательно, и коэффициент поглощения, получаемый методом постоянного фототока. Это может являться причиной, полученных в [116], различных значений коэффициента поглощения nc-Si/a-Si:H при $h\nu < 1.7$ эВ, даваемых методом постоянного фототока и методом фотоотклоняющей спектроскопии (PDS – photodeflection spectroscopy). При использовании в методе СРМ дополнительной подсветки с энергией кванта равной 1.9 эВ, получаемые спектральные зависимости коэффициента поглощения nc-Si/a-Si:H при малой доле кристаллической фазы совпадают с данными, полученными методом PDS [116]. Причина такого совпадения, по мнению авторов [116], заключается в том, что носители тока в данном случае создаются как в кристаллической, так и в аморфной фазе. В результате этого поглощение в изолированных микрокристаллах дает вклад в фототок и, соответственно, регистрируется методом постоянного фототока.

Помимо объяснения приведенного выше, значение коэффициента поглощения в пленках nc-Si/a-Si:H, полученное методом постоянного фототока, может быть меньше значения коэффициента поглощения, которое дает метод фотоотклоняющей спектроскопии, также и из-за того, что в последнем случае вклад в поглощение может давать подложка. Именно вкладом в поглощение подложки (corning 7059), по мнению авторов работы [113], объясняется наблюдаемое ими при энергиях кванта $h\nu < 1$ эВ увеличение коэффициента поглощения в nc-Si:H, регистрируемое методом PDS, по сравнению с α , которое дает СРМ.

В области энергий квантов, меньших 1.2 эВ, в спектральной зависимости коэффициента поглощения nc-Si:H не наблюдается резкого края поглощения, как это имеет место для c-Si. При $h\nu < 1.2$ эВ в спектральной зависимости α для nc-Si:H имеется так называемый “хвост” поглощения, параметры которого зависят от условий получения пленок, в частности от доли водорода в газовой смеси R [113,117]. По мнению авторов указанных работ, поглощение в области “хвоста” определяется

дефектами в пленках nc-Si:H, основную часть которых составляют оборванные связи, расположенные на границах колонн нанокристаллов.

Корреляция между поглощением nc-Si:H в области $h\nu < 1.2$ эВ и плотностью оборванных связей Si была обнаружена в работе [118]. Авторы данной работы использовали весьма оригинальный способ получения спектральной зависимости коэффициента поглощения: зависимость $\alpha(h\nu)$ для nc-Si:H была получена с помощью ИК Фурье-спектрометрии, с исследуемым образцом в качестве внешнего детектора. Спектральные зависимости были получены для набора пленок nc-Si:H, которые вследствие разных условий осаждения отличались друг от друга концентрацией дефектов. Оказалось, что коэффициент поглощения пленки nc-Si:H в области $h\nu < 1.2$ эВ увеличивается с увеличением концентрации содержащихся в ней дефектов.

Коэффициент поглощения nc-Si:H зависит от размера нанокристаллов d_{nc-Si} , достигая максимального значения при $d_{nc-Si} \approx 70$ нм [119]. При значениях d_{nc-Si} как больших, так и меньших 70 нм, коэффициент поглощения уменьшается. Для объяснения полученных результатов авторами [119] была предложена модель, согласно которой нанокристаллический кремний состоит из нанокристаллов сферической формы, границ раздела и аморфной фазы. Коэффициент поглощения α такой трехфазной системы представляет собой суперпозицию коэффициентов поглощения аморфной α_a , граничной α_{gb} и кристаллической α_c фаз, и определяется формулой: $\alpha = X_g \alpha_c + X_{gb} \alpha_{gb} + (1 - X_c) \alpha_a$. Здесь X_g и X_{gb} доли кристаллической фазы и области границ раздела соответственно. Коэффициент поглощения граничного региона α_{gb} значительно больше α_a и α_c , и увеличивается с уменьшением концентрации водорода на границе. Так как размер нанокристаллов связан с концентрацией водорода в пленке (с уменьшением концентрации водорода d_{nc-Si} растет), то коэффициент α_{gb} растет с ростом d_{nc-Si} . Следовательно, увеличивается и общий коэффициент поглощения nc-Si:H с ростом размера нанокристаллов. При $d_{nc-Si} > 70$ нм концентрация водорода уменьшается практически до нуля, а коэффициент поглощения граничного региона выходит на насыщение. Поскольку при этом уменьшается X_{gb} , то коэффициент поглощения α тоже уменьшается. В пределе при очень больших d_{nc-Si} он, согласно [119], должен стремиться к коэффициенту поглощения c-Si.

Измеряемая в эксперименте спектральная зависимость коэффициента поглощения nc-Si:H может не соответствовать “истинной” спектральной зависимости α , из-за

эффектов рассеяния света, которые обычно присутствуют в неоднородных материалах. Так, согласно данным работ [113,120], спектральная зависимость коэффициента поглощения nc-Si:H, измеряемая методом постоянного фототока, зависит от расстояния между напыленными на образец контактами. С уменьшением расстояния между контактами, коэффициент поглощения nc-Si:H постепенно приближается к “истинному” значению. Причем, с уменьшением доли кристаллической фазы X_c , влияние эффектов рассеяния уменьшается.

Анализ возможных оптических переходов, регистрируемых методом СРМ, в пленках nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы (до 50 %) был проведен в работе [121]. Так как в исследованных в работе пленках велика доля аморфной фазы, то большие значения коэффициента поглощения ($\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$), полученные в [121] в области энергий кванта $h\nu > 1.8 \text{ эВ}$, могут быть связаны в основном с межзонным поглощением аморфного кремния, а не кристаллического, поскольку у последнего α в этой области энергий кванта значительно ниже измеренного. В области $1.4 \text{ эВ} < h\nu < 1.8 \text{ эВ}$ коэффициент поглощения может определяться: 1) межзонными переходами в c-Si и 2) переходами между хвостом валентной зоны и зоной проводимости аморфного кремния. Причем из сравнения коэффициентов поглощения для a-Si:H и nc-Si/a-Si:H в этой области энергий кванта можно заключить, что наибольший вклад в поглощение будут давать переходы 2) типа. Наконец, при $0.9 \text{ эВ} < h\nu < 1.4 \text{ эВ}$ существует целых три возможных оптических перехода, дающих вклад в измеряемое методом постоянного фототока поглощение nc-Si/a-Si:H с $X_c < 50 \%$: 1) переходы в кристаллическом кремнии из валентной зоны в зону проводимости с дальнейшим туннелированием носителей в аморфный кремний и прыжковому переносу их по хвосту зоны проводимости; 2) переходы в аморфной фазе с глубоких дефектных уровней в зону проводимости; 3) переходы из хвоста валентной зоны в хвост зоны проводимости аморфного кремния с последующим прыжковым механизмом переноса по состояниям хвоста. По мнению авторов [121], в зависимости от доли кристаллической фазы может преобладать тот или иной тип поглощения, дающий вклад в фотопроводимость и, соответственно, регистрируемый методом СРМ.

На рисунке 2.2 показаны результаты измерений спектральных зависимостей коэффициента поглощения, полученные методом постоянного фототока для пленок nc-Si/a-Si:H, осажденных при разных значениях R [122]. Как видно из рисунка для $R < 17$

спектральная зависимость близка к спектральной зависимости, наблюдаемой для аморфного гидрогенизированного кремния. Причем по мере увеличения R до 17 поглощение в дефектной области спектра (для квантов света, меньших 1.2 эВ) уменьшается, что говорит об уменьшении концентрации дефектов типа оборванных связей [123]. В этой же области R наблюдается уменьшение параметра Урбаха, что свидетельствует об улучшении порядка структуры с ростом R от 5 до 17. Для пленок, полученных при $R > 17$, происходит изменение формы спектральной зависимости, которая становится по своей форме близкой к спектральной зависимости nc-Si:H. Представленные на рисунке 2.2 результаты также указывают, что существует область значений R , при которых формируется пленка гидрогенизированного кремния с минимальной концентрацией дефектов и «улучшенным» порядком структуры. Причем область значений R , при которой осаждаются данные пленки, соответствуют формированию протокристаллического кремния.

Как видно из приведенного обзора литературы данные об оптическом поглощении nc-Si/a-Si:H являются крайне немногочисленными. В частности, не исследованы вопросы о влиянии уровня легирования и, соответственно, положения уровня Ферми, на спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок nc-Si/a-Si:H. Не анализируется влияние дополнительной подсветки, которая может изменять заполнение носителями энергетических уровней, на коэффициент поглощения nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы. Кроме того, не изучались вопросы о влиянии метода получения пленок nc-Si/a-Si:H с различной объемной долей кристаллической фазы на их оптические свойства.

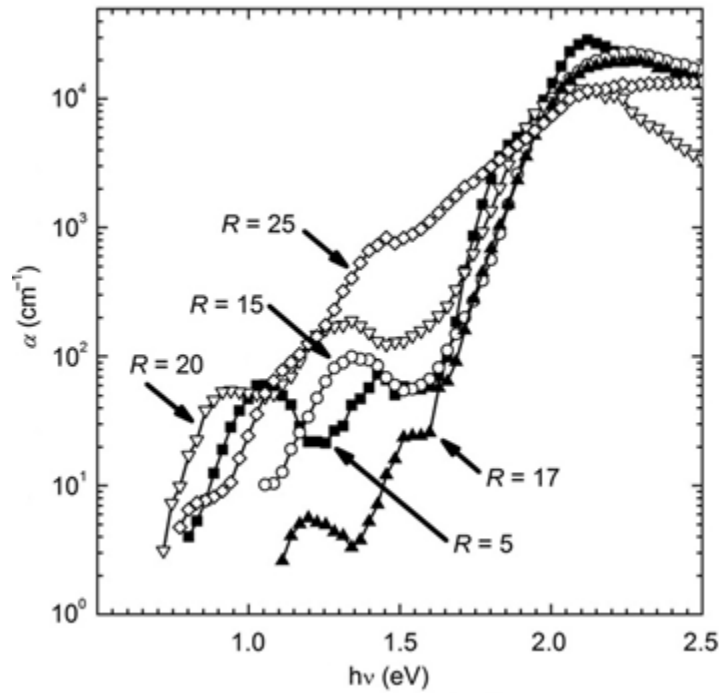


Рис. 2.2. Спектральные зависимости коэффициента поглощения, полученные методом постоянного фототока для пленок гидрированного кремния толщиной 400 нм, осажденных при различных значениях R [122].

2.2. Измерение спектральной зависимости коэффициента поглощения методом постоянного фототока

Хорошо известно, что в случае тонких пленок, толщиной $D \sim 1$ мкм, и малых значений показателя поглощения ($\alpha \leq 10^3$ см⁻¹), обычные методы определения коэффициента поглощения (измерение коэффициентов отражения и пропускания) неприменимы, из-за малых значений величины αD ($\alpha D \ll 1$). Поэтому, в наших исследованиях спектральные зависимости коэффициента поглощения определялись с помощью метода постоянного фототока [124,125].

В методе постоянного фототока спектральная зависимость коэффициента поглощения находится из измерений спектральной зависимости интенсивности падающего света, обеспечивающей постоянное значение величины фототока (ΔJ_{ph}). Суть метода СРМ состоит в следующем. Стационарное значение фототока в материале с одним видом основных носителей (например электронов) определяется выражением:

$$\Delta J_{ph} = eI(1 - r)[1 - \exp(-\alpha D)]\eta\mu\tau U_6 \frac{H}{l}, \quad (2.1)$$

где e – заряд электрона, I – интенсивность падающего света, r – коэффициент отражения, α – коэффициент поглощения, D – толщина пленки, η – квантовый выход фотогенерации, μ – микроскопическая подвижность основных носителей заряда, τ – время жизни основных носителей заряда, U_0 – приложенное напряжение, l и H – расстояние между контактами и длина контактов соответственно. В рассматриваемом случае $\alpha D \ll l$ поэтому, раскладывая экспоненту в ряд и ограничиваясь первыми двумя членами разложения, формулу (2.1) можно переписать в виде

$$\Delta J_{ph} = eI(1 - r)\alpha D \eta \mu \tau U_0 \frac{H}{l}. \quad (2.2)$$

В методе постоянного фототока, за счет изменения интенсивности падающего излучения I при изменении $h\nu$, величина ΔJ_{ph} поддерживается постоянной для всех значений энергий кванта $h\nu$. При этом для того, чтобы получить из выражения для ΔJ_{ph} , спектральную зависимость α необходимо предположить, что в условиях постоянного фототока все входящие в это выражение величины, кроме коэффициента поглощения α и интенсивности падающего света I являются константами независимыми от $h\nu$. Для микроскопической подвижности μ это предположение оправдано тем, что микроскопическая подвижность определяется преобладающим механизмом переноса носителей заряда, и если во всем спектральном диапазоне механизм переноса не изменяется, то $\mu(h\nu) = \text{const}$. Коэффициент отражения r слабопоглощающей тонкой пленки можно представить в виде произведения двух функций, зависящих от энергии кванта. Первая функция слабо зависит от $h\nu$ и обычно рассматривается как константа. Вторая функция содержит периодическую по $h\nu$ компоненту, связанную с интерференцией внутри пленки. Эта функция приводит только к интерференционным максимумам и минимумам в спектральной зависимости коэффициента поглощения и не влияет на само значение α . Величину η можно считать независимой от $h\nu$ в связи с тем, что она очень слабо изменяется с энергией кванта по сравнению с α . Наиболее сложным вопросом является обоснование независимости от $h\nu$ времени жизни носителей. Однако, при условии постоянства фототока можно считать, что заполнение центров рекомбинации не изменяется при изменении энергии кванта падающих на образец фотонов a , следовательно, и τ не зависит от $h\nu$.

При сделанных предположениях, согласно выражению (2.2) коэффициент поглощения α определяется соотношением

$$\alpha(h\nu) = \alpha\left(h\nu_{\phi} \frac{I(h\nu_{\phi})}{I(h\nu)}\right),$$

где $\alpha(h\nu_{\phi})$ и $I(h\nu_{\phi})$ – коэффициент поглощения и плотность потока фотонов при произвольном фиксированном значении энергии кванта $h\nu_{\phi}$. Часто, особенно для а-Si:H, в качестве $h\nu_{\phi}$ берут значение $h\nu_{\phi}=1.8$ эВ, которое соответствует межзонному поглощению в а-Si:H. Таким образом, измеряя $I(h\nu)$ и $I(h\nu_{\phi})$, с помощью метода постоянного фототока можно определить спектральную зависимость относительного коэффициента поглощения $\alpha(h\nu)/\alpha(h\nu_{\phi})$.

Для получения абсолютных величин коэффициента поглощения необходимо определить значение $\alpha(h\nu_{\phi})$. Поскольку величина $h\nu_{\phi}$ выбирается таким образом, чтобы осуществлялось межзонное поглощение света, то как правило, $\alpha(h\nu_{\phi})D \geq 1$. При этом абсолютное значение $\alpha(h\nu_{\phi})$ можно определить из измерений оптического пропускания. В нашей работе для этой цели использовался спектрометр Beckman-5270.

Блок-схема использованной в работе установки для определения относительного коэффициента поглощения методом постоянного фототока приведена на рис. 2.3. С целью повышения чувствительности метода мы измеряли не постоянную, а переменную составляющую фототока (ΔJ_{\sim}). Для этого свет от источника, в качестве которого использовалась кварцевая галогенная лампа КГМ-24-150, проходил через диск модулятора, в результате чего возникали периодические импульсы света с частотой 75 Гц. Так как при этом длительности светового импульса и “темного” промежутка значительно превышали время жизни неравновесных носителей заряда, то за время освещения образца практически успевало устанавливаться стационарное значение фототока, а за время темноты фототок успевал уменьшиться почти что до нуля. Поэтому измеряемая амплитуда переменной составляющей фототока была примерно равна стационарному значению фототока, то есть $\Delta J_{\sim} = \Delta J_{ph}$. После диска модулятора свет проходил через монохроматор спектрометра ИКС-6 и попадал на полупрозрачное зеркало. Прошедший сквозь зеркало свет падал на исследуемую пленку, а отраженный – на градуированный фотоприемник из PbS. Сигнал с фотоприемника регистрировался с помощью микровольтметра селективного В6-9. Изменение интенсивности падающего на образец излучение осуществлялось путем изменения напряжения, подаваемого на галогенную лампу.

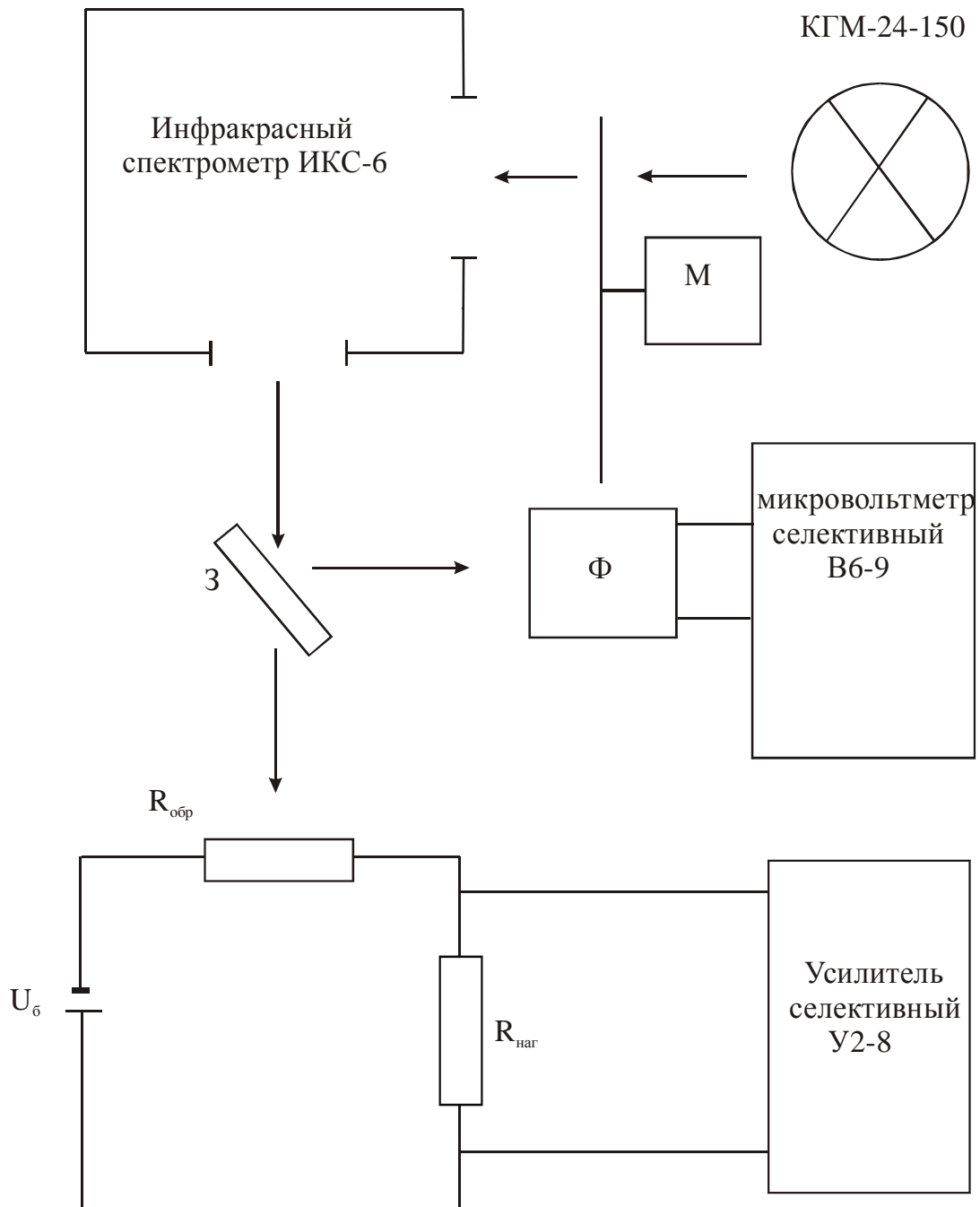


Рис. 2.3. Блок-схема установки для измерения оптического поглощения: $R_{наг}$ – нагрузочное сопротивление, Φ -фотоприемник, $U_{б}$ – источник питания, $З$ – зеркало, $R_{обр}$ - образец, $М$ -модулятор.

В схему определения проводимости образца входили: источник питания $U_{б}=10$ В, исследуемый образец $R_{обр}$ и сопротивление нагрузки $R_{наг}$. Переменный сигнал с сопротивления нагрузки ($R_{наг}$) регистрировался селективным усилителем У2-8 и поддерживался постоянным.

Значение относительного коэффициента поглощения $\alpha_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(1.8 \text{ эВ})$ рассчитывалось по формуле (2.3) с учетом коэффициента чувствительности PbS.

Описанный метод позволял проводить измерения в области энергий кванта $h\nu=0.8-1.9$ эВ.

В ряде случаев измерения $\alpha_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(1.8 \text{ эВ})$ методом СРМ проводились в условиях дополнительной фоновой подсветки. В этих случаях пленка $\mu\text{-Si:H}$ освещалась дополнительно излучением набора светодиодов (на блок-схеме не показан), состоящего из двух GaAlAs светодиодов АЛ316Б и четырех GaAlAs светодиодов АЛ310Б, что позволяло получить интенсивность фонового излучения $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ с энергией кванта $h\nu=1.8$ эВ.

2.3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\mu\text{-Si:H}$

Для всех исследованных в работе пленок $\mu\text{-Si:H}$ спектральные зависимости относительного коэффициента поглощения ($\alpha_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(1.8 \text{ эВ})$), полученные методом постоянного фототока, совпадают. На рис. 2.4 представлена спектральная зависимость $\alpha_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(1.8 \text{ эВ})$ для пленки $\mu\text{-Si:H}$ с уровнем легирования бором $k=4 \cdot 10^{-6}$ (образец № 3 из таблицы 1.1). Наблюдаемые на спектре осцилляции связаны с интерференцией в пленке падающего света. Характер полученной спектральной зависимости относительного коэффициента поглощения $\mu\text{-Si:H}$ существенно отличается от $\alpha_{срм}(h\nu)$, наблюдаемой для $\alpha\text{-Si:H}$. В то же время в области $h\nu>1.2$ эВ спектральная зависимость коэффициента поглощения $\mu\text{-Si:H}$ хорошо описывается квадратичной зависимостью, характерной для непрямых оптических переходов с участием фононов в c-Si .

На вставке к рисунку 2.4 данная спектральная зависимость представлена в координатах $\alpha^{1/2}_{срм}(h\nu)$. Экстраполяция зависимости $\alpha^{1/2}_{срм}(h\nu)$, полученной в области $h\nu>1.2$ эВ, к оси абсцисс дает значение $E_o=1.12$ эВ, что близко к величине ширины запрещенной зоны c-Si . Характер спектральной зависимости $\alpha_{срм}(h\nu)$ в области $h\nu>1.2$ эВ, а также полученное значение E_o указывают на то, что основной вклад в поглощение исследованных пленок, регистрируемое методом СРМ, дает кристаллическая фаза. Так как кристаллическая фаза в $\mu\text{-Si:H}$ представляет собой, главным образом, колонны нанокристаллов то, по-видимому, ширина запрещенной зоны E_o , полученная из спектров поглощения соответствует как раз ширине запрещенной зоны колонны из нанокристаллов c-Si .

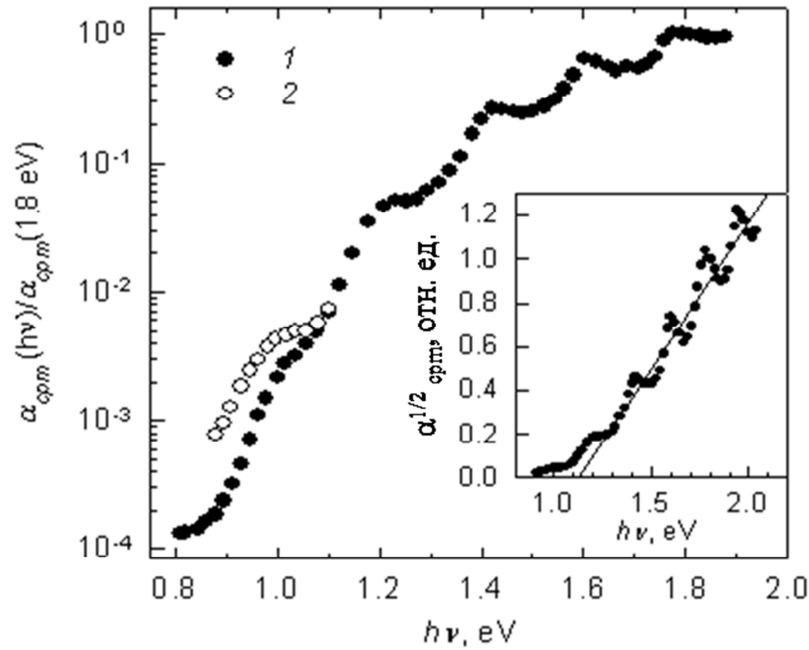


Рис. 2.4. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{cpm}(h\nu)/\alpha_{cpm}(1.8 \text{ эВ})$ образца №3 из таблицы 1.1 (PECVD, $k=4 \cdot 10^{-6}$), измеренные методом постоянного фототока без подсветки (1) и в условиях фоновой подсветки с энергией кванта $h\nu=1.8 \text{ эВ}$ и интенсивностью $I=5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ (2). На вставке – спектральная зависимость $\alpha_{cpm}^{1/2}(h\nu)$.

Из рис. 2.4 также видно, что в области энергий кванта $h\nu < 1.2 \text{ эВ}$ наблюдается “хвост” поглощения. Как отмечалось в пункте 2.1, имеющиеся данные свидетельствуют о том, что “хвост” поглощения nc-Si:H связан с дефектами типа оборванных связей, основная часть которых находится на границах колонн нанокристаллов. При энергиях кванта меньших ширины запрещенной зоны E_0 , вклад этих состояний в поглощение становится заметным и приводит к появлению “хвоста” поглощения в nc-Si:H.

Как уже было сказано в начале данного пункта, спектральная зависимость коэффициента поглощения в исследованных в работе пленках nc-Si:H не зависит от степени легирования пленок а, следовательно, и от положения уровня Ферми. На рис. 2.5 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения для образцов 1-5 (таблица 1.1), полученных методом PECVD и содержащих различную концентрацию бора. Для области энергий кванта $h\nu > 1.2 \text{ эВ}$, где поглощение определяется переходами зона-зона, независимость поглощения от положения уровня Ферми является очевидной, поскольку все исследованные пленки являются невырожденными. Однако, хорошо известно, что в случае a-Si:H легирование приводит к изменению коэффициента поглощения в “дефектной” области спектра (при $h\nu \sim 1.2 \text{ эВ}$) в результате изменения

концентрации дефектов в щели подвижности [126]. Тот факт, что при легировании nc -Si:H не изменяется величина коэффициента поглощения в области “хвоста” поглощения ($h\nu < 1.2$ эВ), по-видимому, свидетельствует о том, что при смещении уровня Ферми в nc -Si:H не происходит изменения концентрации состояний оборванных связей, ответственных за поглощение в указанной области спектра. Это находится в согласии с данными полученными из измерений ЭПР в работах [103,104]. Как отмечалось ранее, для объяснения полученных результатов, авторы указанных работ предположили, что в запрещенной зоне nc -Si:H имеется либо непрерывное распределение оборванных связей с постоянной плотностью состояний, либо в материале присутствуют крупномасштабные флуктуации потенциала. И в том, и в другом случае концентрация дефектов типа оборванных связей, по мнению авторов [103,104], не должна определяться положением уровня Ферми в запрещенной зоне nc -Si:H.

Для получения дополнительной информации о процессах, определяющих поглощение в nc -Si:H, были проведены измерения спектров поглощения в условиях фоновой подсветки с энергией кванта $h\nu = 1.8$ эВ. Для образца № 3 из таблицы 1.1 полученный результат представлен на рис. 2.4. Из рисунка видно, что дополнительная фоновая подсветка приводит к увеличению коэффициента поглощения nc -Si:H в области “хвоста”. Заметим, что увеличение коэффициента поглощения в области “хвоста” поглощения в условиях дополнительной фоновой подсветки наблюдается для всех исследованных в работе пленок nc -Si:H. Причем, величина относительного изменения коэффициента поглощения $\alpha'_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(h\nu)$, где $\alpha'_{срм}(h\nu)$ – коэффициент поглощения nc -Si:H, измеренный в условиях дополнительной фоновой подсветки ($h\nu = 1.8$ эВ), одинакова для всех исследованных пленок. На рис. 2.6, для примера, представлены спектральные зависимости $\alpha'_{срм}(h\nu)/\alpha_{срм}(h\nu)$ для трех исследованных образцов nc -Si:H с разным уровнем легирования, типом проводимости и методом получения.

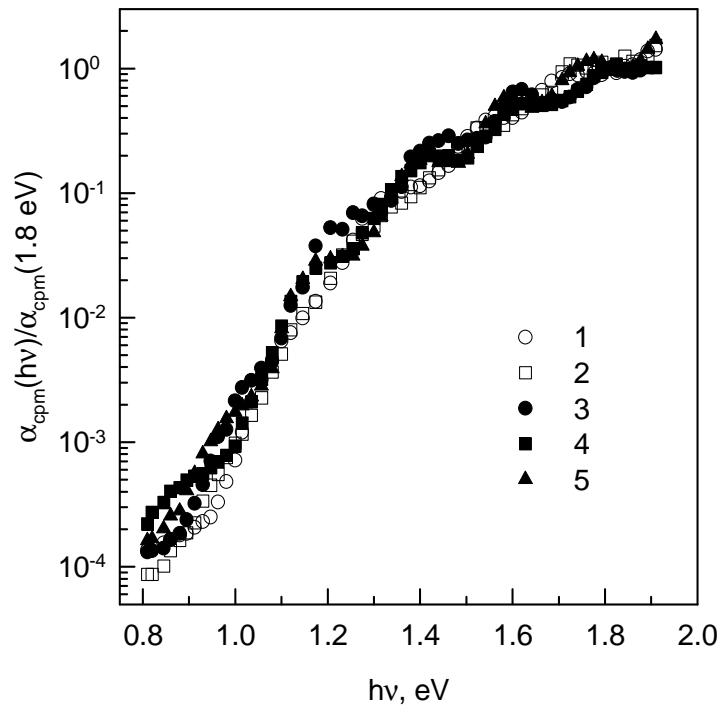


Рис. 2.5. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{cpm}(h\nu)/\alpha_{cpm}(1.8 \text{ эВ})$, полученные методом постоянного фототока, пленок nc-Si:H с разным уровнем легирования бором. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов: № 1 – $k=2 \cdot 10^{-6}$, № 2 – $k=3 \cdot 10^{-6}$, № 3 – $k=4 \cdot 10^{-6}$, № 4 – $k=5 \cdot 10^{-6}$, № 5 – $k=10^{-5}$.

Как было отмечено ранее, изменение спектральной зависимости коэффициента поглощения при использовании дополнительной фоновой подсветки для nc-Si/a-Si:H с малой долей кристаллической фазы наблюдалось авторами работы [116]. Ими было замечено, что фоновая подсветка приводит к увеличению α_{cpm} в области энергий кванта $h\nu < 1.7$ эВ. Согласно [116] это может быть связано с влиянием аморфной фазы на фотопроводимость nc-Si:H при малых значениях X_c , в случае если в переносе носителей участвуют как кристаллическая, так и аморфная фазы. Для исследованных нами образцов nc-Si:H подобное объяснение является маловероятным, так как исследованные пленки обладают большой долей кристаллической фазы и, следовательно, перенос носителей может осуществляться только по колоннам микрокристаллов, минуя участки аморфной фазы. Значительно более вероятно, что наблюдаемое увеличение $\alpha_{cpm}(h\nu)$ связано с увеличением заполнения состояний оборванных связей, ответственных за поглощение при $h\nu < 1.2$ эВ и, соответственно, с увеличением их вклада в поглощение nc-Si:H.

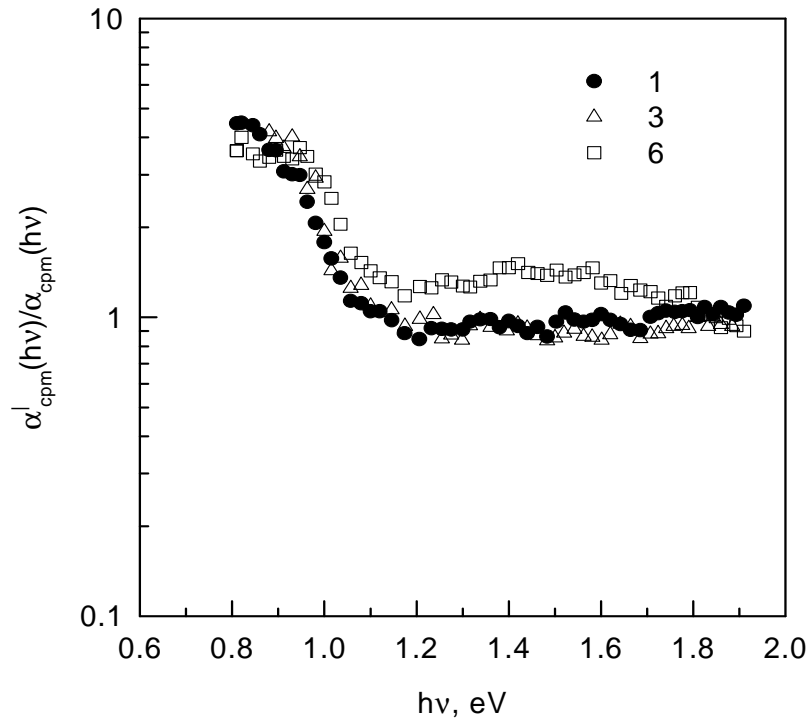


Рис. 2.6. Спектральные зависимости отношения коэффициента поглощения $\alpha'_{\text{срм}}(h\nu)$, полученного методом постоянного фототока в условиях дополнительной фоновой подсветки ($h\nu = 1.8$ эВ, $I = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$), к коэффициенту поглощения $\alpha_{\text{срм}}(h\nu)$ для различных образцов nc-Si:H. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1: № 1 – $k=2 \cdot 10^{-6}$ (PECVD), № 3 – $k=4 \cdot 10^{-6}$ (PECVD), № 6 – нелегированный образец (ECRCVD).

В заключение данного пункта обратим внимание на тот факт, что спектральная зависимость коэффициента поглощения nc-Si:H, кроме уровня легирования, не зависит также и от того каким методом, PECVD или ECRCVD, получены пленки. Поскольку поглощение в пленках nc-Si:H определяется кристаллической фазой и состояниями дефектов типа оборванных связей на границах колонн нанокристаллов, то можно предположить, что не только доля кристаллической фазы, но и концентрация оборванных связей на границах колонн нанокристаллов примерно одинаковы для пленок nc-Si:H, полученных указанными методами.

2.4. Зависимость коэффициента поглощения наномодифицированного аморфного кремния от доли кристаллической фазы

Для пленок, полученных методом PECVD, полученных при различных значениях степени разбавления R , измеренные зависимости $\alpha_{срм}(h\nu)$, нормированные на коэффициент поглощения при $h\nu = 1.80$ эВ, представлены на рис. 2.7.

Стоит отметить, что, согласно [127], абсолютные значения коэффициента поглощения при $h\nu=1.8$ эВ для a-Si:H и nc-Si/a-Si:H близки друг к другу. Как видно из рис. 2.7, для пленок, полученных при $R \leq 15$, характер измеренных спектральных зависимостей коэффициента поглощения соответствует зависимостям $\alpha(h\nu)$, наблюдаемым для a-Si:H. В то же время для пленки R16 (таблица 1.2) характер измеренной спектральной зависимости коэффициента поглощения близок к зависимости $\alpha(h\nu)$, наблюдаемой для нанокристаллического кремния [127]. Поскольку в методе постоянного фототока регистрируется поглощение, приводящее к фотопроводимости материала, наблюдаемое изменение спектральной зависимости коэффициента поглощения с ростом R связано с увеличением вклада кристаллической фазы в фотопроводимость исследованных пленок.

В большинстве работ, посвященных a-Si:H и nc-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 [128, 129]. На рис. 2.8 приведены значения $\alpha(1.15 \text{ эВ})$ в относительных единицах, измеренных для исследованных пленок из таблицы 1.2 (на рисунке не представлено значение для образца R40, поскольку как показали дополнительные исследования, «хвост» поглощения для данного образца наблюдается при $h\nu < 1.1$ эВ). Для пленок, полученных в области $R=8-15$, с ростом R и соответственно с ростом доли кристаллической фазы значение $\alpha(1.15 \text{ эВ})/\alpha(1.80 \text{ эВ})$ возрастает. Для образца R16 наблюдается уменьшение поглощения. Аналогичный немонотонный характер изменения $\alpha(1.0 \text{ эВ})$ при увеличении доли

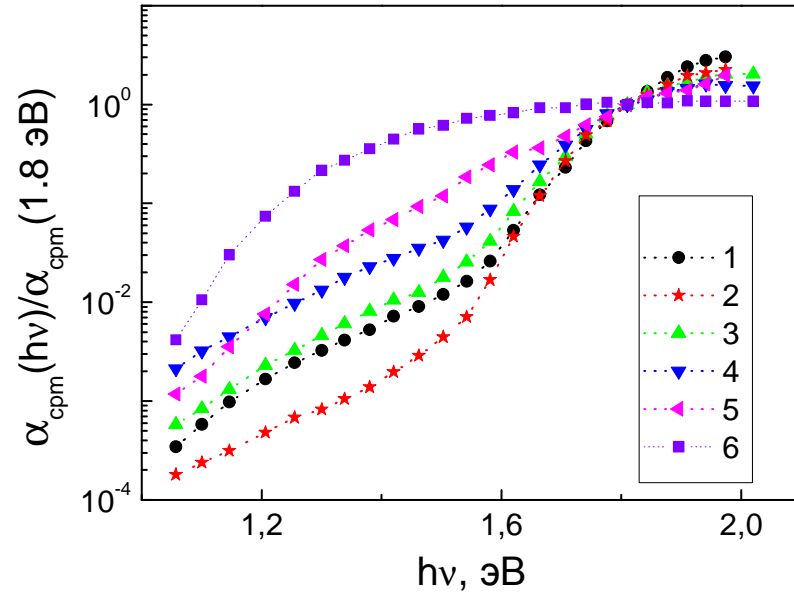


Рис. 2.7. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{\text{срм}}(h\nu)/\alpha_{\text{срм}}(1.80 \text{ эВ})$ в относительных единицах, полученные методом постоянного фототока для пленок пс-Si/a-Si:H с различной долей кристаллической фазы. Образцы: R5 (1), R8 (2), R11 (3), R15 (4), R16 (5), R40 (6) (таблица 1.2).

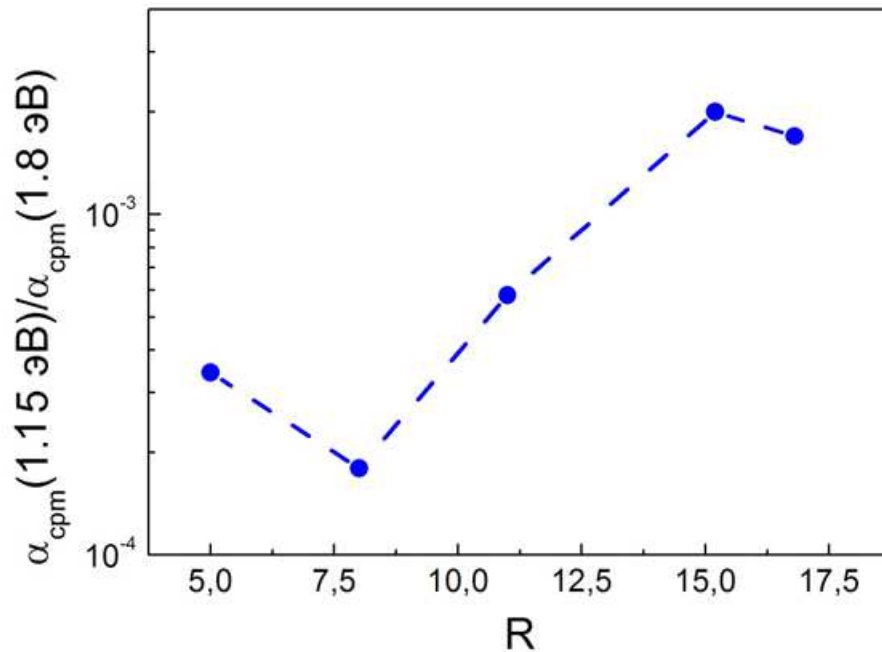


Рис. 2.8. Зависимость от величины R относительного коэффициента поглощения пленок пс-Si/a-Si:H при $h\nu = 1.15 \text{ эВ}$ $\alpha(1.15 \text{ эВ})/\alpha(1.80 \text{ эВ})$.

кристаллической фазы был получен в работе [127]. По-видимому, изменение процессов генерации и переноса неравновесных носителей заряда при изменении структуры пленки может привести к тому, что характер поведения $\alpha(1.15 \text{ эВ})$ в области $R=8-16$, соответствующей существенному изменению структуры материала, не отражает изменения концентрации дефектов типа оборванных связей. В то же время представляет интерес сопоставление результатов спектральных зависимостей $\alpha(h\nu)$ в «дефектной» области спектра. Заметим, что в данных образцах плечо поглощения наблюдается для энергий квантов меньших 1,4 эВ, а не 1,2 эВ (как было отмечено в пункте 2.1). Некоторая вариация в условиях метода осаждения nc-Si/a-Si:H может приводить к наблюдению хвоста поглощения и при $h\nu < 1.4$ эВ [130]. Для пленок с малой долей нанокристаллических включений, а именно образцов R5 и R8 (таблица 1.2) генерация и перенос носителей заряда определяется аморфной матрицей. Как видно из рис. 2.7 и 2.8, поглощение в «дефектной» области спектра образца R8 меньше, чем образца R5. Аналогичное уменьшение поглощения при $h\nu < 1.4$ эВ в пленках гидрогенизированного аморфного кремния с малой концентрацией введенных в структуру нанокристаллов по сравнению с a-Si:H наблюдалось в [129]. В работах [131, 132] также отмечалось уменьшение концентрации спинов, определяемых оборванными связями, в гидрогенизированном аморфном кремнии при введении в структуру нанокристаллов кремния. Предполагается, что в данном материале уменьшение концентрации оборванных связей объясняется уменьшением беспорядка структуры пленок [133].

Обратимся теперь к спектральным зависимостям коэффициента поглощения пленок nc-Si/a-Si:H, полученных посредством фемтосекундного лазерного облучения a-Si:H. На рисунке 2.9 представлены нормированные на значение $\alpha_{срм}$ при энергии квантов $h\nu=1.8$ эВ спектральные зависимости коэффициента поглощения таких образцов. Как видно из рисунка, зависимости $\alpha_{срм}(h\nu)$ для всех исследованных образцов имеют форму, характерную для a-Si:H. А именно, «плечо» поглощения при $h\nu < 1.4$ эВ (также называемое «дефектным»), связанное, как уже упоминалось, с переходами носителей заряда в зону из состояний дефектов типа оборванных связей, и экспоненциальный участок в области энергий квантов $1.4 \text{ эВ} < h\nu < 1.8 \text{ эВ}$, соответствующий оптическим переходам с участием состояний хвостов зон. Поглощение при $h\nu > 1.8$ эВ отвечает за межзонные переходы. Как видно из рисунка 2.9 «дефектное» поглощение (в диапазоне энергий квантов ниже 1.4 эВ) увеличивается

после лазерного облучения даже при наименьшей использованной плотности энергии лазерных импульсов (40 мДж/см^2). Данный результат говорит об увеличении плотности дефектных состояний в щели подвижности облученных пленок. Известно [134], что эффузия водорода приводит к увеличению концентрации оборванных связей в облученной области. Наши измерения показали, что данные дефектные состояния являются стабильными к термическому отжигу при $170 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом увеличение плотности энергии лазерных импульсов до величины 110 мДж/см^2 (кривые под номерами 2 – 5 на рис. 2.9) не приводит к дополнительному созданию дефектных состояний, вплоть до начала процесса спалции (кривая под номером 6 на рис. 2.9). Известно [135], что форма спектра поглощения изменяется при изменении структуры материала от аморфной к нанокристаллической, что также подтверждается результатами, представленными для образцов, полученных методом PECVD, на рис. 2.7. Однако спектральные зависимости коэффициента поглощения исследованных образцов аморфного кремния, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению, не показывают качественных изменений, оставаясь похожими на спектры аморфного кремния. Данный факт может быть связан с относительно малой долей кристаллической фазы в исследованных образцах nc-Si/a-Si:H, полученных методом ФЛО a-Si:H. Действительно, исследованные спектральные зависимости коэффициента поглощения получены для пленок nc-Si/a-Si:H с долей кристаллической фазы не более 30 %, поскольку при дальнейшем увеличении плотности энергии лазерных импульсов, производимой с целью повысить кристалличность, наблюдается частичное разрушение пленки. Заметим, что и в образцах nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, спектральные зависимости поглощения качественно совпадают с аналогичными зависимостями для a-Si:H при $X_c < 50 \%$. Поэтому можно заключить, что при доли кристаллической фазы менее 50 %, генерация неравновесных носителей заряда определяется в основном аморфной фазой. В районе $X_c \approx 50 \%$ заметный вклад в поглощение начинает вносить кристаллическая фаза, а при $X_c > 80 \%$ она дает основной вклад в поглощение.

Необходимо отметить, что нельзя полностью исключить альтернативное объяснение зависимости от доли кристаллической фазы характера спектральных зависимостей коэффициента поглощения пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом ФЛО a-Si:H, связанное с особенностями измерения коэффициента поглощения методом

постоянного фототока. Дело в том, что метод постоянного фототока регистрирует оптические переходы, приводящие к фотопроводимости. Поэтому схожий характер зависимостей $\alpha(h\nu)$ может указывать на то, что спектр фотопроводимости в исследованных образцах определяется «аморфной» областью пленки. В то же время, как отмечалось ранее, при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на пленки a-Si:H происходит процесс их дегидрогенизации.

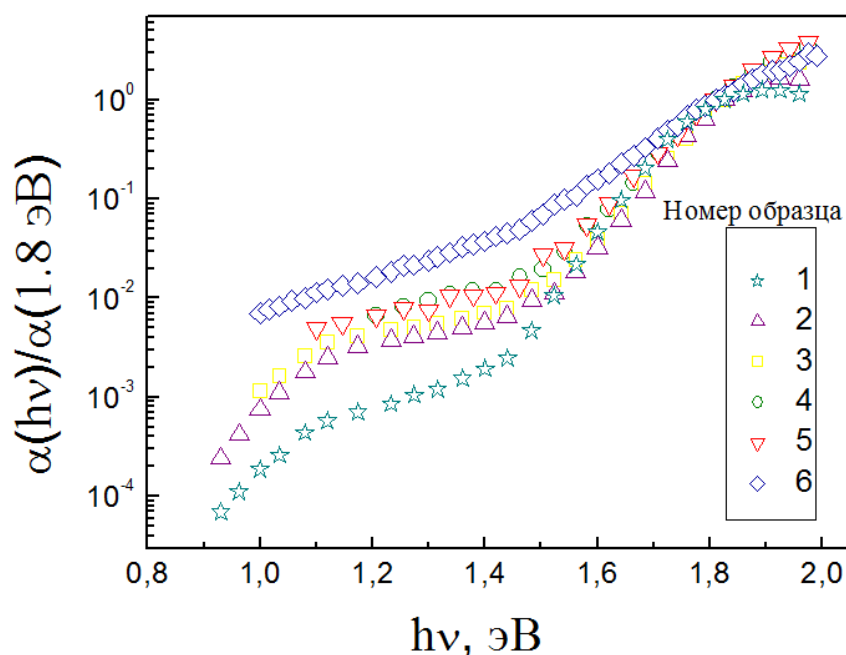


Рис. 2.9. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha_{срм}(h\nu) / \alpha_{срм}(1.80 \text{ эВ})$ в относительных единицах, полученные методом постоянного фототока, для пленок nc-Si/a-Si:H, подвергнутых ФЛО. Образцы, облучены при следующих плотностях энергии лазерных импульсов: 0 (1), 40 (2), 65 (3), 90 (4), 110 (5), 135 (6) мДж/см².

Однако изменение поглощения в «дефектной» области (рис. 2.9) не коррелирует с монотонным уменьшением концентрации водорода в пленке (рис. 1.19) при увеличении плотности энергии лазерных импульсов. Из результатов исследований, проведенных методами РЭМ и АСМ (рис. 1.13 и 1.14), следует, что эффузия водорода происходит неравномерно по поверхности и объему пленки. По всей видимости, такое неоднородное воздействие лазерного излучения на материал является главной причиной полученного несоответствия. Форма лазерного пучка имеет гауссов вид с максимумом интенсивности в центре лазерного пучка, значит, и структурные изменения происходят в большей степени в центре лазерного пучка. Поэтому как процесс эффузии водорода из пленки, так и последующий процесс образования состояний дефектов и кристаллизации

пленки происходят в основном в модифицированных «полосах». Остальная же часть пленки остается аморфной. Это приводит к уменьшению фотопроводимости в нанокристаллической части пленки и ее вкладу в измеряемую фотопроводимость образца. Поэтому измеренная фотопроводимость, и соответственно спектры поглощения, может определяться в основном слабо модифицированной аморфной частью. Это объясняет как «аморфную» форму спектральных зависимостей коэффициента поглощения, так и перекрытие «плеча» поглощения от пленок с различным содержанием водорода.

Как упоминалось выше, основным недостатком аморфного кремния, как материала для тонкопленочных солнечных элементов, является наблюдаемый в нем эффект Стеблера-Вронского. Данный эффект заключается в увеличении концентрации оборванных связей в щели подвижности $a\text{-Si:H}$ при длительном освещении пленок межзонным светом и приводит к фотоиндуцированной деградации фотоэлектрических свойств материала. Анализ спектральных зависимостей коэффициента поглощения пленок $a\text{-Si:H}$ позволяет качественно оценить величину эффекта Стеблера-Вронского в материале. При длительном освещении материала межзонным светом «дефектное» плечо поглощения возрастает. Для аморфного кремния рост «дефектного» поглощения может составлять от одного до нескольких порядков [135]. На рисунке 2.10 представлена спектральная зависимость коэффициента поглощения пленки $a\text{-Si:H}$, облученной при плотности энергии лазерных импульсов 40 мДж/см^2 , после отжига при температуре $170 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме (остаточное давление не более 10^{-3} Па) и после освещения белым светом лампы накаливания с большой интенсивностью (40 мВт/см^2) в течение 2 часов. Как видно из рисунка, освещение пленки $a\text{-Si:H}$ белым светом не приводит к увеличению поглощения в области энергий квантов менее 1.4 эВ («дефектное» поглощение), то есть увеличению концентрации дефектов типа оборванных связей. Это означает, что фемтосекундное лазерное облучение пленок аморфного кремния делает их стабильными к эффекту Стеблера-Вронского. Данный эффект может быть связан с тем, что при фемтосекундном лазерном облучении пленок $a\text{-Si:H}$ начинается эффузия водорода из них (рис. 1.19), что приводит к увеличению концентрации оборванных связей в пленке. Таким образом, лазерным облучением уже создается некоторая дополнительная концентрация дефектов, которая при последующем освещении белым светом не возрастает (рис. 2.10).

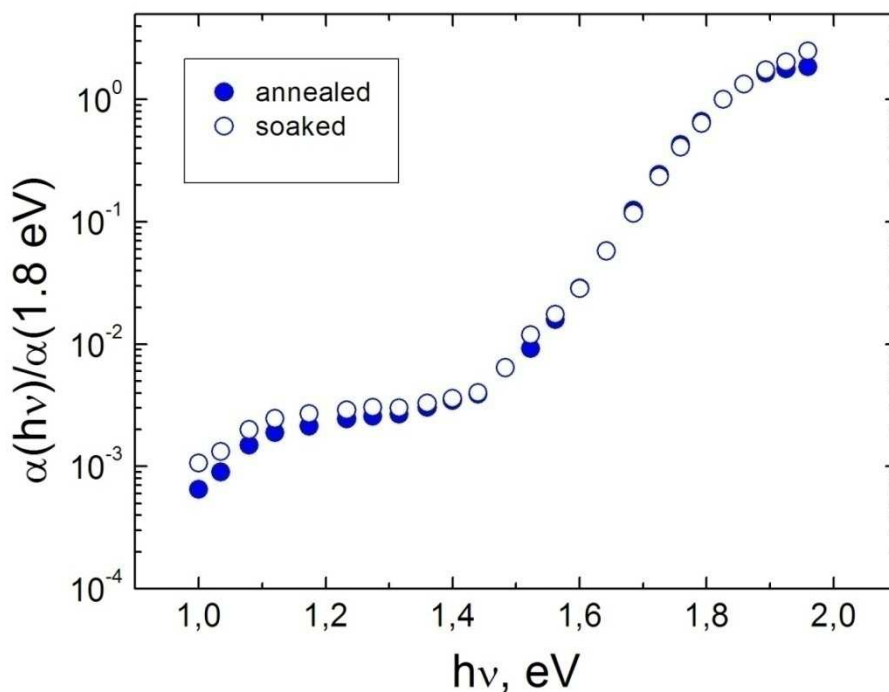


Рис. 2.10. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленки a-Si:H, облученной фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 40 мДж/см², до (полные круги) и после (пустые круги) освещения белым светом в течение 2 часов.

2.5. Методика измерений фотолюминесцентных свойств пленок nc-Si/a-Si:H

Для исследования спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов использовалась экспериментальная установка, представленная на рис. 2.11. При измерении спектров ФЛ образец возбуждался излучением Ar-лазера ($\hbar\omega = 3.7$ эВ, мощность 60 мВт). С помощью собирающей линзы лазерное излучение фокусировалась на образец в пятно диаметром 1÷2 мм. Для подавления высших гармоник в возбуждающем излучении, рассеянного на образце света, а также для изменения уровня возбуждения использовался комплект светофильтров. Система объективов переносила люминесцирующую точку образца на входную щель спектрографа SOLAR ТП и монохроматора МДР – 12, автоматизированного с помощью персонального компьютера. Сигнал ФЛ с монохроматора МДР – 12 регистрировался ФЭУ и оцифровывался с помощью осциллографа Tektronix. Измеренные спектры корректировались на спектральный отклик системы. Эксперименты проводились на воздухе при температуре 300 К, а также в вакуумной ячейке гелиевого криостата замкнутого цикла «Advanced Research Systems» в диапазоне температур от 17 К до 300 К.

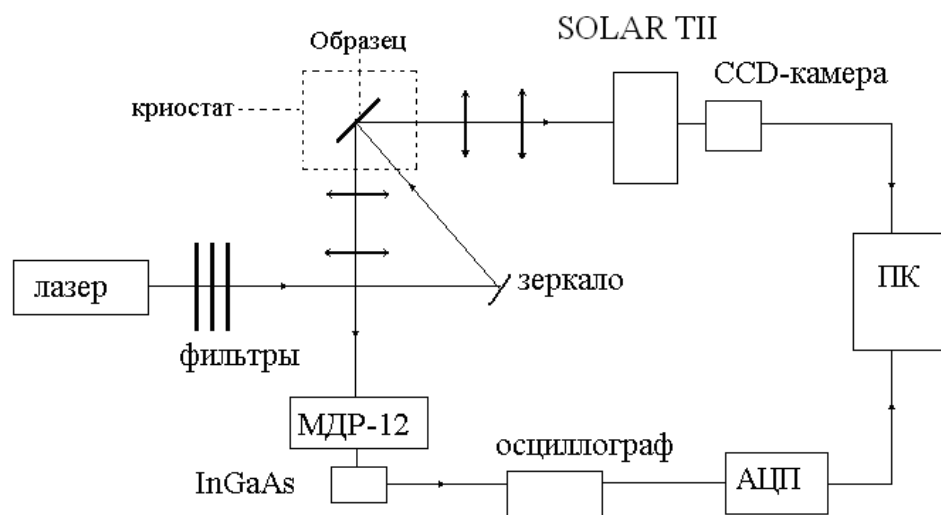


Рис. 2.11. Блок-схема экспериментальной установки по измерению спектров фотолюминесценции пленок nc-Si/a-Si:H.

2.6. Фотолюминесценция пленок nc-Si/a-Si:H, полученных фемтосекундной лазерной кристаллизацией аморфного кремния

Спектры фотолюминесценции, измеренные при комнатной температуре, пленок nc-Si/a-Si:H, полученных путем ФЛО пленок a-Si:H с плотностями энергии лазерных импульсов более 250 мДж/см^2 , представлены на рис. 2.12. Из рисунка видно, что для таких образцов наблюдается фотолюминесценция с максимумом вблизи 1.84 эВ (675 нм), а ее интенсивность возрастает с увеличением плотности энергии лазерных импульсов. В то же время для пленок nc-Si/a-Si:H полученных путем ФЛО пленок a-Si:H с плотностями энергии лазерных импульсов менее 250 мДж/см^2 , фотолюминесценция при комнатной температуре не наблюдалась.

В главе 1 отмечалось, что результаты исследований поверхностей пленок a-Si:H, подвергнутых фемтосекундной лазерной кристаллизации, показали наличие двух различных типов их модификации с пороговым значением плотности энергии лазерных импульсов порядка 250 мДж/см^2 . С помощью РЭМ и АСМ (рис. 1.13, 1.14) было продемонстрировано существенное изменение морфологии поверхности пленок a-Si:H, облученных при плотностях энергии лазерных импульсов более указанного порогового значения. Кроме того, в главе 1 из анализа спектров РФЭС был сделан вывод о том, что

более 90 % атомов кремния окисляются при облучении пленки a-Si:H с плотностями энергии более 250 мДж/см². Дополнительное ионное травление облученных пленок a-Si:H показало, что процентный состав SiO₂ не изменяется по крайней мере до глубины в 50 нм (рис. 1.22).

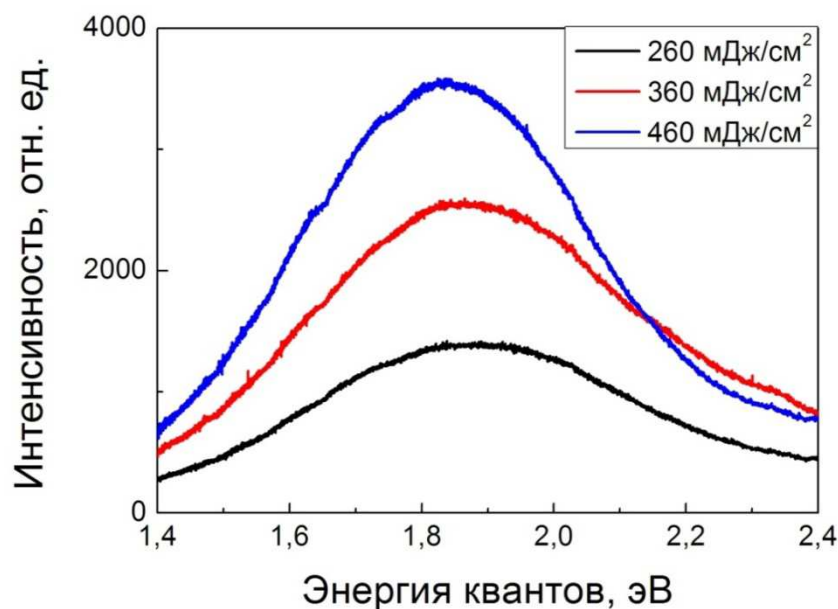


Рис. 2.12. Спектры фотолюминесценции пленок аморфного кремния, облученных фемтосекундными лазерными импульсами на воздухе с плотностями энергии 260, 360 и 460 мДж/см².

В работах [136, 137] были исследованы фотолюминесцентные свойства монокристаллического кремния, подвергнутого фемтосекундному лазерному облучению на воздухе. В указанных работах было установлено, что лазерное излучение плавит кристаллический кремний. При этом процесс диффузии кислорода вглубь образца ускоряется благодаря тому, что коэффициент диффузии кислорода в жидкой фазе кремния на 6 порядков выше, чем в кристаллической [138]. К тому же при образовании субмикронных шероховатостей существенно возрастает площадь поверхности. Авторы работы [136] обнаружили фотолюминесценцию от облученных фемтосекундными лазерными импульсами кремниевых подложек с максимумом на длинах волн от 540 нм до 630 нм. После отжига образцов при температуре 1000 °С в вакууме ими была зарегистрирована люминесценция с максимумом на больших длинах волн. В то время как в работе [137] наблюдалось две люминесцентные области с максимумами вблизи 600 и 680 нм без отжига образцов. Такое различие может быть связано с тем, что в указанных работах при обработке образцов использовались различные частоты

повторения лазерных импульсов. Использование большей частоты повторения импульсов может привести к частичному отжигу образца в процессе облучения пленок. В обеих работах высоко- (зеленая и оранжевая) и низкоэнергетическая (красная) область фотолюминесценции была приписана, соответственно, к фотолюминесценции от дефектов на границе раздела между нанокристаллами кремния и диоксидной матрицей и к фотолюминесценции вследствие рекомбинации экситонов в кремниевых нанокластерах и нанокристаллах кремния (квантовый размерный эффект). Стоит отметить, что вывод о люминесценции вследствие квантового размерного эффекта от образцов кристаллического кремния, облученных фемтосекундными лазерными импульсами, в работе [136] был сделан на основе красного смещения пика люминесценции после термического отжига образцов. По предположению авторов работы [136] при лазерной обработке подложек кристаллического кремния образуется матрица субоксида кремния SiO_x ($1 < x < 2$). При термическом отжиге исходная пленка SiO_x трансформируется в матрицу SiO_y ($y > x$) с внедренными в нее нанокластерами Si [139]. Причем начиная с определенных температур отжига, параметр y достигает значения 2, т.е. процесс разделения фаз завершается формированием кремниевых нанокристаллов в матрице SiO_2 , которые при увеличении температуры отжига увеличиваются в размерах и слипаются (так называемый процесс коалесценции или процесс созревания по Оствальду) [140]. Рост размеров нанокристаллов кремния приводит к красному смещению максимума фотолюминесценции. По данным работ [141] размеры нанокристаллов кремния, находящихся в матрице диоксида кремния, можно оценить по положению максимума фотолюминесценции (при условии люминесценции вследствие квантового размерного эффекта) по формуле

$$E = E_0 + \frac{3.73}{d_{nc-Si}^{1.39}}, \quad (2.3)$$

где $E_0 = 1.2$ эВ – разность энергий X -точки зоны проводимости и Γ -точки валентной зоны, d_{nc-Si} – размер нанокристалла кремния в нм.

Из формулы (2.3) следует, что при положении максимума ФЛ вблизи длин волн 675–700 нм размеры нанокристаллов кремния в матрице диоксида кремния должны составлять 3–4 нм. Согласно работе [142], размер нанокристаллов должен быть еще меньше.

В отличие от работ [136, 137], в которых были использованы подложки из монокристаллического кремния, мы могли получить дополнительную информацию о

структуре облученных пленок с видимой люминесценцией методом спектроскопии рамановского рассеяния света. Спектры рамановского рассеяния света для образца исходного a-Si:H и облученного с плотностью энергии лазерных импульсов 260 мДж/см² представлены на рисунке 2.13. На спектре рамановского рассеяния света от необлученной пленки a-Si:H присутствует ярко выраженный максимум вблизи 480 см⁻¹, соответствующий ТО фононной моде в аморфном кремнии. Рамановский спектр от облученной пленки можно разбить на две составляющие: «кристаллический» максимум вблизи 519.5 см⁻¹, сдвинутый на 1 см⁻¹ относительно максимума монокристаллического кремния (520.5 см⁻¹), и «широкий» максимум на меньших частотах, соответствующий фононным колебаниям в структуре матрицы SiO₂.

Как отмечалось в первой главе, сдвиг положения «кристаллического» максимума в область меньших частот может быть описан моделью квантового конфайнмента. По формуле (1.4) была произведена оценка средних размеров нанокристаллов кремния в пленках, обладающих видимой фотолюминесценцией. Результаты оценок показали, что средний размер нанокристаллов, образующихся в пленках, облученных при плотностях энергии лазерных импульсов более 250 мДж/см², равен приблизительно 8 нм. По данным работы [141], фотолюминесценция от нанокристаллов кремния таких размеров должна иметь положение максимума вблизи 900 нм, а квантовый выход люминесценции составит при этом менее 1 %. Для наших пленок аморфного кремния, облученных при плотностях энергии фемтосекундных лазерных импульсов более 250 мДж/см², положение максимума фотолюминесценции находится вблизи 1.84 эВ (675 нм) и остается практически неизменным при увеличении плотности энергии (рис. 2.12). Поэтому обнаруженная фотолюминесценция облученных пленок a-Si:H не может быть обусловлена квантовым размерным эффектом. В связи с этим можно предположить, что обнаруженная люминесценция связана с дефектными состояниями, которые, по-видимому, в основном образуются на границе раздела между нанокристаллами кремния и матрицей SiO₂.

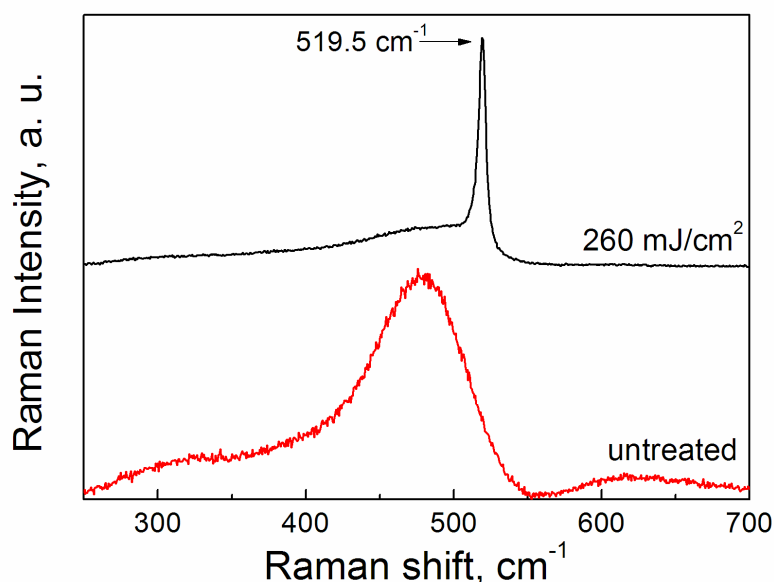


Рис. 2.13. Спектры рамановского рассеяния света необлученной (нижняя кривая) и облученной при плотности энергии лазерных импульсов 260 мДж/см^2 (верхняя кривая) пленок a-Si:H.

Нанокристаллы кремния в исследуемых нами пленках, в отличие от исследованных в работах [136, 137], имеют больший размер. Данное различие может быть связано с большими температурами нагрева пленок аморфного кремния на подложках из кварцевого стекла при их лазерном облучении. Так как теплопроводность кварцевого стекла меньше теплопроводности кремния, пленки a-Si:H охлаждались медленнее, чем подложки из монокристаллического кремния.

Обнаруженная фотолюминесценция указывает на возможность использовать слои аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутые облучению фемтосекундными лазерными импульсами с большой плотностью энергии, для преизлучения ультрафиолетовой части солнечного спектра в эффективно преобразуемый солнечным элементом на основе a-Si:H видимый свет.

2.7. Фотолюминесценция пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD

Фотолюминесцентные свойства образцов, полученных методом PECVD при различных значениях разбавления моносилана водородом (обозначения образцов даны в таблице 1,2), были исследованы в широком интервале температур. Фотолюминесценция пленок гидрогенизированного аморфного кремния достаточно хорошо изучена.

Установлено, что при температурах ниже 200 К в спектре фотолюминесценции a-Si:H наблюдается два характерных максимума: вблизи 1.3 эВ, соответствующий рекомбинации «хвост-хвост» в a-S:H [143], и вблизи 0.9 эВ, характеризующий дефектную полосу люминесценции [144]. Установлено при этом, что интенсивность максимума вблизи 1.3 эВ зависит от температуры по закону $I(T) \propto \frac{1}{1+A \exp\left(\frac{T}{T_0}\right)}$, где A – константа, характеризующая отношение вероятностей излучательной и безызлучательной рекомбинации носителей заряда, $T_0 = 23$ К [145,146]. Как видно из приведенной формулы, интенсивность фотолюминесценции спадает с ростом температуры, поэтому исследования фотолюминесцентных свойств пленок nc-Si/a-Si:H проводились в интервале температур ниже комнатной (от 17 до 200 К).

На рис. 2.14 представлены спектры фотолюминесценции образцов nc-Si/a-Si:H при температуре 17 К. Как видно из рисунка, спектр для пленки a-Si:H ($R = 0$) имеет характерный максимум вблизи 1.3 эВ, который, как отмечалось выше, характеризует рекомбинацию носителей заряда из хвостов зон в аморфном кремнии. Согласно работе [147] кривую люминесценции аморфного кремния нельзя точно аппроксимировать не линией гауссовой формы, не линией лоренцевой формы. Однако лучшая аппроксимация достигается при аппроксимации линией гауссовой формы. Поэтому для аппроксимации спектров люминесценции использовались линии гауссовой формы. Спектр люминесценции образца с $R=5$ (рис. 2.14) можно разделить на две ярко выраженные части: максимум вблизи 1.3 эВ, называемый «аморфным» (характеризует ФЛ матрицы аморфного кремния), и максимум вблизи 1.5 эВ, природа которого может быть связана с появлением нанокристаллов кремния. Из рисунка видно, что при переходе от образца с $R=0$ к образцу с $R=5$ изменяется полуширина на полувысоте максимума вблизи 1.3 эВ, а именно она уменьшается с 104 до 61 мэВ. Увеличение доли кристаллической фазы в пленке (образцы с $R=8$ и 11) приводит к смещению «аморфного» максимума в область больших энергий. При этом максимум вблизи 1.5 эВ возрастает. Такое поведение «аморфного» максимума – сдвиг максимума в коротковолновую область и уменьшение полуширины на полувысоте – объясняется большей упорядоченностью в расположении атомов в материале и появлением «среднего» порядка [148]. Данный результат представляется достаточно очевидным – увеличивая долю нанокристаллов в пленке аморфного кремния, мы тем самым вносим больший порядок в структуру материала. Стоит отметить, что фотолюминесценция образцов R15 и R16 оказалась едва

обнаружимой, и спектр имел вид, подобный спектру образца R0. Данный результат объясняется повышением вероятности безызлучательной рекомбинации носителей заряда вследствие появления перколяционных цепочек из нанокристаллов кремния [139].

Как следует из рисунка 1.7 средний размер кремниевых нанокристаллов в образцах R5, R8 и R11 равен примерно 5-6 нм. Воспользовавшись формулой 2.4, легко получить, что максимум фотолюминесценции для нанокристаллов такого размера должен наблюдаться при энергиях вблизи 1.5 эВ, что хорошо согласуется с наблюдаемыми побочными максимумами для образцов R5, R8 и R11.

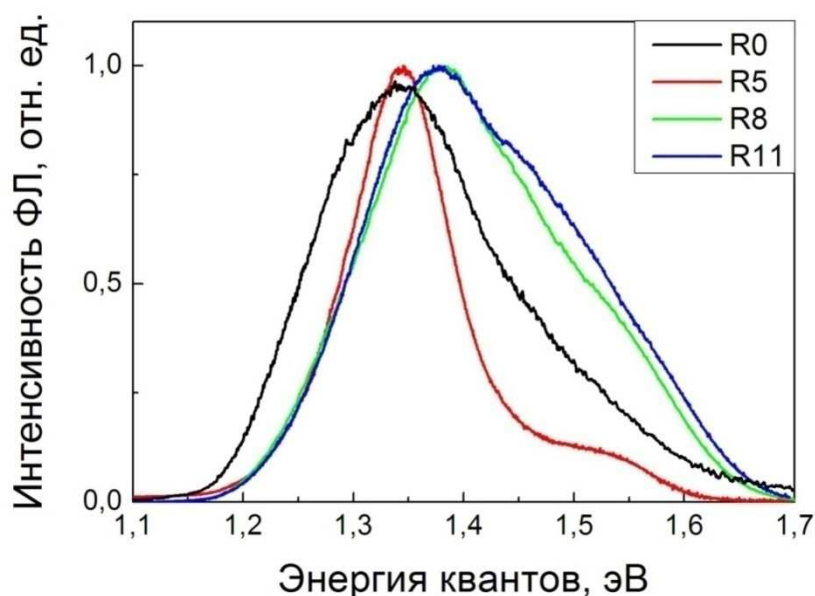


Рис. 2.14. Нормированные спектры фотолюминесценции при температуре 17 К для образцов пс-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD при различных степенях разбавления R .

Таким образом, можно заключить, что обнаруженная ФЛ наномодифицированного аморфного кремния с максимумом вблизи 1.5 эВ соответствует излучательной рекомбинации носителей заряда в нанокристаллах кремния. Данное утверждение также подтверждается исследованиями температурных зависимостей люминесценции наномодифицированного аморфного кремния.

При исследовании температурной зависимости фотолюминесценции образца R11 (рис. 2.15) была обнаружена следующая закономерность: при повышении температуры «аморфный» максимум сдвигается в область меньших энергий квантов, а максимум вблизи 1.5 эВ постепенно спадает, пропадая полностью при температурах больших 150

К. При температурах больших 150 К спектры люминесценции выглядят идентично, уменьшаясь по интенсивности.

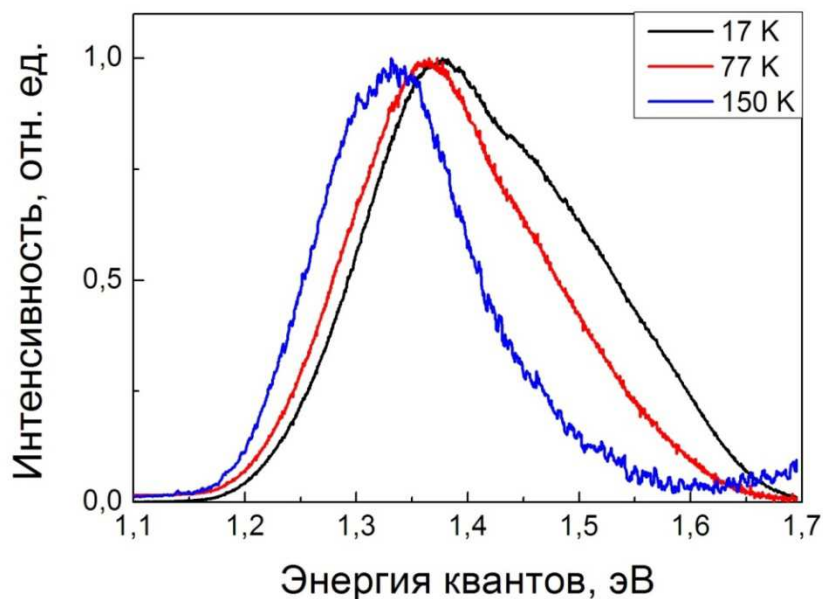


Рис. 2.15. Нормированные спектры ФЛ образца R11 (таблица 1.2), полученные при различных температурах: 17 К (черная кривая), 77 К (красная кривая), 150 К (синяя кривая).

Согласно работе [149] «красное» смещение положения «аморфного» максимума при повышении температуры вызвано уменьшением ширины щели по подвижности аморфного кремния с повышением температуры. В работах [150, 151] отмечается, что при температурах менее 50 К диффузия носителей заряда сильно ограничена. А при повышении температуры она возрастает, и носители заряда могут преодолевать потенциальные барьеры и термализоваться до более низкоэнергетичных состояний. Данный процесс приводит к смещению положения «аморфного» максимума в область меньших энергий квантов при температурах больших 50 К. Поскольку подвижность электронов больше подвижности дырок, электрон-дырочные пары будут диффундировать в разных количествах. При температурах больших 150 К электрон-дырочные пары будут диссоциировать и захватываться на состояния дефектов. Поэтому при дальнейшем повышении температуры сдвига «аморфного» максимума не происходит. Аналогично можно объяснить процесс спада (при температурах больших 50 К) максимума люминесценции вблизи 1.5 эВ, связываемого с нанокристаллами. Исчезновение максимума люминесценции вблизи 1.5 эВ при температурах больших 150 К, по-видимому, связано с повышением вероятности безызлучательной рекомбинации

вследствие недостаточной для данных температур высотой энергетических барьеров для электронов и дырок на гетерогранице нанокристалл/аморфная матрица.

Стоит заметить, что полученный результат может быть использован для определения небольшой доли нанокристаллов кремния в матрице аморфного кремния. Действительно, спектр люминесценции пленок nc-Si/a-Si:H можно разделить на две составляющие: люминесценция с максимумом вблизи 1.3 эВ, характеризующая излучательные центры, находящиеся в хвостах зон аморфного кремния, и люминесценция с максимумом вблизи 1.50 эВ, характеризующая электрон-дырочную рекомбинацию в нанокристаллах кремния. Причем последний максимум проявляется для систем с объемной долей кристаллической фазы не более 20 %.

2.8. Выводы по главе 2

1. Обнаружено, что в области $h\nu > 1.2$ эВ характер спектральной зависимости коэффициента поглощения nc-Si:H близок к спектральной зависимости коэффициента поглощения c-Si . Оптическая ширина запрещенной зоны nc-Si:H , полученная из анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения в области $h\nu > 1.2$ эВ, равна 1.12 эВ. В области энергий кванта $h\nu < 1.2$ эВ наблюдается “хвост” поглощения. Показано, что коэффициент поглощения nc-Si:H в области $h\nu < 1.2$ эВ может определяться состояниями дефектов, основная часть которых находится на границах колонн нанокристаллов. Спектральная зависимость коэффициента поглощения nc-Si:H в области $h\nu < 1.2$ эВ практически не изменяется при смещении уровня Ферми в запрещенной зоне nc-Si:H . Это указывает на то, что в результате смещения уровня Ферми в nc-Si:H не происходит изменения концентрации дефектов, ответственных за поглощение в области “хвоста”.

2. Установлено, что дополнительная фоновая подсветка с энергией кванта $h\nu = 1.8$ эВ увеличивает поглощение nc-Si:H в области “хвоста” поглощения. Это может быть связано с увеличением заполнения состояний дефектов на границах колонн нанокристаллов и, соответственно, с их вкладом в поглощение nc-Si:H в условиях дополнительной фоновой подсветки.

3. Для пленок nc-Si/a-Si:H , при доле кристаллической фазы менее ~50 % характер измеренных спектральных зависимостей коэффициента поглощения соответствует зависимостям $\alpha(h\nu)$, наблюдаемым для гидрогенизированного аморфного кремния. Это указывает на то, что процессы генерации неравновесных носителей заряда в таких

пленках определяются главным образом аморфной матрицей. Увеличение объемной доли кристаллической фазы в матрице a-Si:H до 50 % приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области энергий кванта $h\nu < 1.2$ эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей за счет разрыва слабых Si-Si связей и эффузии водорода из пленки.

4. Выявлено, что фемтосекундное лазерное облучение пленок a-Si:H приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области $h\nu < 1,4$ эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей за счет разрыва слабых Si-Si связей и эффузии водорода из пленки.

5. Обнаружена видимая фотолюминесценция с максимумом вблизи 675 нм от пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии большей 250 мДж/см² на воздухе. Интенсивность люминесценции возрастает с увеличением плотности энергии в лазерном импульсе. Обнаруженная фотолюминесценция, по-видимому, объясняется рекомбинацией неравновесных носителей заряда через дефектные состояния, образующиеся на границе раздела между созданными в результате лазерного облучения кремниевыми нанокристаллами и матрицей SiO₂. Обнаруженная фотолюминесценция указывает на возможность использовать слои аморфного гидрогенизированного кремния, подвергнутые облучению фемтосекундными лазерными импульсами с большой плотностью энергии, для переизлучения ультрафиолетовой части солнечного спектра в эффективно преобразуемый солнечным элементом на основе a-Si:H видимый свет.

6. Установлено, что спектр фотолюминесценции пленок nc-Si/a-Si:H с небольшой долей ансамблей кремниевых нанокристаллов (до 20 %) можно разделить на две составляющие: люминесценция с максимумом вблизи 1.3 эВ, соответствующая излучательным переходам хвост-хвост в аморфном кремнии, и люминесценция с максимумом вблизи 1.5 эВ, характеризующая электрон-дырочную рекомбинацию в нанокристаллах кремния. Данный результат можно использовать как методику детектирования небольшой доли нанокристаллов кремния в матрице a-Si:H.

ГЛАВА 3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК nc-Si/a-Si:H

В данной главе изучаются механизмы переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H. Первая часть главы посвящена исследованиям проводимости в пленках nc-Si/a-Si:H с различной объемной долей кремниевых нанокристаллов. Приводятся данные по температурным зависимостям пленок nc-Si/a-Si:H, анализируются возможные процессы переноса носителя заряда, обсуждаются зависимости положения уровня Ферми от температуры. Во второй части главы приводятся сведения по изучению фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H. Описываются использованные методики измерения стационарной фотопроводимости и релаксации фотопроводимости в структурах nc-Si/a-Si:H. Исследуется влияние объемной доли кристаллической фазы на температурные зависимости стационарной фотопроводимости и кинетики ее спада в пленках nc-Si/a-Si:H. Рассматриваются также, полученные на основании измерений стационарной и нестационарной фотопроводимости, температурные зависимости дрейфовой подвижности и времени фотоответа в пленках nc-Si/a-Si:H. В заключение предлагается модель переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H.

3.1. Перенос носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H

На температурной зависимости темновой проводимости нанокристаллического кремния можно выделить два характерных участка, резко отличающихся друг от друга как качественно, так и количественно. Первый участок лежит в области высоких температур и, как правило, предполагается, что проводимость на нем определяется переносом носителей заряда по делокализованным состояниям. Второй участок наблюдается при низких температурах и здесь, в основном, предполагают прыжковый механизм переноса. Надо заметить, что разбиение температурной зависимости проводимости на высокотемпературную и низкотемпературную области весьма условно, поскольку точная температурная граница между рассматриваемыми областями не определена. Правда, отметим, что в большинстве работ в качестве такой температурной границы указана комнатная температура.

В случае проводимости по делокализованным состояниям проводимость (σ_d) nc-Si:H для одного типа носителей может быть выражена формулой

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right), \quad (3.1)$$

где E_a – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана, T – температура, а σ_0 – предэкспоненциальный множитель [152]. Энергия активации может зависеть как от энергетического расстояния между уровнем Ферми (E_F) и краем соответствующей зоны, так и от энергии активации подвижности, в случае если последняя носит активационный характер.

Нелегированный nc-Si:H, полученный методом PECVD, является материалом n-типа и обладает достаточно большой проводимостью, величина которой при комнатной температуре обычно составляет 10^{-4} - 10^{-3} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [152] и зависит от условий получения пленки. В частности, проводимость nc-Si:H немонотонно зависит от частоты возбуждения плазмы тлеющего разряда [104], от мощности разряда, достигая максимума при мощности разряда ~50 Вт [153], и монотонно возрастает при повышении температуры подложки в процессе осаждения пленки от 180 до 320 °C [42]. Значение проводимости nc-Si/a-Si:H определяется также долей кристаллической фазы X_c , увеличиваясь с увеличением X_c [154].

То, что нелегированный nc-Si:H, полученный методом PECVD, имеет проводимость n-типа, согласно [152], объясняется наличием в пленке кислорода, который неконтролируемо вводится в пленку в процессе ее получения. Легирование фосфором приводит к увеличению проводимости nc-Si:H и позволяет достичь при комнатной температуре значения $\sigma_d \approx 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [152]. В случае легирования nc-Si:H бором, уровень Ферми смещается в направлении к валентной зоне, и нанокристаллический кремний из материала n-типа переходит в материал p-типа. При этом в области комнатных температур, проводимость nc-Si:H сначала уменьшается, достигает минимального значения 10^{-8} - 10^{-7} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при концентрациях бора 10^{17} - 10^{18} см $^{-3}$, соответствующих границе между n- и p-типом проводимости (области компенсации), а затем увеличивается и достигает значения $\sim 10^{-2}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [152].

В целом ряде работ [55,155-157] сообщается о том, что проводимость nc-Si:H зависит от толщины пленки. В указанных работах обнаружено, что проводимость сначала увеличивается с толщиной пленки, а затем выходит на насыщение. Как уже указывалось, нанокристаллический кремний имеет многослойную структуру, и

ближний к подложке слой представляет из себя аморфный кремний. В связи с этим и доля кристаллической фазы зависит от толщины пленки: для тонких образцов кристалличность невелика, а с увеличением толщины пленки кристалличность растет. Авторами [157] было обнаружено, что для образцов толщиной менее 0.6 мкм ($X_c < 80\%$) предэкспоненциальный множитель σ_0 практически не зависит от толщины пленки, а энергия активации проводимости E_a уменьшается с толщиной. Наоборот, для образцов с толщиной более 0.6 мкм и, соответственно, с $X_c > 80\%$, σ_0 резко уменьшается с толщиной пленки, а E_a практически перестает зависеть от толщины. Авторы [157] предположили, что подобное поведение σ_0 и E_a может объясняться разными механизмами переноса носителей в пленках nc-Si:H, имеющих толщину большую и меньшую 0.6 мкм. В случае малой толщины пленки, в nc-Si:H имеются лишь отдельные маленькие нанокристаллики, на границах которых не формируются потенциальные барьеры, и поэтому носители могут беспрепятственно перемещаться по делокализованным состояниям, чем и может объясняться постоянное значение σ_0 . Энергия активации проводимости в этом случае может уменьшаться за счет смещения уровня Ферми к зоне проводимости в результате увеличения кристалличности пленки. Для толстых пленок, с большой долей кристаллической фазы, нанокристаллы формируются в колонны, на границах которых могут существовать потенциальные барьеры. Из-за наличия потенциальных барьеров, носителям заряда может быть более выгоден перенос не по делокализованным состояниям, а прыжковый механизм переноса по состояниям хвоста плотности состояний. Этим и может, согласно [157], объясняться наблюдаемое резкое уменьшение σ_0 с толщиной пленки и практически постоянное при этом значение E_a .

Как уже отмечалось выше, зависимость проводимости нанокристаллического кремния по делокализованным состояниям от температуры описывается активационным законом. Характер изменения энергии активации проводимости при легировании nc-Si:H диаметрально противоположен характеру изменения самой темновой проводимости, то есть E_a максимальна в области компенсации и уменьшается при легировании nc-Si:H как бором так и фосфором [152].

На момент постановки задачи отсутствовала единая точка зрения о механизме переноса носителей заряда в nc-Si/a-Si:H. Работы посвященные исследованию проводимости носителей по делокализованным состояниям в nc-Si/a-Si:H можно

условно разбить на три группы. В первой группе работ предполагается, что перенос носителей происходит в кристаллической фазе, а проводимость определяется положением уровня Ферми и потенциальными барьерами на границах нанокристаллов или колонн нанокристаллов. В данных работах в основном рассматривается nc-Si/a-Si:H с большой долей кристалличности, т.е. nc-Si:H. Во второй группе работ предполагается, что в переносе носителей участвуют как кристаллическая, так и аморфная фазы. При этом проводимость nc-Si/a-Si:H определяется, в частности, потенциальными барьерами на границах аморфной и кристаллической фазы. Данный подход, по-видимому, оправдан в основном для nc-Si/a-Si:H с промежуточной и малой долей кристаллической фазы. Наконец, к третьей группе можно отнести работы, в которых перенос носителей происходит, в зависимости от доли кристалличности, либо в аморфной фазе, либо в кристаллической. Когда X_c превышает некое критическое значение, носители могут перемещаться по нанокристаллам, минуя аморфные вкрапления (существует “перколяционный” путь). В противном случае, в переносе носителей заряда участвуют как кристаллическая, так и аморфная фазы.

Одной из первых работ, в которой была сделана попытка объяснить экспериментальные данные по температурным зависимостям проводимости нелегированного и легированного донорами nc-Si:H, была работа Ле-Комбера и др. [158]. Авторы указанной работы воспользовались моделью, которая широко используется для объяснения фотоэлектрических свойств поликристаллического кремния (см. например [159]). Согласно этой модели, на границах раздела нанокристаллов, из которых состоит материал, имеются состояния на которые захватываются носители, в результате чего возникают потенциальные барьеры (см. рис. 3.1). В случае проводимости по делокализованным состояниям, наличие на границах раздела потенциальных барьеров определяет характер переноса носителей заряда и приводит к активационной зависимости холловской подвижности (μ_H) с энергией активации, равной высоте барьера. Согласно [158] энергия активации холловской подвижности совпадает с энергией активации проводимости nc-Si:H только в случае, когда плотность поверхностных состояний на границах нанокристаллов n_t меньше, чем концентрация доноров N_d , т.е. $n_t < N_d d_{nc-si}$ (d_{nc-si} - характерный размер нанокристалла). В этом случае высота и толщина барьера изменяются в зависимости от соотношения между длиной Дебая L_D и d_{nc-si} . Для легированных образцов $L_D < d_{nc-si}$, а

для номинально нелегированных (с неконтролируемо вводимой концентрацией доноров $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$) L_D становится порядка d_{nc-si} и высота барьера уменьшается. В предельном случае, когда концентрация доноров N_d настолько мала, что выполняется неравенство $n_t > N_d d_{nc-si}$, потенциальные барьеры на границах колонн исчезают и, соответственно, не влияют на перенос носителей.

По мнению авторов работы [47] представляется маловероятным возможность использования “барьерной” модели, развитой для поликристаллического кремния в случае малых (порядка 10 нм) размеров нанокристаллов nc-Si:H. Поскольку концентрация таких нанокристаллов составляет примерно 10^{18} см^{-3} , то для формирования потенциальных барьеров на границах нанокристаллов необходима концентрация носителей заряда, больше 10^{18} см^{-3} . Поэтому, согласно [47], более вероятно образование барьеров на границах колонн нанокристаллов.

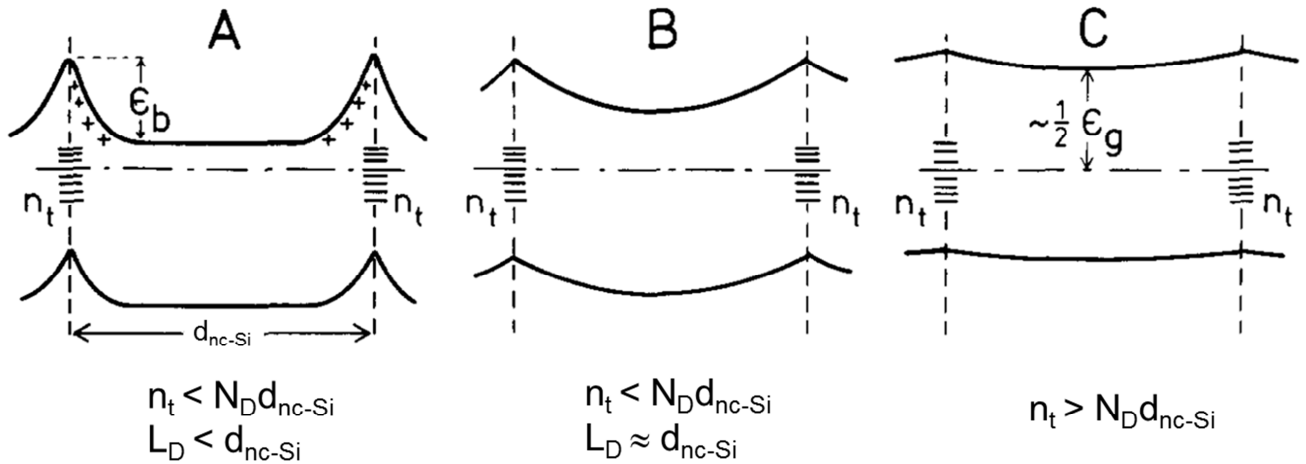


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма потенциальных барьеров на границах микрокристаллов $\mu\text{-Si:H}$. n_t – плотность поверхностных состояний на границах колонн микрокристаллов, N_d – концентрация доноров, d_{nc-si} – характерный размер нанокристалла [158].

На основе “барьерной” модели, авторы работы [160] попытались объяснить полученную экспериментально температурную зависимость холловской подвижности (μ_H) нанокристаллического кремния n-типа. Эта зависимость описывалась следующим выражением:

$$\mu_H = \mu_0 \exp(-E_H/kT), \quad (3.2)$$

где μ_0 – некоторый предэкспоненциальный множитель, E_H – энергия активации холловской подвижности, k – постоянная Больцмана. Вообще, подобная активационная зависимость холловской подвижности от температуры весьма характерна для nc-Si:H

[161,162]. Причем, величина холловской подвижности увеличивается с увеличением доли кристаллической фазы и размера нанокристаллов, зависит от условий получения nc-Si:H и принимает значения при комнатной температуре в интервале $0.05-2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [161,163,164]. Энергия активации холловской подвижности составляет обычно несколько сотых электронвольта. Авторы работ [160,162] предположили, что энергия активации зависимости $\mu_H(T)$ в nc-Si:H определяется величиной потенциальных барьеров, существующих на границах нанокристаллов. Для расчета величины потенциального барьера решалось нелинейное уравнение Пуассона в предположении, что на границах нанокристаллов имеется экспоненциальное распределение ловушек. Для получения хорошего согласия экспериментальных и теоретических данных при расчете учитывалась возможность носителей туннелировать через потенциальный барьер. При варьировании в расчетах значения концентрации легирующей примеси (N_d), было получено уменьшение энергии активации холловской подвижности с увеличением N_d , что согласуется с экспериментальными данными.

Какой процесс переноса носителей через потенциальный барьер, туннельный или термический, будет преобладать зависит, по мнению авторов [165,166], от величины доли кристаллической фазы X_c в nc-Si/a-Si:H. Если доля кристаллической фазы мала ($X_c < 80 \%$), то ширина и высота потенциального барьера велики и вероятность туннелирования мала. Поэтому для nc-Si/a-Si:H с малым X_c преобладает надбарьерный перенос носителей заряда. С увеличением X_c потенциальные барьеры становятся меньше, из-за уменьшения расстояния между нанокристаллами или колоннами, и туннелирование носителей сквозь барьер начинает преобладать. Подобное заключение авторы [165,166] сделали на основании того факта, что энергия активации подвижности, равно как и энергия активации проводимости, уменьшались с увеличением доли водорода в газовой смеси а, следовательно, и с увеличением X_c .

Как уже указывалось, в ряде работ [167-169] для интерпретации данных по проводимости пленок nc-Si:H учитывается тот факт, что нанокристаллический кремний представляет собой двухфазную систему и состоит из кристаллического и аморфного кремния. В этом случае предполагают формирование потенциальных барьеров на границах между a-Si:H и c-Si. Согласно указанным работам, эти потенциальные барьеры должны определять температурные зависимости проводимости пленок nc-Si:H. При этом возможны как активационный [167,168], так и туннельный [169]

механизмы преодоления носителями потенциального барьера. При легировании nc-Si:H , уровень Ферми смещается с разной “скоростью” относительно краев зон кристаллического и аморфного кремния. В результате этого изменяются высоты потенциальных барьеров для носителей в зоне проводимости или валентной зоне, что может приводить к изменению энергии активации темновой проводимости при легировании нанокристаллического кремния.

В работах [161,170,171] проводимость nc-Si/a-Si:H анализируется на основании представлений о “перколяционном” пути. Авторы [161,171] предположили, что nc-Si/a-Si:H состоит из кубиков аморфного и кристаллического кремния, которые хаотически распределены по всему образцу. Когда X_c меньше некоего критического значения $X_c^{cr} \approx 0.32$, перенос носителей осуществляется по кубикам из аморфного кремния. Однако, При $X_c \geq X_c^{cr}$ количество кубиков кристаллического кремния увеличивается настолько, что возникает перколяционный путь и носители могут двигаться через весь образец только по кубикам из c-Si . При этом, так как проводимость у c-Si больше чем у аморфного кремния, увеличивается проводимость nc-Si/a-Si:H . В области $X_c \geq X_c^{cr}$, по мнению авторов [161,171], длина перколяционного пути зависит от значения X_c . Чем ниже X_c тем больше длина “перколяционного” пути а, следовательно, тем меньше проводимость nc-Si/a-Si:H . Более того, поскольку величина потенциальных барьеров на границах кристалликов c-Si является случайной величиной, то при большей длине “перколяционного” пути носителям заряда приходится преодолевать большее число потенциальных барьеров с большой высотой. Это может приводить, согласно [161,171], к увеличению энергии активации холловской подвижности при уменьшении X_c .

В работе [170] рассматриваются два пути, по которым может происходить перенос носителей в nc-Si/a-Si:H . Один – по перколяционному пути по колоннам из нанокристаллов c-Si . Второй – прыжковый механизм по дефектам типа оборванных связей, расположенных на границах колонн, когда концентрация оборванных связей увеличивается настолько, что подобный механизм переноса становится возможным. В качестве иллюстрации на рис. 3.2 представлена структура nc-Si/a-Si:H , состоящая из колонн нанокристаллов (К) и аморфной или другой неупорядоченной фазы (А), на которой показаны рассматриваемые пути переноса носителей заряда: по перколяционному пути (1) и за счет прыжков по состояниям дефектов (2), находящимся в аморфной или другой неупорядоченной фазе.

Авторы работ [103,107] обнаружили, что, начиная уже с температур $T \sim 20$ К, проводимость исследованных ими сильно легированных образцов nc-Si:H n-типа с увеличением температуры не описывается простым активационным законом. Такую неэкспоненциальную зависимость, по мнению авторов указанных работ, можно объяснить в терминах перколяционной модели, если предположить, что перенос носителей происходит в кристаллической фазе через потенциальные барьеры, расположенные на границах колонн. При этом с понижением температуры уменьшается количество носителей заряда, возбужденных в зону проводимости, а также, из-за уменьшения характерной энергии носителей заряда, увеличивается длина перколяционного пути. Это приводит к уменьшению проводимости с понижением температуры, а также может вызвать отклонение проводимости от экспоненциального закона.

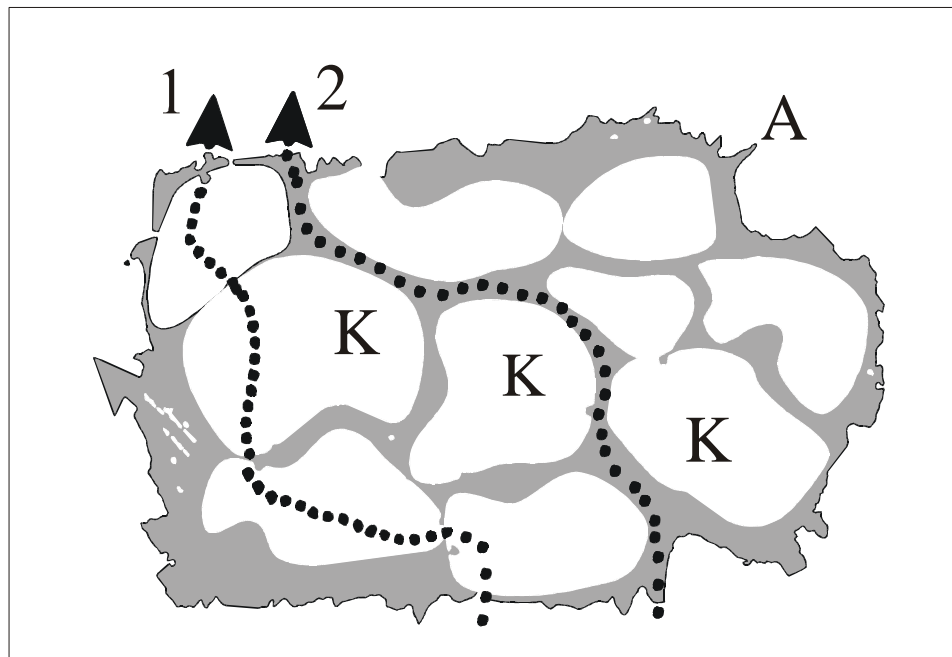


Рис. 3.2. Схема переноса носителей заряда в nc-Si/a-Si:H. 1 – перенос носителей заряда по перколяционному пути, состоящему из колонн (К) нанокристаллов; 2 - прыжковый механизм переноса по дефектам, находящимся в аморфной или другой неупорядоченной фазе (А) [170].

Одной из особенностей нанокристаллического кремния является зависимость предэкспоненциального множителя от энергии активации проводимости. Данная зависимость описывается двумя экспонентами. Для $E_a > 0.2$ эВ, зависимость σ_0 следует как и для a-Si:H закону Мейера-Нельделя, т.е.

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(E_a/kT_0), \quad (3.3)$$

где σ_{oo} и T_o – некоторые постоянные (параметры Мейера-Нельделя). Для $E_a < 0.2$ эВ, наблюдается обратная зависимость Мейера-Нельделя, т.е. σ_o уменьшается с увеличением E_a (в формуле (3.3) в экспоненте стоит знак “минус”). В настоящее время отсутствует однозначное объяснение обратной зависимости Мейера-Нельделя, наблюдаемой в nc-Si:H. Авторы работы [152] полагают, что обратный закон Мейера-Нельделя в nc-Si:H связан с тем, что при $E_a < 0.2$ эВ, носители туннелируют сквозь барьеры между нанокристаллами через хвосты плотности состояний аморфной фазы, в то время как при $E_a > 0.2$ эВ, происходит активационный перенос носителей через потенциальные барьеры. Заметим, что в работе [155] было получено, что закон Мейера-Нельделя в nc-Si:H строго вообще не выполняется, то есть наблюдается небольшое отклонение от указанной выше экспоненциальной зависимости для σ_o . Авторы данной работы предположили, что такое отклонение от активационного закона может объясняться тем, что параметр Мейера-Нельделя σ_{oo} сам зависит от температуры из-за статистического сдвига уровня Ферми.

Считается, что в области низких температур в nc-Si/a-Si:H как правило преобладает прыжковый механизм переноса носителей заряда. В работах [171,172] обнаружено, что темновая проводимость nc-Si/a-Si:H при температурах ниже комнатной описывается законом

$$\sigma_d \sim \exp(-(T/T_o)^{1/2}), \quad (3.4)$$

где $T_o \approx 2.6 \cdot 10^4$ К. В работе [120] такая же зависимость σ_d от температуры наблюдалась для $T < 220$ К и только для образцов с долей кристаллической фазы, приближающейся к 100 %. Для образцов с меньшей долей кристаллической фазы темновая проводимость имела активационный характер во всей области, исследованных в работе [120] температур (от 200 до 500 К).

Для объяснения наблюдаемой зависимости (3.4) авторы [112,172] рассматривают сразу несколько возможных механизмов проводимости. Во-первых, подобная зависимость может получиться в случае переноса носителей по делокализованным состояниям, если их подвижность не зависит от температуры, а энергия активации проводимости, которая в этом случае для материала n-типа равна $E_a = E_c - E_f$ (E_c – дно зоны проводимости, E_f – уровень Ферми) должна изменяться с температурой по закону: $E_a \sim (kT)^{1/2}$. Во-вторых, такая зависимость характерна для гранулированных металлов и в случае прыжкового механизма переноса по локализованным состояниям на уровне

Ферми. Поэтому авторы [112,172] предполагают, что механизмы проводимости в $nc\text{-Si/a-Si:H}$ либо такие же как в гранулированных металлах, либо проводимость $nc\text{-Si/a-Si:H}$ осуществляется за счет прыжков носителей по состояниям на уровне Ферми. В первом случае предполагается прыжковый механизм, как и в гранулированных металлах, и температурная зависимость проводимости определяется зависящей от температуры подвижностью. Во втором случае от температуры зависят как подвижность, так и концентрация носителей заряда. Прыжковый механизм переноса носителей заряда по состояниям вблизи уровня Ферми в $nc\text{-Si/a-Si:H}$ при низких температурах предполагается также и в работе [173].

Отсутствие активационной зависимости проводимости пленок $nc\text{-Si:H}$ при низких температурах ($T=80\text{-}300\text{ K}$) авторы работы [155] по-разному объясняют в случае тонких и толстых пленок. В случае тонких пленок отсутствие активационной зависимости проводимости связывается со статистическим сдвигом уровня Ферми, а в случае толстых пленок – с туннелированием носителей между нанокристаллами.

Согласно работам [103,107], в области температур $T < 20\text{ K}$ в сильно легированных образцах $nc\text{-Si:H}$ n -типа наблюдалась активационная зависимость проводимости (с энергией активации $\sim 3\text{ мэВ}$). Подобная активационная зависимость $\sigma_d(T)$ может объясняться прыжковым переносом электронов с участием фононов между локализованными состояниями в запрещенной зоне, также как это происходит и в $c\text{-Si}$. Однако, в отличие от кристаллического кремния где прыжковый перенос электронов происходит между донорными состояниями, в $nc\text{-Si:H}$ прыжки электронов, по мнению авторов [103,107], скорее всего происходят по состояниям хвоста зоны проводимости.

Как видно в литературе довольно много данных, посвященных анализу механизмов проводимости в пленках $nc\text{-Si/a-Si:H}$. Однако многие результаты, взятые из разных источников, не согласуются между собой, а зачастую и противоречат друг другу. По-видимому, во многом это связано с отсутствием систематических исследований, проведенных одной группой авторов на образцах с различной долей кристаллической фазы, различным уровнем легирования, и полученных различными методами. Такого рода исследования проведены а представляемой диссертационной работе.

Температурные зависимости темновой проводимости (σ_d) образцов $nc\text{-Si:H}$ (таблица 1.1) представлены на рисунке 3.3. На рисунке 3.3 (а) представлены

температурные зависимости σ_d для образцов с проводимостью р-типа, а на рисунке 3.3 (b) – с проводимостью n-типа.

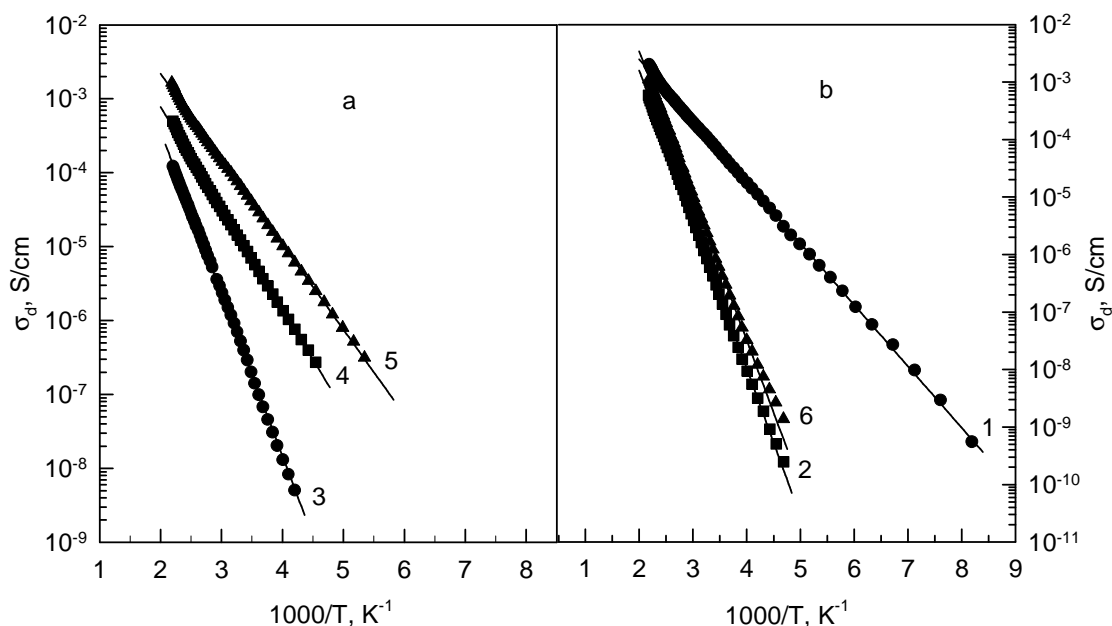


Рис. 3.3. Температурные зависимости темновой проводимости (σ_d) пленок nc-Si:H с проводимостью р-типа (a) и с проводимостью n-типа (b). Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

Как видно из рисунка в области исследованных температур (130-450 К) все полученные зависимости $\sigma_d(T)$ имеют активационный характер. Значения энергий активации E_a представлены в таблице 3.1. Активационный характер температурных зависимостей проводимости с постоянными значениями энергии активации для каждого образца, по-видимому, указывает на то, что в данных пленках nc-Si:H перенос носителей заряда во всей области исследованных температур происходит по делокализованным состояниям. Более того, поскольку в исследованных пленках nc-Si:H велика доля кристаллической фазы, можно предположить, что перенос носителей происходит по колоннам из нанокристаллов c-Si, минуя аморфную фазу, то есть существует перколяционный путь, состоящий из колонн нанокристаллов. В этом случае температурная зависимость проводимости nc-Si:H может определяться температурными зависимостями подвижности носителей заряда ($\mu(T)$) и концентрации дырок в валентной зоне ($p(T)$) в случае проводимости р-типа, или концентрации электронов в зоне проводимости ($n(T)$) в случае n-типа проводимости. Заметим, что для образцов № 2 и № 6, у которых энергия активации проводимости примерно 0.5 эВ возможна биполярная

проводимость. Однако, как отмечалось, поскольку подвижность электронов в nc-Si:H выше чем дырок, то и для этих образцов монополярная проводимость, определяемая электронами, более вероятна.

Таблица 3.1. Значения энергий активации E_a образцов nc-Si:H.

№ образца из таблицы 1.1	1	2	3	4	5	6
E_a , эВ	0.21	0.51	0.44	0.27	0.23	0.5

Рассмотрим, чем может определяться энергия активации темновой проводимости nc-Si:H. Для определенности будем говорить о проводимости n-типа. В случае проводимости, определяемой дырками можно записать аналогичные, полученным ниже, формулы. Температурная зависимость подвижности ($\mu(T)$) может иметь активационный характер (см. формулу (3.2)), из-за наличия потенциальных барьеров для электронов на границах соприкасающихся колонн, т.е.

$$\mu(T) \sim \exp\left(-\frac{E_b}{kT}\right),$$

где E_b – высота потенциального барьера. Концентрация электронов ($n(T)$) в зоне проводимости определяется положением уровня Ферми E_f относительно края зоны проводимости E_c (в случае дырочной проводимости концентрация дырок определяется положением E_f относительно края валентной зоны E_v), а именно

$$n(T) \sim \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right).$$

Таким образом, для температурной зависимости проводимости можно получить выражение

$$\sigma_d(T) = e\mu(T)n(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_c - E_f + E_b}{kT}\right), \quad (3.5)$$

где σ_0 – независящий от температуры параметр.

Величина $E_c - E_f$ может зависеть от температуры. Поскольку, температурная зависимость проводимости в исследованной области температур имеет активационный характер, то можно предположить, что в данной температурной области, зависимость $E_c - E_f$ описывается линейным законом, то есть

$$E_c - E_f = (E_c - E_f)_0 - \delta T, \quad (3.6)$$

где δ - независящий от температуры параметр, а $(E_c - E_f)_0$ – значение $E_c - E_f$, получаемое при экстраполяции зависимости (3.6) к $T=0$ Можно предположить, что в nc-Si:H, как и в случае a-Si:H [174], из-за статистического сдвига уровня Ферми, величина $(E_c - E_f)_0$ не будет равна энергетической разности $E_c - E_f$ при $T=0$ К. То есть формула (3.6), по-видимому, не применима в области низких температур (вблизи $T=0$ К). Подставляя (3.6) в (3.5), получим

$$\sigma_a(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{\delta}{k}\right) \exp\left(-\frac{(E_c - E_f)_0 + E_b}{kT}\right).$$

Таким образом, из эксперимента мы получаем энергию активации

$$E_a = (E_c - E_f)_0 + E_b. \quad (3.7)$$

Очевидно, что в случае пленок p-типа энергия активации

$$E_a = (E_f - E_v)_0 + E_b. \quad (3.8)$$

Температурная зависимость проводимости позволяет также получить зависимость положения уровня Ферми $(E_c - E_f)$ от температуры. Значение $E_c - E_f$ можно получить из формулы (3.5), если пренебречь величиной E_b , которая, согласно [158], существенно меньше, чем $E_c - E_f$ ($E_b \approx 0.05 - 0.08$ эВ). Однако, остается открытым вопрос о том, какое значение брать в качестве σ_0 . В случае a-Si:H под параметром σ_0 понимают минимальную металлическую проводимость, значение которой полагают равным $\sigma_0 = 150 - 200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [149,175]. В связи с тем, что nc-Si:H как и a-Si:H является неупорядоченным материалом, в своих расчетах мы использовали значение $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

На рис. 3.4 представлены температурные зависимости $E_f - E_v$ (а) и $E_c - E_f$ (б) для всех исследованных пленок nc-Si:H, рассчитанные по формуле (3.6) без учета высоты потенциального барьера E_b . Как видно из рисунка 3.4, уровень Ферми для образцов № 1, 3, 4, 5 (из таблицы 1.1) одинаково смещается с увеличением температуры и стремится приблизительно к центру запрещенной зоны. В случае a-Si:H, при температурах, меньших температуры “замерзания” структуры, то есть когда плотность состояний в щели подвижности не изменяется, зависимости $E_c - E_f$ и $E_f - E_v$ определяются статистическим сдвигом уровня Ферми [176]. При этом уровень Ферми смещается к минимуму плотности состояний с ростом температуры. Если предположить, что зависимость положения уровня Ферми от температуры в nc-Si:H определяется

аналогично случаю a-Si:H, то и для nc-Si:H уровень Ферми смещается в область с наименьшей плотностью состояний. Из рисунка 3.4 следует, что для образцов № 1, 3, 4, 5 (из таблицы 1.1) уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны. Следовательно, минимум плотности состояний для этих образцов может находиться приблизительно в середине запрещенной зоны nc-Si:H. В случае образцов № 2 и № 6 (из таблицы 1.1) уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны и практически не изменяет своего положения при изменении температуры. Это указывает на то, что и для этих образцов минимум плотности состояний находится приблизительно в середине запрещенной зоны. В связи со всем сказанным выше можно заключить, что если зависимость положения уровня Ферми от температуры в nc-Si:H действительно определяется распределением плотности состояний в запрещенной зоне, то в nc-Si:H имеется минимум плотности состояний, который находится примерно в середине запрещенной зоны nc-Si:H на расстоянии 0.4-0.7 эВ от потолка валентной зоны.

Как уже отмечалось, в работах [103,104] на основании анализа данных по ЭПР говорится о том, что в запрещенной зоне nc-Si:H имеется распределение оборванных связей с постоянной плотностью состояний, расположенных на границах колонн микрокристаллов. На это указывают и наши измерения спектральных зависимостей коэффициента поглощения nc-Si:H с различным положением уровня Ферми (см. пункт 2.3). Однако, наши измерения зависимостей $E_c - E_f$ и $E_f - E_v$ от температуры указывают на существование в nc-Si:H минимума плотности состояний.

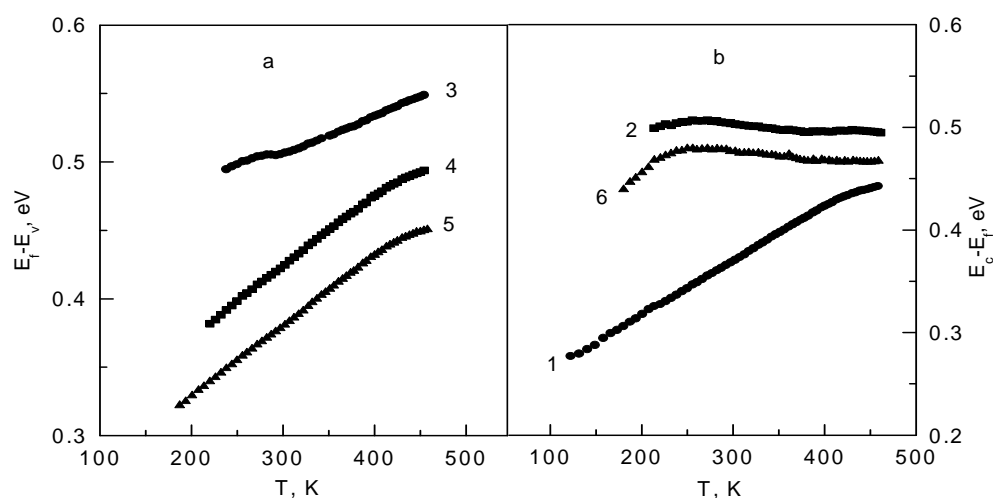


Рис. 3.4. Зависимости положения уровня Ферми E_f относительно валентной зоны E_v для nc-Si:H p-типа (a) и зоны проводимости E_c для nc-Si:H n-типа (b) от температуры. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

По нашему мнению, смещение уровня Ферми с температурой происходит в основном внутри колонн нанокристаллов, а не на их поверхности, поскольку концентрация дефектов на поверхности колонн весьма высока. Поэтому, минимум плотности состояний, о котором свидетельствуют зависимости положения уровня Ферми от температуры, по-видимому, находится внутри колонн нанокристаллов, в то время как поглощение в “дефектной” области nc-Si:H определяется состояниями на границах колонн нанокристаллов. Более того, как уже отмечалось, в связи с тем, что доля кристаллической фазы в исследованных пленках nc-Si:H велика, перенос носителей может осуществляться по колоннам нанокристаллов. Поэтому оборванные связи на границах колонн с аморфной фазой или порами не оказывают существенного влияния на наблюдаемые смещения уровня Ферми при изменении температуры.

Таким образом, зависимость положения уровня Ферми от температуры и сама темновая проводимость, по-видимому, определяются плотностью электронных состояний внутри колонн нанокристаллов, а не на их границах. Можно предположить, что внутри запрещенной зоны колонны из нанокристаллов имеются хвосты плотности состояний, обусловленные своим происхождением напряженным и растянутым связям Si, которых много на границах нанокристаллов. Также в середине запрещенной зоны колонны может присутствовать небольшая плотность состояний, соответствующих оборванным связям, которые возникают на границах нанокристаллов друг с другом.

Рассмотрим зависимость величины проводимости исследованных пленок nc-Si:H от положения уровня Ферми в запрещенной зоне. Как уже отмечалось нелегированный nc-Si:H, полученный методом PECVD, обладает проводимостью n-типа, что связано с неконтролируемым введением кислорода в пленки в процессе их получения. Атомы кислорода выступают в качестве доноров и смещают уровень Ферми к зоне проводимости. Легирование таких пленок бором приводит к смещению уровня Ферми к валентной зоне и при больших концентрациях бора ($>10^{17}$ см⁻³) изменяет тип проводимости nc-Si:H. На рис. 3.5 показано как зависит проводимость (при комнатной температуре) пленок nc-Si:H, полученных методом PECVD (1) и методом ECRCVD (1') от положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости ($E_c - E_f$).

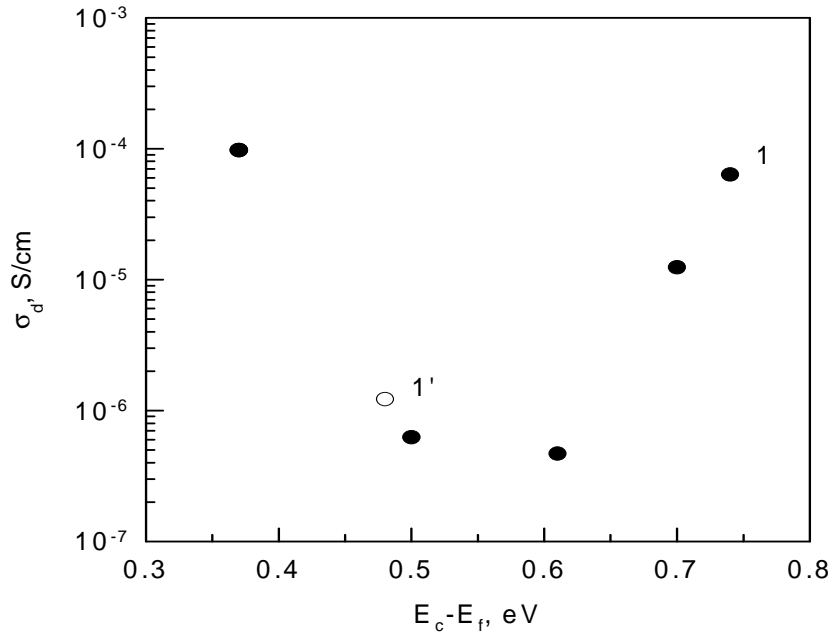


Рис. 3.5. Зависимость проводимости при комнатной температуре пленок nc-Si:H, полученных методом PECVD с различным уровнем легирования бором (1) и ECRCVD (1') от положения уровня Ферми (E_f) относительно края зоны проводимости (E_c).

В отличие от нелегированных пленок nc-Si:H, полученных методом PECVD, нелегированные пленки nc-Si:H, полученные ECRCVD методом, не обладают столь ярко выраженной проводимостью n-типа. Как показали измерения, уровень Ферми у этих пленок находится примерно в середине запрещенной зоны. Это может быть связано с тем, что в случае метода ECRCVD не происходит неконтролируемого введения кислорода в пленку в процессе ее получения. Как видно из рис. (3.3 и 3.5) темновая проводимость и ее температурная зависимость для пленок nc-Si:H, полученных разными методами (PECVD и ECRCVD), но с примерно одинаковыми положениями уровня Ферми практически не различаются.

На рис. 3.6 показаны температурные зависимости темновой проводимости (σ_d) пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, при различных значениях R (образцы из таблицы 1.2). Как видно из рисунка, температурные зависимости σ_d исследованных пленок в области высоких температур имеют активационный характер. С ростом степени разбавления R , а, следовательно, и с ростом доли кристаллической фазы в пленках, проводимость пленок возрастает, а значение энергии активации уменьшается. Можно предположить, что рост проводимости с увеличением R связан с вкладом в проводимость процесса переноса носителей заряда по кремниевым нанокристаллам.

При низких температурах наблюдается некоторое отклонение температурных зависимостей от активационного закона. Это может быть связано с переносом носителей заряда за счет прыжков по локализованным состояниям, как это уже и отмечалось в работах [171,172].

Зависимость проводимости, измеренной при комнатной температуре, от R для пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, показана на рисунке 3.7.

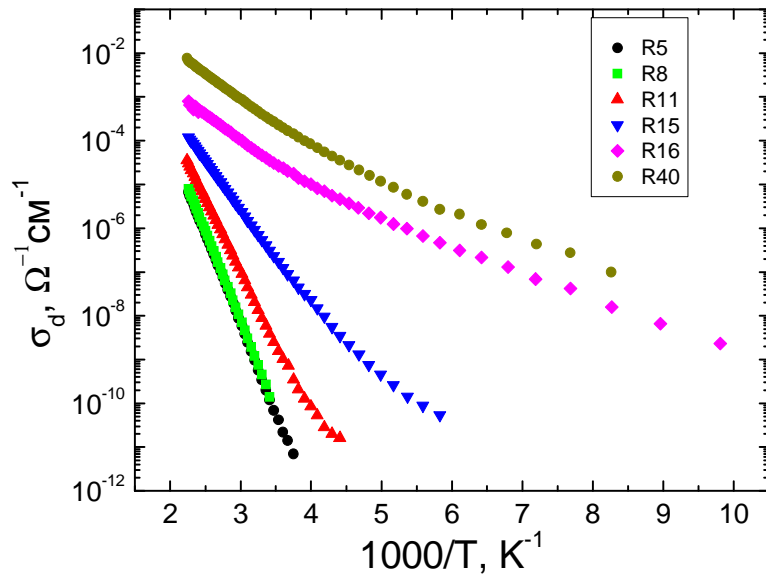


Рис. 3.6. Температурные зависимости темновой проводимости nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, при различных значениях R (образцы из таблицы 1.2).

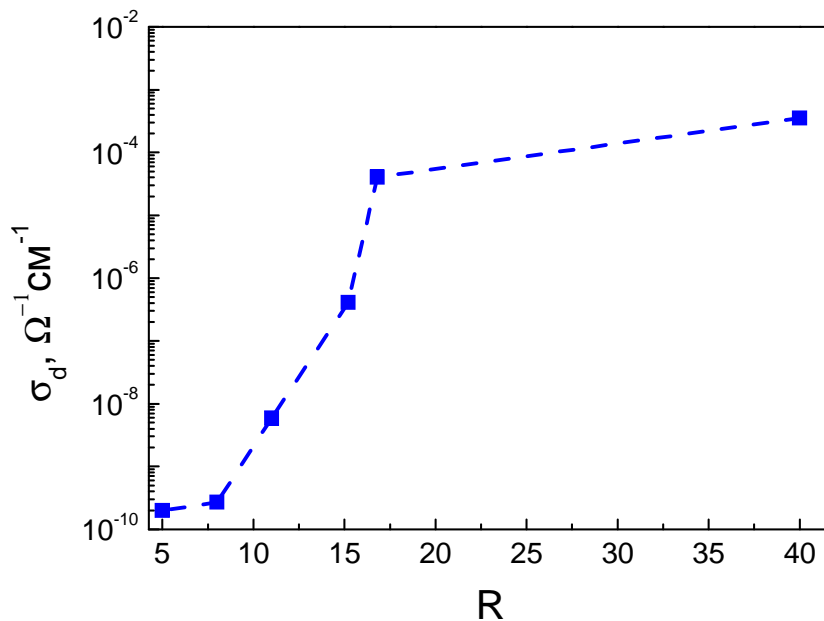


Рис. 3.7. Зависимости от степени разбавления R темновой проводимости σ_d , измеренной при комнатной температуре, пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD.

Максимальное увеличение темновой проводимости наблюдается при увеличении R от 11 до 16, что соответствует, согласно результатам оценки доли кристаллической фазы (рис. 1.7), области изменения структуры пленок от аморфной к нанокристаллической. Следует отметить, что, как видно из рисунка 3.7, введение нанокристаллов кремния в аморфную матрицу заметно (на несколько порядков) изменяет величину темновой проводимости.

3.2. Проводимость пленок a-Si:H, подвергнутых лазерной кристаллизации

Структурные изменения в пленках a-Si:H, вызванные лазерным облучением, ведут к изменению их электрических и фотоэлектрических свойств. Однако литературных данных по исследованию указанных свойств не так много, как по исследованию модификации структурных свойств.

Было обнаружено, что темновая проводимость пленок a-Si:H, кристаллизованных наносекундными лазерными импульсами, возрастает с увеличением плотности энергии лазерных импульсов, использованных для облучения, более чем на 5 порядков величины (рис. 3.8) [12, 177, 178].

В случае легированных фосфором пленок a-Si:H наблюдается ярко выраженный порог по плотности энергии лазерных импульсов, при котором проводимость пленок резко возрастает. Как видно из рисунка 3.8, при уменьшении степени легирования пленок a-Si:H фосфором от 10^{-2} до 10^{-4} молярной доли фосфора данный порог увеличивается с 85 до 135 мДж/см². При облучении пленок a-Si:H с плотностями энергии более 0,5 Дж/см² (порог абляции для c-Si) сопротивление пленок резко увеличивается, что вызвано процессом абляции пленок [178].

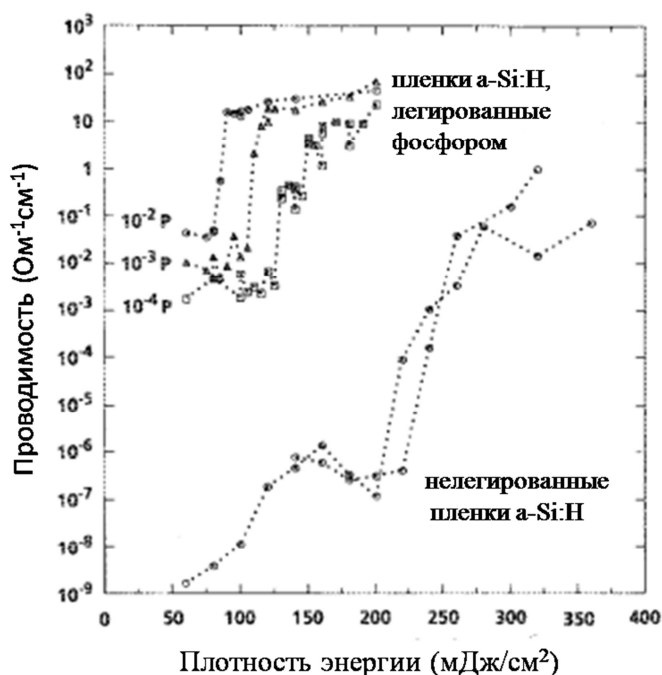


Рис. 3.8. Зависимость темновой проводимости облученных пленок a-Si:H, как нелегированных, так и легированных фосфором (с молярной долей фосфора 10^{-2} , 10^{-3} и 10^{-4}) от плотности энергии лазерных импульсов [178].

В работе [179] рассмотрено влияние плотности энергии и числа лазерных импульсов на темновую проводимость. На рисунке 3.9 представлена зависимость темновой проводимости при комнатной температуре пленок a-Si:H, облученных наносекундными лазерными импульсами, от плотности энергии лазерных импульсов и от числа импульсов со средней плотностью энергии 80 мДж/см^2 , 110 мДж/см^2 и 130 мДж/см^2 . Из рисунка видно, что темновая проводимость пленок a-Si:H, облученных единичными импульсами с плотностью энергии более 90 мДж/см^2 , возрастает более чем на 5 порядков величины по сравнению с проводимостью исходной пленки a-Si:H. При облучении пленок a-Si:H лазерным импульсом с плотностью энергии 80 мДж/см^2 проводимость возрастает до $\approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и практически не изменяется при увеличении числа импульсов.

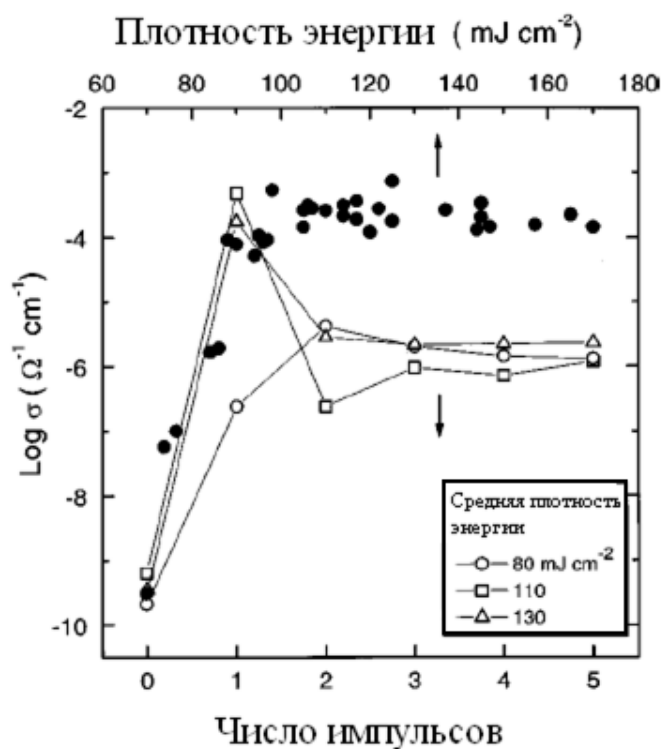


Рис. 3.9. Зависимость темновой проводимости при комнатной температуре пленок a-Si:H, облученных наносекундными лазерными импульсами, от плотности энергии лазерных импульсов (верхняя шкала, черные круги) и от числа импульсов (нижняя шкала) со средней плотностью энергии 80 мДж/см^2 (круги), 110 мДж/см^2 (квадраты) и 130 мДж/см^2 (треугольники) [179].

При использовании для облучения пленок одиночных импульсов с плотностью энергии $\geq 110 \text{ мДж/см}^2$ проводимость пленок возрастает до приблизительно $10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Однако проводимость таких пленок падает до $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при увеличении числа импульсов. Авторы работы [179] предлагают следующую модель для объяснения представленных на рис. 3.9 данных. При облучении пленки a-Si:H одиночным лазерным импульсом в ней создается дополнительное число дефектов, причем структура пленки остается аморфной. Увеличение числа дефектов открывает новый (прыжковый) путь переноса носителей и проводимость возрастает. Увеличение числа импульсов при облучении пленок a-Si:H приводит к их кристаллизации. При этом значения проводимости опускаются до $10^{-6} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, типичного для nc-Si:H, содержащего большую объемную долю нанокристаллов в своей структуре. На наш взгляд, такое объяснение нельзя считать удовлетворительным, так как по данным [149] в аморфном кремнии проводимость по локализованным состояниям при комнатной температуре по абсолютной величине не превышает проводимость по делокализованным состояниям (проводимость по зоне).

Подвижность носителей заряда в пленках a-Si:H, облученных наносекундными лазерными импульсами, была исследована в работе [180]. На рисунке 3.10 представлена зависимость подвижности электронов и дырок в облученных пленках a-Si:H от плотности энергии лазерных импульсов. Как видно из рисунка, представленные зависимости для подвижностей электронов и дырок имеют схожий характер. Для двух наиболее толстых образцов (толщиной 80 и 145 нм) можно выделить три режима (на рисунке обозначены римскими цифрами I, II, III).

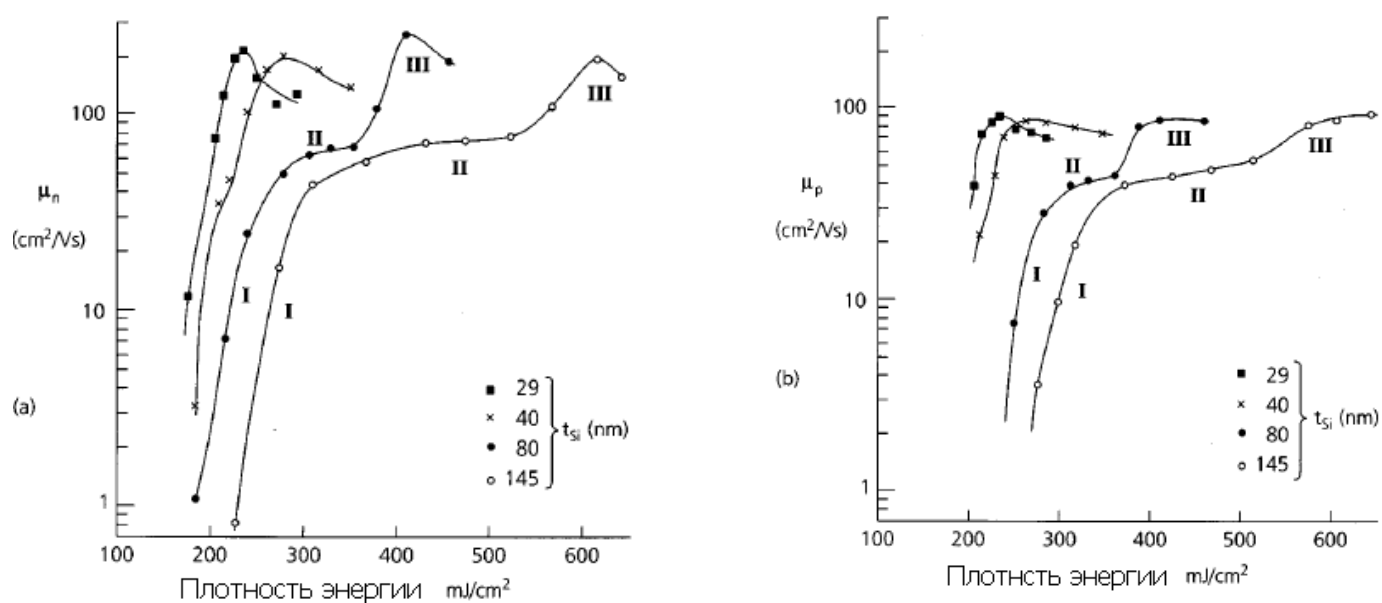


Рис. 3.10. Зависимость подвижности электронов (a) и дырок (b) в облученных пленках a-Si:H от плотности энергии лазерных импульсов. Зависимости представлены для четырех толщин пленок: 29 нм (квадраты), 40 нм (кресты), 80 нм (полные круги) и 145 нм (открытые круги) [180].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии авторы [180] установили, что режим I (рис. 3.10) соответствует кристаллизации пленок. Причем в пленке образуются нанокристаллы размером менее 50 нм. Из рис. 3.10 следует, что режим I не зависит от толщины исходной пленки. Режим II соответствует режиму насыщения. В этом случае, по-видимому, доля кристаллической фазы в пленке не изменяется, а происходит незначительный рост поперечных размеров нанокристаллов. В случае режима III происходит резкий рост размеров нанокристаллов. Было установлено, что средний размер нанокристаллов равен приблизительно 300 нм, что больше толщины исследованных пленок.

Температурные зависимости темновой проводимости пленок a-Si:H, осажденных при разных температурах и облученных лазерными импульсами с плотностью энергии 12 Дж/см², обсуждались в работе [181]. Было показано, что при высоких температурах проводимость носит активационный характер, который изменяется при понижении температуры. Такое изменение предполагает наличие более чем одного механизма проводимости в пленках. Экспоненциальная часть зависимости, по мнению авторов [181], соответствует проводимости по делокализованным состояниям. По этой части можно рассчитать энергию активации E_a : энергия активации уменьшается с увеличением температуры осаждения пленок, что может быть связано с уменьшением содержания водорода в пленках, а значит, ширины щели подвижности a-Si:H. При низких температурах, по мнению авторов [181], имеет место прыжковый механизм переноса носителей заряда.

В работе [181] также была определена длина диффузии носителей заряда в пленках a-Si:H, подвергнутых ФЛО. Было получено, что L_D увеличивается с ростом температуры осаждения пленок. Максимальное значение 5.82 мкм для кристаллизованной пленки, осажденной при 350 °С, более чем на порядок превышает аналогичный показатель для пленок, осажденных при температуре 150 °С (0.48 мкм). Данный эффект может быть связан с различной концентрацией водорода в исходных пленках. Было также установлено, что объемная доля нанокристаллов в пленках a-Si:H, облученных лазерными импульсами, уменьшается с ростом температуры осаждения исходных пленок a-Si:H. Однако при этом увеличивается темновая проводимость и длина диффузии носителей заряда.

Стоит отметить, что высокое значение темновой проводимости и подвижности носителей заряда, является одним из наиболее важных параметров для тонкопленочных транзисторов [182]. Причем проводимость можно увеличить и за счет легирования пленок при их лазерной кристаллизации. В контексте применения лазерной кристаллизации a-Si:H для фотовольтаики нужно учитывать тот факт, что a-Si:H приборного качества должен обладать темновой проводимостью менее 10^{-10} См/см и фотопроводимостью более 10^{-6} См/см [183]. То есть темновая проводимость должна быть как можно ниже, а фотопроводимость – как можно выше. Это может быть достигнуто за счет либо пассивации водородом оборванных связей, образующихся на

границах нанокристаллов после облучения пленок a-Si:H, либо подбора таких условий облучения пленок a-Si:H, при которых эффузия водорода была бы минимальной.

Возможность создания солнечных элементов на основе нанокристаллического кремния, полученного с помощью наносекундной лазерной кристаллизации a-Si:H, исследовалась в работе [184]. Структуры, представляющие собой пленки аморфного карбида кремния p-типа и нелегированного a-Si:H, осаждались методом PECVD на оксид индия-олова (ИТО) и облучались эксимерным лазером с длиной волны излучения 248 нм и длительностью импульсов 25 нс. По спектрам рамановского рассеяния света была рассчитана доля кристаллической фазы в образцах. Установлено, что с увеличением плотности энергии в лазерном импульсе растет доля кристаллической фазы. При этом отмечается, что формирование нанокристаллов Si начинается уже при малой плотности энергии 40 мДж/см². В этом случае объемная доля нанокристаллов в образце составляет 4%. Наибольшая доля нанокристаллов достигается в образце, облученном с максимальной плотностью энергии импульса 160 мДж/см², и составляет 37%.

Эффективность преобразования световой энергии в электрическую у структуры, облученной с плотностью энергии импульсов 40 мДж/см², почти вдвое меньше эффективности исходной структуры (не облученной) [184]. Главной причиной уменьшения эффективности преобразования энергии является уменьшение фактора заполнения. Причем дальнейшее увеличение плотности энергии лазерных импульсов только уменьшает фактор заполнения, а, соответственно, и эффективность солнечных панелей. Напряжение холостого хода структур на основе a-Si:H зависит от ряда факторов. Один из этих факторов – концентрация состояний дефектов в собственном поглощающем слое [185]. Другой, более значительный фактор – гетерогенность перехода между p-слоем и собственным слоем полупроводника [186, 187], и как следствие величина барьера Шоттки на границе p-тип/собственный полупроводник. При наибольших плотностях энергии облучения напряжение холостого хода минимальное. Это подтверждает предположение о том, что напряжение холостого хода определяется эффектами на границе p-тип/собственный полупроводник, величина которых уменьшается вследствие лазерной кристаллизации. Предполагается, что из-за нагрева при облучении уменьшается гетерогенность на границе слоев, что и приводит к уменьшению напряжения холостого хода [188]. Ток короткого замыкания также

уменьшается. Резкое уменьшение этого показателя объясняется тремя явлениями – увеличением рекомбинации на границе образующихся нанокристаллов, увеличением поверхностной рекомбинации, появлением потенциального барьера на границе нанокристаллов в толще пленок [189, 190]. Таким образом, было показано, что наносекундная лазерная кристаллизация a-Si:H снижает эффективность солнечных элементов на его основе, вследствие тепловых воздействий, а также возможного неравномерного распределения нанокристаллов по толщине обрабатываемого слоя.

Как уже отмечалось, в последние годы появились работы, в которых для фотоиндуцированных структурных изменений в аморфном кремнии используется мощное лазерное излучение с длительностью импульсов в фемтосекундном диапазоне. Однако данные исследований, посвященных электрическим свойствам пленок a-Si:H, модифицированных ФЛО, в литературе отсутствуют. Поэтому в данной работе было проведено детальное исследование электрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H.

Для проведения электрических и фотоэлектрических (о них речь пойдет чуть ниже) измерений на поверхность пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО, были нанесены контакты из алюминия так, чтобы направление сканирования лазерным пучком было параллельно контактами. На рис. 3.11 изображено положение контактов относительно направления сканирования в образцах. Расстояние между контактами и длина контактов составляли 0.5 мм и 4 мм соответственно.



Рис 3.11. Направление сканирования лазерным пучком для исследованных образцов a-Si:H, подвергнутых ФЛО.

Температурные зависимости темновой проводимости пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО с различными плотностями энергии, показаны на рисунке 3.12. Как видно из рисунка, все представленные зависимости в области температур $T = 333 - 460$ К ($1000/T = 2.2 - 3.0$ К⁻¹) имеют активационный характер. Отметим, что отсутствие единой

активационной зависимости проводимости во всей области исследованных температур для образцов 3 и 4 может быть связано со сменой механизма проводимости для этих образцов с проводимости по делокализованным состояниям на проводимость по хвостам плотности состояний при понижении температуры.

Представленные на рисунке 3.12 зависимости можно разделить на две группы по значению проводимости (кривые 1, 2, 3 с низким значением σ_d и кривые 4, 5, 6 с высокой σ_d). Для лучшего понимания природы различий между этими группами дополнительно было изготовлено два образца. Облучение данных образцов производилось приблизительно при тех же условиях что и другие, но при этом шаг сканирования составлял 25 мкм, а диаметр лазерного пучка остался прежним – 15 мкм, то есть облучение производилось без перекрытия лазерных импульсов. Направление сканирования лазерного луча при этом было либо параллельно (образец А), либо перпендикулярно (образец В) контактам (рис. 3.13) Так как плотность энергии лазерных импульсов для двух данных образцов была одинаковая, доля кристаллической фазы в них тоже практически одинаковая. Когда используется конфигурация лазерного облучения параллельная контактам, носителям заряда, чтобы достичь контакта и тем самым дать вклад в проводимость, необходимо пройти через набор аморфных и кристаллизованных частей пленки. Эквивалентную схему данной конфигурации можно представить в виде набора последовательно соединенных сопротивлений: сопротивлений аморфного кремния и сопротивлений нанокристаллического кремния. В данном случае проводимость в основном будет определяться бóльшим сопротивлением, т.е. сопротивлением аморфной части пленки. Напротив, при сканировании лазером по направлению перпендикулярному контактам, эквивалентную схему образца можно представить в виде набора параллельно соединенных сопротивлений. Общее сопротивление теперь будет определяться областью меньшего сопротивления, т.е. перенос носителей заряда будет осуществляться по кристаллизованной части пленки.

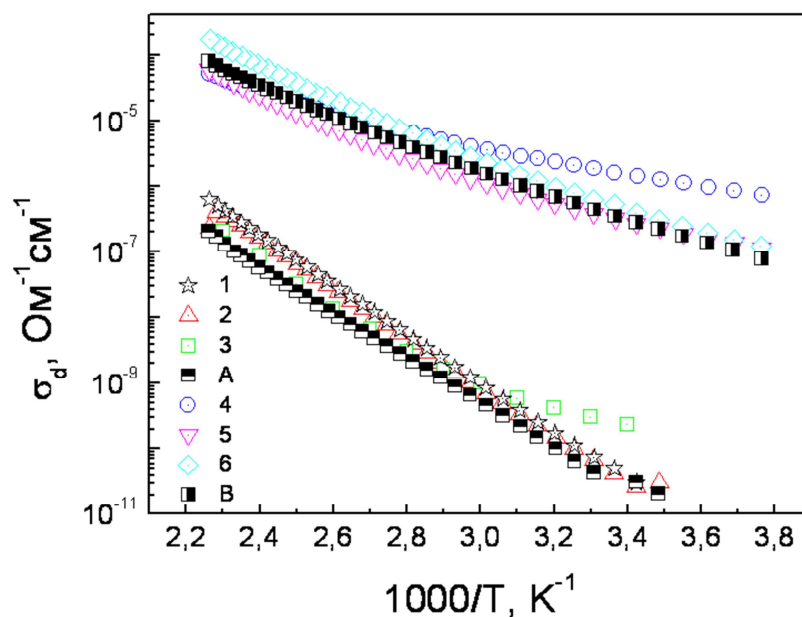


Рис. 3.12. Температурная зависимость темновой проводимости пленок a-Si:H, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением. Указанные номера соответствуют образцам, облученным с различной плотностью энергии: 0 мДж/см² (1), 40 мДж/см² (2), 65 мДж/см² (3), 90 мДж/см² (4), 110 мДж/см² (5), 135 мДж/см² (6), 240 мДж/см² в параллельной (А) и перпендикулярной (В) конфигурации сканирования.



Рис 3.13. Направление сканирования для образца А (слева) и образца В (справа).

Как видно из рис. 3.12 кривая А (температурная зависимость проводимости образца А) попадает в группу с низкой проводимостью, а кривая В (температурная зависимость проводимости образца В) – в группу с высокой проводимостью. В связи с этим можно заключить, что в образцах под номерами 1 – 3 перенос носителей осуществляется по аморфной части пленки, а в образцах под номерами 4 – 6 – по кремниевым нанокристаллам.

Температурные зависимости темновой проводимости были аппроксимированы согласно формуле (3.1). Полученная из данных аппроксимаций зависимость значений

энергии активации исследованных образцов $nc\text{-Si}/a\text{-Si:H}$, полученных методом ФЛО $a\text{-Si:H}$, от плотности энергии лазерных импульсов представлена на рис. 3.14. Как следует из рисунка 3.14, при достижении плотности энергии лазерных импульсов 90 мДж/см^2 происходит резкий спад энергии активации. Данный спад, по-видимому, связан со сменой пути переноса носителей заряда с аморфной части пленки на их перенос по кристаллической части. Действительно, известно, что ширина щели подвижности $a\text{-Si:H}$

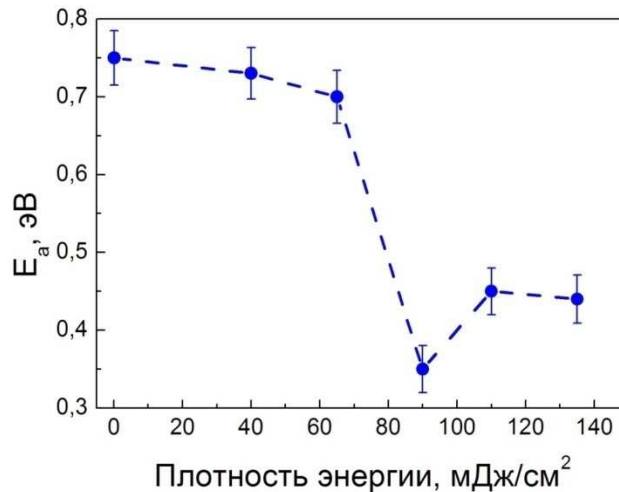


Рис. 3.14. Зависимость энергии активации пленок $a\text{-Si:H}$, модифицированных фемтосекундным лазерным излучением, от плотности энергии лазерных импульсов.

составляет $1.7 - 1.8 \text{ эВ}$, а энергетический барьер для электронов на гетерогранице $nc\text{-Si}/a\text{-Si:H}$ составляет $0.2 - 0.3 \text{ эВ}$. Тогда из рисунка 3.13 следует, что для образцов, облученных при плотности энергии лазерных импульсов менее 65 мДж/см^2 , уровень Ферми отстоит от края зоны проводимости $a\text{-Si:H}$ приблизительно на $0.7 - 0.75 \text{ эВ}$ при комнатной температуре. Если теперь предположить, что транспорт носителей заряда в образцах, облученных при плотности энергии более 90 мДж/см^2 , осуществляется по кристаллической части пленки, то вычисленные значения энергии активации указывают на расположение уровня Ферми на $0.45 - 0.5 \text{ эВ}$ ниже края зоны проводимости в данном случае, что в сумме со значением энергетического барьера на гетерогранице как раз будет составлять $0.65 - 0.75 \text{ эВ}$. Таким образом, данный факт также подтверждает предположение о том, что при достижении плотности энергии используемых для облучения пленок $a\text{-Si:H}$ лазерных импульсов 90 мДж/см^2 происходит смена пути переноса носителей заряда с аморфной части пленки на ее кристаллизованную часть.

Как уже сообщалось, воспользовавшись формулой (3.5), в пренебрежении потенциальными барьерами, возможно существующими на границах нанокристаллов, можно определить температурную зависимость уровня Ферми относительно дна зоны проводимости $E_c - E_f$. На рисунке 3.15 показано изменение положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости с температурой для исследованных образцов, полученное из температурных зависимостей проводимости. Отметим, что проведенные расчеты справедливы для области температур, в которой перенос носителей происходит по делокализованным состояниям, а значение σ_0 , фигурирующее в формуле (3.5) по-прежнему было выбрано равным $150 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Как видно из рисунка, уровень Ферми для пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии от 90 до 135 мДж/см^2 , находится на $0.2 - 0.3 \text{ эВ}$ ближе к краю зоны проводимости по сравнению с пленками, облученными лазерными импульсами с плотностью энергии менее 65 мДж/см^2 .

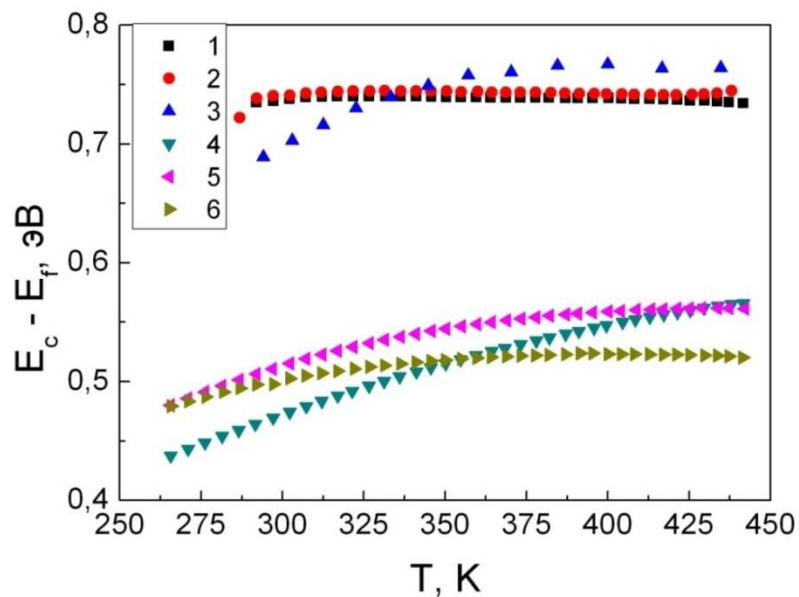


Рис. 3.15. Температурные зависимости положения уровня Ферми относительно дна зоны проводимости для пленок a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Номера на рисунке соответствуют образцам, облученным с различной плотностью энергии: 0 мДж/см^2 (1), 40 мДж/см^2 (2), 65 мДж/см^2 (3), 90 мДж/см^2 (4), 110 мДж/см^2 (5), 135 мДж/см^2 (6).

Как уже было отмечено, в случае a-Si:H, при температурах, меньших температуры «замерзания» структуры, то есть когда плотность состояний в щели подвижности не изменяется, зависимость $(E_c - E_f)$ определяется статистическим сдвигом уровня Ферми. При этом уровень Ферми смещается к минимуму плотности состояний с ростом

температуры. Если предположить, что зависимость положения уровня Ферми от температуры в nc-Si/a-Si:H определяется аналогично случаю a-Si:H, то и для nc-Si/a-Si:H уровень Ферми смещается в область с наименьшей плотностью состояний. Из рис. 3.15 следует, что для образцов 1 – 3 минимум плотности состояний находится на уровне 0.73 – 0.75 эВ от дна зоны проводимости и для образцов 1, 2 практически не изменяет своего положения при изменении температуры. Это указывает на то, что для этих образцов минимум плотности состояний находится приблизительно в середине запрещенной зоны. В случае образцов 4 – 6 уровень Ферми смещается к середине запрещенной зоны. Следовательно, минимум плотности состояний для этих образцов может находиться приблизительно в середине запрещенной зоны nc-Si/a-Si:H.

Интересной представляется зависимость изменения темновой проводимости от доли кристаллической фазы в пленках a-Si:H, облученных фемтосекундными лазерными импульсами. Данная зависимость показана на рисунке 3.16. Как видно из рисунка, проводимость пленок σ_d резко возрастает (более чем на 4 порядка величины) при доле кристаллической фазы $\sim 7 - 8 \%$. Данный рост проводимости, как было показано выше, связан со сменой пути переноса носителей заряда по аморфной части пленки на их перенос по кремниевым нанокристаллам. Если в пленке аморфного кремния присутствуют нанокристаллы, то транспорт носителей заряда будет осуществляться по ним в том случае, когда доля кристаллической фазы достигнет порога перколяции. Как известно, по теоретическим расчетам для бесконечной системы и случая жестких проводящих шариков данный порог равен 16 % [см., например, 191, 192]. В случае же исследованных образцов пороговая доля кристаллической фазы (7 – 8 %) недостаточна для теоритического преодоления порога перколяции. Данный результат представляется необычным. Такое несоответствие может быть связано с частичной корреляцией в расположении кремниевых нанокристаллов в пленке [193].

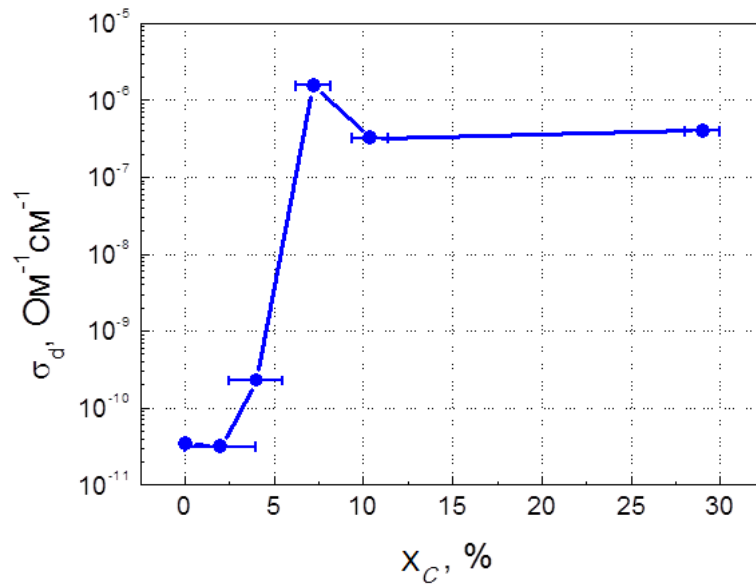


Рис. 3.16. Зависимость темновой проводимости пленок a-Si:H, подвергнутых ФЛО, от доли кристаллической фазы.

3.3. Методика измерений фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H

Измерения стационарной фотопроводимости, а также измерение люкс-амперных характеристик пленок nc-Si:H проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис. 3.17. Образец ($R_{обр}$) помещался в азотный криостат, который позволял варьировать температуру образца от 100 до 460 К и проводить измерения как при атмосферном давлении, так и в вакууме (при давлении $P \geq 10^{-3}$ Па). Температура образца определялась с помощью термопары медь-константан, закрепленной на поверхности “свидетеля”, в качестве которого использовалась пластинка такого же размера и из того же материала, что и подложка образца. Последовательно к образцу подключался набор нагрузочных сопротивлений ($R_{наг}$). Значения нагрузочных сопротивлений можно было изменять в интервале $R_{наг} = 100$ кОм – 10 Гом. Напряжение источника питания (U_0) составляло 10 В.

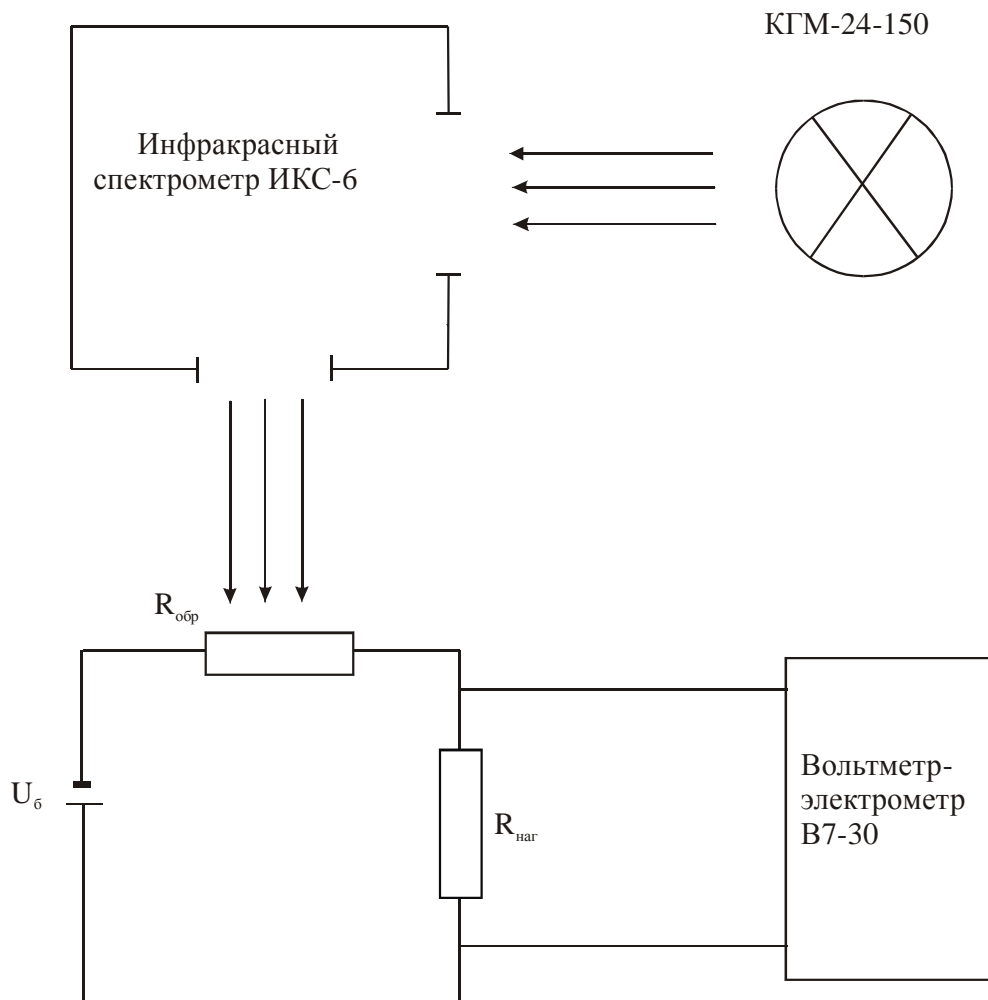


Рис. 3.17. Блок-схема установки для проведения фотоэлектрических измерений в стационарном режиме:

$R_{наг}$ – нагрузочное сопротивление, Φ – фотоприемник, $U_б$ – источник питания, Z – зеркало, $R_{обр}$ – образец.

Последовательно к образцу подключался набор нагрузочных сопротивлений ($R_{наг}$). Значения нагрузочных сопротивлений можно было изменять в интервале $R_{наг}=100$ кОм – 10 Гом. Напряжение источника питания ($U_б$) составляло 10 В. Падение напряжения на сопротивлении нагрузки ($U_{наг}$) измерялось с помощью вольтметра-электромметра В7-30. В ходе измерений поддерживался режим постоянного поля, то есть выполнялось условие $R_{наг} \ll R_{обр}$. При измерении стационарной фотопроводимости в качестве источника излучения использовалась кварцевая галогенная лампа (КГМ-24-150). Свет от нее проходил через монохроматор спектрометра ИКС-6 и через окошко в криостате попадал на образец. Монохроматор позволял изменять длину волны падающего излучения. Помимо монохроматического света от спектрометра ИКС-6 стационарная фотопроводимость измерялась при возбуждении образца излучением GaAlAs

светодиода У-272 Б с энергией кванта $h\nu=1.4$ эВ и при возбуждении белым светом лампы накаливания с интенсивностью $I=50$ мВт/см² (на блок-схеме не показано).

Темновая проводимость образца (σ_d) и проводимость образца при освещении (σ_{ill}) определялись по формуле:

$$\sigma_{d,ill} = \frac{U_{наг}}{R_{наг}(U_0 - U_{наг})} \frac{l}{HD},$$

где l – расстояние между контактами образца, H – длина контактов, D – толщина пленки. Величина фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$) определялась как разность σ_{ill} и σ_d , то есть:

$$\Delta\sigma_{ph} = \sigma_{ill} - \sigma_d.$$

Измерения стационарной фотопроводимости и люкс-амперных характеристик проводились в области температур 115-400 К и при различных энергиях кванта ($h\nu=0.9-1.8$ эВ). Для измерения люкс-амперных характеристик интенсивность падающего на образец света варьировалась изменением напряжения, подаваемого на галогенную лампу.

При проведении исследований влияния длительного освещения на проводимость и фотопроводимость пленок nc-Si:H в качестве источника излучения использовалась лампа накаливания ($I=50$ мВт/см²). Свет от лампы накаливания падал на образец, проходя через тепловой фильтр.

Блок-схема установки для измерения переходных процессов (релаксации фотопроводимости и времени фотоответа) приведена на рис. 3.18. Переходные процессы измерялись в области температур $T=150-450$ К. Для этого образец ($R_{обр}$) помещался в азотный криостат. Последовательно с образцом включалось нагрузочное сопротивление $R_{наг}$. Напряжение батареи (U_0) составляло 10 В. Возбуждение исследуемой пленки осуществлялось либо излучением диода У-272 Б с $h\nu = 1.4$ эВ, либо излучением трех светодиодов АЛ310Б с $h\nu = 1.8$ эВ. Спад фотопроводимости регистрировался при выключении светодиодов с помощью цифрового запоминающего осциллографа С9-8, на который поступал сигнал с сопротивления нагрузки ($R_{наг}$). Величина $R_{наг}$ выбиралась таким образом, чтобы RC цепи не искажало измеряемого сигнала. Используемая нами схема позволяла регистрировать быстропротекающие процессы с характерными временами превышающими 50 мкс. Для измерения температуры исследуемого образца использовалась термопара медь-константан.

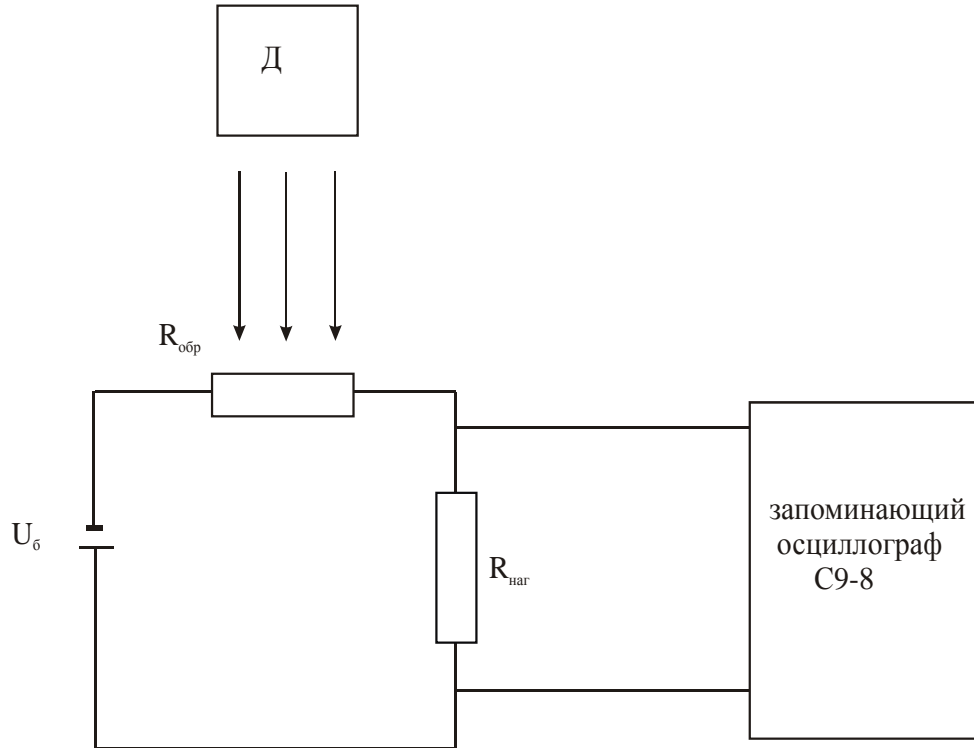


Рис. 3.18. Блок-схема установки для измерений релаксации фотопроводимости: $R_{обр}$ – образец, $U_б$ – источник питания, $R_{наг}$ – нагрузочное сопротивление, $Д$ – набор светодиодов.

Часто релаксация фотопроводимости пленок не описывается простым экспоненциальным законом. В связи с этим возникает вопрос о том, какое время принимать за время фотоответа (τ_{ph}). В общем случае время фотоответа зависит от интенсивности падающего на образец излучения и изменяется с течением времени. При любом характере рекомбинации спад фотопроводимости можно описать дифференциальным уравнением (см., например, [194])

$$\frac{d(\Delta\sigma_{ph})}{dt} = -\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\tau_{мгн}},$$

где $\tau_{мгн}$ – мгновенное значение времени жизни, определяемое выражением

$$\tau_{мгн} = -\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\frac{d}{dt}(\Delta\sigma_{ph})}.$$

Поэтому в нелинейном случае релаксационный процесс характеризуется бесконечным набором значений $\tau_{мгн}$. Однако, одно из них имеет особое значение. Речь идет о времени фотоответа в стационарном состоянии $\tau_{ст}$, которое определяется выражением [194,195]

$$\tau_{ст} = -\frac{\Delta\sigma_{ph}}{\left.\frac{d}{dt}(\Delta\sigma_{ph})\right|_{t=0}}. \quad (3.9)$$

В связи со всем сказанным выше мы принимали за время фотоответа (τ_{ph}) время фотоответа в стационарном состоянии, то есть $\tau_{ph} = \tau_{cm}$. Определенное таким образом время фотоответа определялось из зависимости спада фотопроводимости в момент времени, соответствующий выключению освещения.

Поскольку определяемое по формуле (3.9) время фотоответа соответствует времени фотоответа в стационарном состоянии, то зная τ_{ph} и $\Delta\sigma_{ph}$ можно определить значение дрейфовой подвижности μ_d . Действительно, выражение для стационарной фотопроводимости может быть записано в виде (см., например, [196])

$$\Delta\sigma_{ph} = eG\mu_d\tau_{ст}, \quad (3.10)$$

где e – заряд носителя, G – темп генерации носителей. Отсюда следует, что

$$\mu_d = \frac{\Delta\sigma_{ph}}{eG\tau_{ст}}. \quad (3.11)$$

Подставляя в (3.11) выражение (3.9) для τ_{cm} , получим

$$\mu_d = \frac{1}{eG} \frac{d}{dt} (\Delta\sigma_{ph}) \Big|_{t=0}. \quad (3.12)$$

Температурные зависимости времени фотоответа и дрейфовой подвижности носителей заряда рассчитывались по формулам (3.9) и (3.12) из кинетики спада фотопроводимости при различных температурах.

3.4. Зависимость фотоэлектрических свойств пленок nc-Si/a-Si:H от доли кристаллической фазы

В данном пункте представлены данные по влиянию доли кристаллической фазы на фотоэлектрические свойства пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD и путем ФЛО пленок a-Si:H.

Известно [122], что при увеличении объемной доли водорода в газовой смеси R фотоэлектрические свойства получаемого nc-Si/a-Si:H изменяются. Причем, наиболее резкое изменение наблюдается при изменении R от 10 до 40. Точное положение области R , при котором происходит резкое изменение формируемой пленки, существенно зависит от температуры осаждения T_s и геометрии реакционной камеры, в которой происходит формирование пленки. При этом увеличение R приводит к тому, что начало формирования нанокристаллов в пленке начинается при меньших толщинах пленки [122].

В работе [197] исследовались фотоэлектрические свойства пленок гидрогенизированного кремния, осажденного на пластиковые подложки методом плазмохимического осаждения из газовой фазы при температурах меньших $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_S = 40\text{-}75\text{ }^{\circ}\text{C}$). Условия осаждения были выбраны так, чтобы формировалась пленка с переходной структурой (от аморфной к нанокристаллической). В качестве параметра, характеризующего фотоэлектрические свойства материала было использовано отношение произведения подвижности на время жизни носителей заряда $\mu\tau$ (определенного из фотопроводимости) к темновой проводимости пленки σ_d . В отличие от большинства работ, в которых фотопроводимость измерялась при освещении исследуемых пленок спектром, близким к солнечному, авторы [197] проводили измерения при освещении пленки светом, близким к межзонному, с энергией кванта 1.96 эВ и интенсивностью $1.3 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Результаты, полученные для пленок, осажденных при температурах $T_S = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_S = 75\text{ }^{\circ}\text{C}$, показаны на рис. 3.19.

Толщина всех представленных на рис. 3.19 пленок составляла 1 мкм . Скорость осаждения пленок существенно уменьшалась при увеличении R . Измерения проводились на пленках непосредственно после их получения (рис. 3.19 а) и после их отжига (рис. 3.19 б) На рис. 3.19 с показано также влияние длительного освещения на полученные результаты. Авторы [198] отмечают, что использование «очень» высокочастотных разрядов (very high frequency –VHF) позволяло существенно улучшить параметры пленок, получаемых при низких температурах. $T_S < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Отметим, что перед освещением в течение 100 часов солнечным светом с интенсивностью 1.5 АМ (результаты представлены на рис. 3.19 с) полученные «низкотемпературные» пленки отжигались 16 часов при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ (результаты представлены на рис. 3.19 б). Как видно из сопоставления результатов, представленных на рисунках 3.19 а и 3.19 б, отжиг «низкотемпературных» пленок (в особенности пленки полученной при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) приводит к увеличению их фоточувствительности, что согласуется с имеющимися данными о влиянии отжига на параметры гидрогенизированных пленок кремния [52, 199, 200]. В то же время длительное освещение (рис. 3.19 с) уменьшает их фоточувствительность.

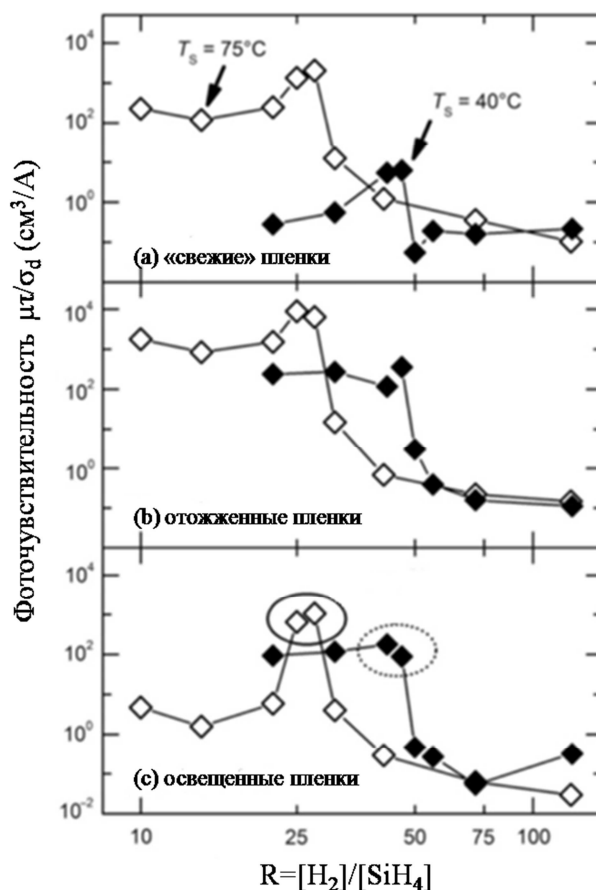


Рис. 3.19. Фоточувствительность пленок, осажденных при низких температурах (указанных на рисунке) и полученных при различных объемных соотношениях моносилана и водорода в газовой смеси R . Отжиг пленок проводился в течение 16 часов при температуре $110\text{ }^{\circ}\text{C}$. Длительное освещение отожженных пленок проводилось в течение 100 часов светом солнечного спектра с интенсивностью 1.5 AM [197].

Для обеих температур осаждения на представленных зависимостях от R наблюдается максимум фоточувствительности. Область значений R , при которых наблюдается этот максимум, зависит от T_s . Для $T_s=75\text{ }^{\circ}\text{C}$ максимум фоточувствительности наблюдается для $R=29$, в то время как для пленок, полученных при $T_s=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, максимум фоточувствительности наблюдается для $R=45$. Предполагается, что данный максимум соответствует пленкам, имеющим структуру, соответствующую переходной области от аморфного к нанокристаллическому кремнию. Необходимо отметить, что согласно рисунку 3.19 пленки, имеющие большую фоточувствительность, обладают также большей стойкостью к солнечному воздействию. Причем в то время как для «оптимальной» пленки, полученной при $T_s=75\text{ }^{\circ}\text{C}$, отжиг при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующим длительным освещением уменьшает «исходную» фоточувствительность примерно в 2 раза, аналогичная процедура для пленки, полученной при $T_s=40\text{ }^{\circ}\text{C}$, приводит к увеличению ее фоточувствительности более чем на порядок.

Зависимость фоточувствительности пленок nc-Si/a-Si:H от содержания водорода в газовой смеси, т.е. от R , исследовалась также в работе [201]. В отличие от результатов, полученных в работе [197], авторы [201] обнаружили, что фоточувствительность nc-Si/a-Si:H сначала убывает с увеличением R , а потом выходит на насыщение. Такое различие в зависимости фоточувствительности пленок nc-Si/a-Si:H от R может быть связано с различными методами и условиями осаждения пленок.

Исследование температурных зависимостей времени фотоответа (τ_{ph}) нелегированных пленок nc-Si/a-Si:H с различной долей кристаллической фазы (60 % и 40 %) в области температур $T=120-380$ К было выполнено в работе [202]. Поскольку спад фотопроводимости пленок nc-Si/a-Si:H не описывался простым экспоненциальным законом, то авторы [202] за время фотоответа приняли время в течение которого фотопроводимость уменьшалась в e раз после прекращения возбуждения пленки лазерным импульсом с длиной волны 632.8 нм. Было обнаружено, что τ_{ph} как для nc-Si/a-Si:H с большой долей кристаллической фазы ($X_c=60$ %), так и с малой ($X_c=40$ %) практически постоянно при температурах меньших 200 К и незначительно уменьшается с ростом T в области температур, больших 200 К (когда величина фотопроводимости становится ниже значения темновой проводимости). Причем, время фотоответа в nc-Si/a-Si:H оказалось больше чем в a-Si:H. Для объяснения большего по сравнению с a-Si:H значения времени фотоответа в nc-Si/a-Si:H, авторы [202] предположили, что при больших $h\nu \sim 1.95$ эВ (при которых проводились измерения) электроны генерируются главным образом в аморфной фазе nc-Si/a-Si:H. Фотопроводимость при этом может осуществляться за счет: 1) туннелирования электрона из a-Si:H сквозь потенциальный барьер в кристаллическую фазу (c-Si); 2) захвата электрона на состояния хвоста зоны проводимости a-Si:H и затем его прыжкового переноса по этим состояниям с последующим туннелированием в c-Si; 3) захвата электрона на состояния оборванных связей, находящихся на границе аморфной фазы с кристаллической, и его последующего теплового выброса в зону проводимости c-Si. Медленный процесс теплового возбуждения электрона с локализованных состояний в зону проводимости во 2) и 3) случаях, может приводить, согласно мнению авторов [202], к наблюдаемым ими в эксперименте относительно большим временам фотоответа nc-Si/a-Si:H (около 10^3 мкс для $X_c=60$ % и 10^1-10^2 мкс для $X_c=40$ %).

Как видно из приведенных литературных данных, на момент постановки задачи не существовало однозначного мнения о влиянии доли кристаллической фазы на фотопроводимость пленок nc-Si/a-Si:H. Более того, не было исследований, посвященных фотопроводимости пленок nc-Si/a-Si:H, полученных посредством ФЛО a-Si:H.

На рисунке 3.20 показаны измеренные нами температурные зависимости фотопроводимости пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD (образцы из таблицы 1.2). Для наглядности на этом же рисунке показаны и температурные зависимости темновой проводимости данных пленок. Как видно из рисунка, стационарная фотопроводимость всех исследованных пленок монотонно возрастает с ростом температуры в области $T = 110 - 280$ К.

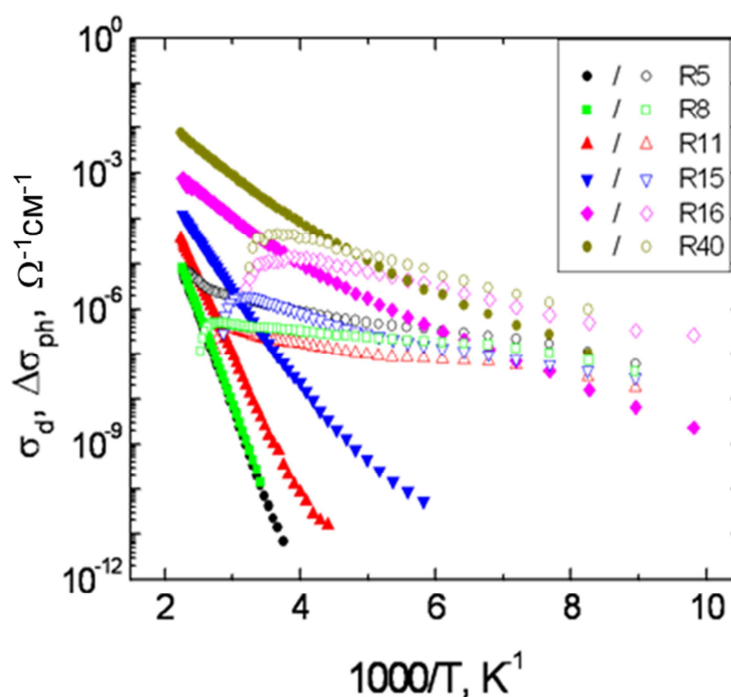


Рис. 3.20. Температурные зависимости темновой проводимости σ_d (закрашенные символы) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ (пустые символы) пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD.

Обозначения образцов соответствуют приведенным в таблице 1.2.

Значения фотопроводимости пленок, полученных при различных значениях R , при комнатной температуре показаны на рис. 3.21. Фотопроводимость измерялась при энергии падающих квантов $h\nu = 1.8$ эВ и интенсивности падающего света 10^{14} см⁻²·с⁻¹. Освещение пленок осуществлялось лампой накаливания через тепловой фильтр с интенсивностью 40 мВт/см². Для сравнения на этом же рисунке представлена зависимость от R и темновой проводимости. Максимальное увеличение темновой

проводимости наблюдается при увеличении R от 11 до 16, что соответствует, согласно результатам оценки доли кристаллической фазы, области изменения структуры пленок от аморфной к нанокристаллической. В отличие от темновой проводимости зависимость фотопроводимости от R и соответственно от доли кристаллической фазы в пленке имеет немонотонный характер. Примечательно, что для пленок с малой долей кристаллической фазы фотопроводимость уменьшается с ростом R .

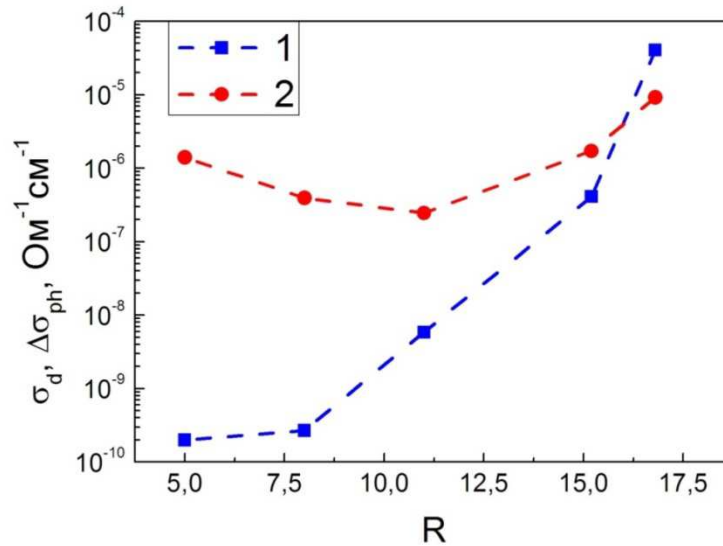


Рис. 3.21. Зависимости от степени разбавления R темновой проводимости σ_d (1) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ (2) при комнатной температуре пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD.

Немонотонный характер изменения $\Delta\sigma_{ph}$ при изменении R близок к зависимости подвижности носителей заряда в двухфазной структуре от объемной доли фазы с большой проводимостью, рассчитанной в [203] для структуры, состоящей из фаз с большой и малой проводимостью. В то же время, по-видимому, изменение величины фотопроводимости при увеличении доли кристаллической 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, в которых определяющим фактором изменения $\Delta\sigma_{ph}$, по-видимому, является изменение времени жизни неравновесных носителей заряда. Можно предположить, что уменьшение значения $\Delta\sigma_{ph}$ по сравнению с a-Si:H при небольшой доле кристаллической фазы 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 поглощение.

На рис. 3.22 представлены данные по фотопроводимости, измеренной при энергии падающих квантов $h\nu = 1.8$ эВ и интенсивности падающего света 10^{14} см⁻²·с⁻¹, образцов nc-Si/a-Si:H, полученных путем фемтосекундной лазерной кристаллизации аморфного кремния, в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Для пленок, облученных при плотности энергии 40 и 65 мДж/см², в которых, согласно спектрам рамановского рассеяния света, не происходит существенного изменения структуры, наблюдается небольшой (в пределах одного порядка) спад фотопроводимости по сравнению с необлученной пленкой. Это может быть связано с увеличением в результате наноструктурирования концентрации основных центров рекомбинации в a-Si:H – оборванных связей. Для образца, облученного при плотности энергии 90 мДж/см², наблюдаемое изменение (увеличение) фотопроводимости в результате лазерного облучения может быть связано как с изменением концентрации рекомбинационных центров, так и с изменением пути переноса неравновесных носителей заряда в результате изменения структуры материала. Фотопроводимость образцов, полученных при больших плотностях энергии в импульсе, при этом падает. Данный спад фотопроводимости, по-видимому, связан с началом процесса спалляции, то есть возникновением макроскопических дефектов в пленке.

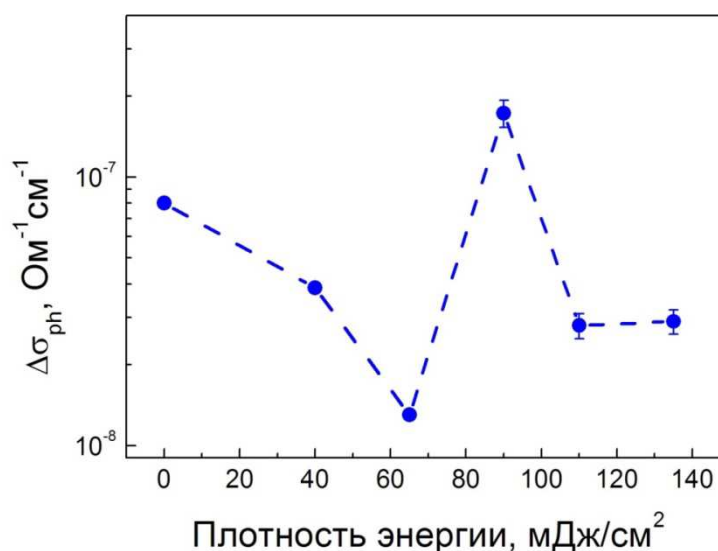


Рис. 3.22. Зависимость фотопроводимости пленок a-Si:H, подвергнутых лазерной кристаллизации, от плотности энергии лазерных импульсов.

На рисунке 3.23 показаны зависимости fotocувствительности (отношения $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_d$) для пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методами PECVD и фемтосекундной лазерной кристаллизации аморфного кремния, от доли кристаллической фазы. Фотопроводимость для указанных двух наборов пленок определялась в одинаковых условиях: энергии падающих квантов света $h\nu = 1.8$ эВ, а интенсивности падающего света составляла 10^{14} см⁻²·с⁻¹. Для сравнения на рисунке 3.23 представлена величина fotocувствительности и для пленки a-Si:H.

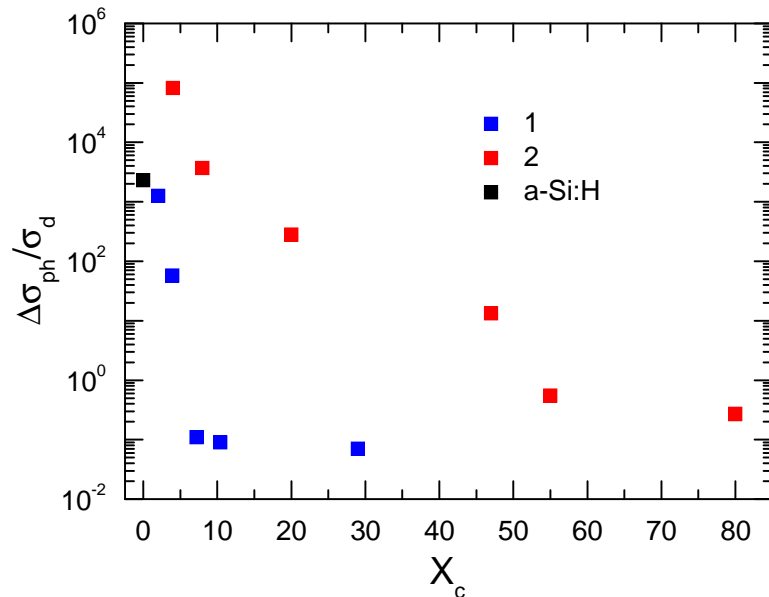


Рис. 3.23. Зависимости отношения $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_d$ от доли кристаллической фазы для пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методами фемтосекундной лазерной кристаллизации аморфного кремния (1) и PECVD (2).

Из рисунка 3.23 видно, что в случае пленок nc-Si/a-Si:H, полученных путем фемтосекундной лазерной кристаллизации аморфного кремния, fotocувствительность монотонно убывает с увеличением доли кристаллической фазы. В случае же пленок nc-Si/a-Si:H, полученных методом PECVD, введение небольшой доли нанокристаллов вначале увеличивает fotocувствительность (по сравнению с a-Si:H), однако дальнейшее увеличение кристаллической фазы приводит к уменьшению величины $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_d$. Заметим, что fotocувствительность пленок nc-Si/a-Si:H, полученных путем фемтосекундной лазерной кристаллизации аморфного кремния, меньше fotocувствительности пленок, полученных с помощью PECVD.

Из представленных данных следует, что fotocувствительность пленок nc-Si/a-Si:H сильно зависит от метода получения пленок. Этим фактом может объясняться несовпадение между собой имеющихся в литературе данных, полученных разными

авторами [197,201], о зависимости фоточувствительности от доли кристаллической фазы.

3.5. Фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H

Пожалуй, наибольшие дискуссии в литературе, вызвали вопросы о механизмах, определяющих стационарную и нестационарную фотопроводимость nc-Si:H. Согласно формуле (3.10), стационарная фотопроводимость ($\Delta\sigma_{ph}$) любого полупроводника определяется дрейфовой подвижностью, временем фотоответа и темпом генерации.

Значение дрейфовой подвижности носителей в пленках nc-Si:H зависит от условий получения пленки, в частности, от доли водорода в газовой смеси, и при комнатной температуре лежит в пределах от нескольких десятых до нескольких единиц $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ [117,204]. Помимо условий получения пленок nc-Si:H, измеряемое значение дрейфовой подвижности может зависеть от используемого метода измерения. Так при использовании время-пролетной методики (TOF), на значение дрейфовой подвижности в nc-Si:H может оказывать влияние изменение поверхностной проводимости пленки за счет адсорбции на нее кислорода, если измерения проводятся на воздухе. При использовании методики экстракции носителей, вызванной линейно нарастающим напряжением (CELIV), завышенное значение дрейфовой подвижности может быть связано с завышенными оценками емкости образца. Авторы [173], используя методику CELIV, нашли, что в nc-Si:H со слабо выраженной проводимостью как p- так и n-типа, дрейфовая подвижность основных носителей ниже, чем в собственном nc-Si:H. Причем, подвижность электронов выше, чем подвижность дырок. По данным, полученным из TOF [117], дрейфовая подвижность у электронов примерно в два раза выше, чем у дырок, а согласно работе [205], где подвижности электронов и дырок анализировались из данных по кинетике спада фотопроводимости, отношение подвижностей достигало ~ 10 .

Дрейфовая подвижность носителей в nc-Si:H является функцией температуры. В области температур $T \approx 300-400$ К, зависимость $\mu_d(T)$ имеет активационный характер [117,202]. Значение энергии активации дрейфовой подвижности носителей в nc-Si:H зависит от содержания водорода в газовой смеси (Δ_H) в процессе получения пленки а, именно, уменьшается с увеличением Δ_H . При этом энергия активации дрейфовой

подвижности для дырок ниже, чем для электронов [117,166]. Кроме того, в работе [166] сообщается о том, что при доле водорода в газовой смеси $\Delta_H \approx 0.988$, дрейфовая подвижность носителей в nc-Si:H не увеличивается, а уменьшается с ростом температуры. Однако, авторы работы [166] не дают однозначной интерпретации наблюдаемому ими уменьшению дрейфовой подвижности дырок с ростом температуры.

До настоящего времени отсутствует единая точка зрения о том, чем определяется энергия активации и значение дрейфовой подвижности носителей в nc-Si:H. При малой доле кристаллической фазы, согласно [117,166,206], ширина потенциальных барьеров на границах колонн велика и, следовательно, вероятность туннелирования мала. При этом, по мнению авторов [166], возможен лишь надбарьерный перенос носителей, и поэтому значение энергии активации дрейфовой подвижности определяется высотой потенциальных барьеров. При увеличении доли кристаллической фазы, размеры потенциальных барьеров уменьшаются, и носители могут туннелировать сквозь барьеры. В этом случае авторы [166] считают, что энергия активации дрейфовой подвижности определяется рассеянием носителей заряда на колебаниях решетки и уменьшается с увеличением температуры. Однако, авторы [206], пришли к заключению, что на подвижность носителей в nc-Si:H потенциальные барьеры не оказывают влияния и дрейфовая подвижность определяется, главным образом, захватом носителей на состояния ловушек в аморфной фазе, присутствующей между колоннами. Существует также мнение, что вклад в энергию активации дрейфовой подвижности могут давать потенциальные барьеры на границах кристаллической и аморфной фаз [167,168].

Время фотоответа (τ_{ph}) определяется процессами захвата и рекомбинации неравновесных носителей. Анализируя данные по фотопроводимости пленок nc-Si:H, авторы работ [168,207] заметили, что процессы рекомбинации неравновесных носителей в nc-Si:H зависят от величины энергии кванта возбуждающего излучения, падающего на образец. Для объяснения этого факта в работах [104,207] предложена энергетическая зонная диаграмма nc-Si:H, в которой учитывается, что nc-Si:H содержит колонны из нанокристаллов c-Si и аморфную фазу, скорее всего a-Si:H (см. рис. 3.24). Поскольку ширина запрещенной зоны для колонн из нанокристаллов c-Si была принята равной 1.1 эВ, а для a-Si:H – 1.75 эВ, то на границах между колоннами и аморфной фазой должны

существовать потенциальные барьеры. В рассматриваемой работе предположено, что высота потенциальных барьеров в зоне проводимости больше чем в валентной зоне. Для a-Si:H используется стандартная модель плотности состояний, а именно предполагается, что в щели подвижности a-Si:H имеются состояния хвостов валентной зоны и зоны проводимости, а также в области середины щели подвижности находятся дефекты типа оборванных связей. В запрещенной зоне на энергетической диаграмме, соответствующей колонне из нанокристаллов c-Si, из-за наличия различных несовершенств и беспорядка структуры авторами [104,207] предполагается наличие состояний дефектов типа оборванных связей, расположенных примерно в середине запрещенной зоны, и состояний хвостов зон (на рис. 6.1 не показаны). Поэтому при возбуждении носителей светом с энергией кванта $h\nu > 1.75$ эВ (рис. 3.24 (a)), создающиеся электроны и дырки могут, преодолев потенциальные барьеры, попасть в область аморфного кремния, где может произойти либо их захват на состояния хвостов зон, либо рекомбинация через оборванные связи. При этом, в указанных работах, не исключается возможность рекомбинации носителей и непосредственно внутри колонн. С другой стороны, согласно [104,243], при энергиях квантов света $h\nu < 0.67$ эВ (рис. 3.24 (b)), электроны не в состоянии преодолеть потенциальные барьеры, и поэтому дырки, попавшие в аморфную фазу, оказываются пространственно разделенными с электронами, что может приводить к увеличению времени жизни носителей и, следовательно, к увеличению времени фотоответа.

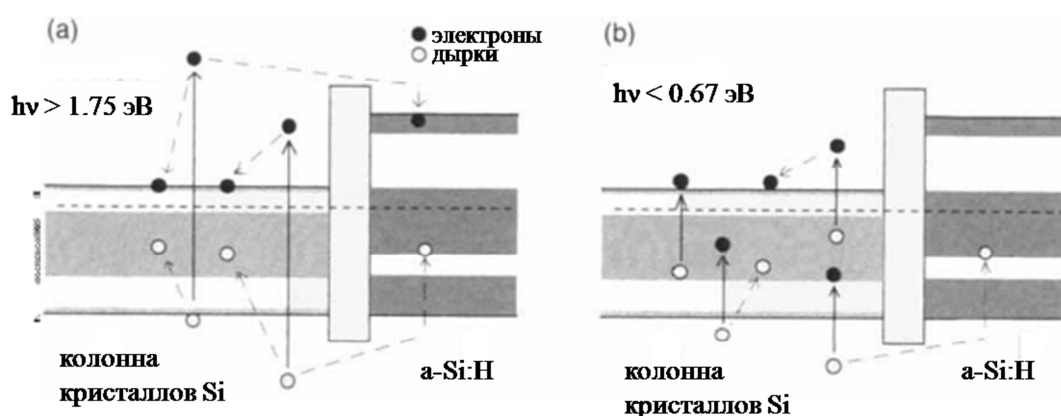


Рис. 3.24. Энергетическая диаграмма гетероперехода c-Si/a-Si:H и механизмы рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si:H при освещении светом с $h\nu > 1.75$ эВ (a) и $h\nu < 0.67$ эВ (b) [104].

Авторы работы [208] считают, что механизмы рекомбинация неравновесных носителей в нелегированных пленках nc-Si:H различны для температур больших и

меньших 50 К. И в том и в другом случае основными центрами рекомбинации, согласно [208], являются нейтральные оборванные связи кремния. Однако, при $T > 50$ К электроны захватываются на оборванные связи из зоны проводимости и рекомбинируют там с дыркой, в то время как при $T < 50$ К имеет место туннельный механизм захвата электронов из хвоста зоны проводимости и дырки из валентной зоны на нейтральные оборванные связи Si. Кроме того, авторы [208] считают, что при $T < 50$ К возможна, хотя и менее вероятна, излучательная туннельная рекомбинация электрона из хвоста зоны проводимости с дыркой из хвоста валентной зоны без участия оборванных связей.

Авторы работ [209,210] обнаружили, что произведение $\mu_d \tau_{ph}$ зависит от положения уровня Ферми и концентрации дефектов в nc-Si:H и практически не зависит от формы и размеров нанокристаллов. Концентрация дефектов, положение уровня Ферми, форма и размер нанокристаллов, в исследованных в работах [209,210] пленках nc-Si:H, варьировались за счет изменения условий получения nc-Si:H (мощности разряда и концентрации водорода). В работе [209] сообщается о том, что с увеличением концентрации дефектов, о котором авторы работы судили по увеличению коэффициента поглощения nc-Si:H в “дефектной” области спектра (при $h\nu = 0.8$ эВ), произведение $\mu_d \tau_{ph}$ уменьшается. Авторы работы [210] заметили, что характер изменения произведения $\mu_d \tau_{ph}$ от положения уровня Ферми в nc-Si:H такой же как и в a-Si:H. По мнению авторов [209,210], независимость произведения $\mu_d \tau_{ph}$ от формы и размеров нанокристаллов, а также одинаковый характер изменения произведения $\mu_d \tau_{ph}$ от положения уровня Ферми в nc-Si:H и a-Si:H, может свидетельствовать о том, что фотопроводимость nc-Si:H определяется главным образом аморфной фазой, окружающей нанокристаллы.

Влияние уровня легирования на фотопроводимость пленок nc-Si:H было исследовано в ряде работ [152,167,205,211]. В этих работах было обнаружено, что при легировании nc-Si:H фосфором, фотопроводимость увеличивается и в случае пленок, полученных методом PECVD, достигает при комнатной температуре значений $\sim 10^{-3}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (при освещении пленки белым светом с интенсивностью 100 мВт/см 2). В случае легирования nc-Si:H бором, фотопроводимость (при освещении в тех же условиях) сначала уменьшается, достигает минимального значения, равного $\sim 10^{-4}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ при концентрациях бора 10^{17} - 10^{18} см $^{-3}$, а затем увеличивается вплоть до 10^{-2} Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [152]. Авторы работ [205,211] считают, что такая зависимость фотопроводимости от уровня легирования может объясняться изменением заполнения рекомбинационных

центров при легировании. При легировании $nc\text{-Si:H}$ как фосфором, так и при сильном легировании бором, уровень Ферми смещается к краям зон (о чем свидетельствует изменение темновой проводимости). При этом заполнение носителями рекомбинационных центров увеличивается, в результате чего, по мнению авторов [205,211], может уменьшиться темп рекомбинации и, следовательно, возрасти фотопроводимость.

Так как при введении в нелегированный $nc\text{-Si:H}$, полученный методом PECVD, атомов бора фотопроводимость уменьшается слабее чем темновая проводимость, то в области компенсации (при концентрациях бора $10^{17}\text{-}10^{18}\text{ см}^{-3}$) фоточувствительность (отношение фотопроводимости к темновой) $nc\text{-Si:H}$ будет наибольшей. Наоборот, при легировании фосфором и сильном легировании бором, фоточувствительность $nc\text{-Si:H}$ будет меньше единицы [152].

Фоточувствительность пленок $nc\text{-Si:H}$ зависит не только от уровня легирования $nc\text{-Si:H}$, но и от условий получения. В частности наблюдается зависимость фоточувствительности $nc\text{-Si:H}$, полученного методом hot-wire CVD, от содержания водорода в газовой смеси, т.е. от Δ_H [212]. Фоточувствительность сначала убывает с увеличением Δ_H , а потом выходит на насыщение.

Исследования температурных зависимостей фотопроводимости $nc\text{-Si:H}$ были проведены в работах [112,172,208]. В указанных работах обнаружено, что температурная зависимость фотопроводимости $nc\text{-Si:H}$ в области температур $T < 300\text{ К}$ имеет два характерных участка: при $T < 40\text{ К}$, $\Delta\sigma_{ph}$ практически не зависит от температуры, а при $T > 40\text{ К}$, величина фотопроводимости экспоненциально увеличивается с ростом температуры [112,172]. Тот факт, что фотопроводимость в области $T < 40\text{ К}$ не изменяется с температурой, по мнению авторов [112,172,208], указывает на то, что при данных температурах перенос фотоносителей происходит за счет прыжков по локализованным состояниям. При высоких температурах авторы [112,172] считают, что перенос носителей заряда происходит либо по делокализованным состояниям, либо по состояниям хвостов зон.

Температурная зависимость показателя степени (γ) люкс-амперной характеристики (ЛАХ) $nc\text{-Si:H}$ исследована в работах [112,172,212]. Интересным является тот факт, что в узкой температурной области, вблизи $T \sim 110\text{ К}$, показатель ЛАХ становится меньше 0.5 и при $T \approx 110\text{ К}$ достигает значения $\gamma \approx 0.33$. Как с повышением, так и с понижением

температуры показатель ЛАХ увеличивается. При понижении температуры показатель степени ЛАХ стремится к единице, а при повышении температуры к значению $\gamma \approx 0.7$. Для объяснения подобного поведения показателя γ , авторы работы [212] рассмотрели три возможных пути рекомбинации неравновесных носителей: 1) рекомбинация по Шокли-Риду на межколонных границах; 2) туннельная рекомбинация внутри колонн; 3) туннельная рекомбинация на межколонных границах. Расчеты показали, что показатель ЛАХ может быть меньше 0.5 только в случае туннельной рекомбинации на границах колонн, причем хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными кривыми достигается, если предположить, что дырки проникают к состояниям на границах колонн посредством подбарьерного туннелирования с учетом предварительной термической активации. Данный механизм рекомбинации реализуется в узком интервале температур вблизи $T \sim 110$ К. При более высоких температурах, по мнению авторов [212], преобладающей становится рекомбинация на границах колонн по Шокли-Риду, а при более низких – туннельная рекомбинация внутри колонн.

Степенная зависимость показателя ЛАХ для нелегированных пленок $nc\text{-Si:H}$ также обнаружена в работе [169], причем величина γ зависит от интенсивности падающего на образец потока фотонов (I). При малых значениях интенсивности ($I \sim 10^{12} - 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$), значение показателя ЛАХ близко к единице, а с увеличением интенсивности потока, γ уменьшается. В работе предполагается, что показатель ЛАХ определяется выражением

$$\gamma = kT_0 / (kT_0 + kT),$$

где kT_0 – параметр, характеризующий крутизну хвоста зоны проводимости. Авторы [169] предполагают, что крутизна хвоста уменьшается по мере приближения к середине запрещенной зоны и объясняют наблюдаемую ими зависимость γ от интенсивности освещения тем, что значение параметра kT_0 может зависеть от положения квазиуровня Ферми, который в свою очередь определяется интенсивностью освещения.

Исследования кинетики спада фотопроводимости $nc\text{-Si:H}$, помимо информации о распределении локализованных состояний в запрещенной зоне $nc\text{-Si:H}$, могут пролить свет на процессы рекомбинации неравновесных носителей в данном материале. Однако, число работ посвященных данным исследованиям крайне немногочисленно.

Во всех известных нам работах исследовалась релаксация фотопроводимости после импульсного (кратковременного) возбуждения пленки и было обнаружено, что спад фотопроводимости не описывается экспоненциальным законом. Авторы работы

[213] сообщают о том, что после освещения в течение 4 нс нелегированных пленок nc-Si:H светом с длиной волны 640 нм, фотопроводимость во временном интервале $10^{-7} \text{ с} < t < 10^{-3} \text{ с}$ уменьшается по степенному закону, то есть

$$\Delta\sigma_{ph} \sim t^{-\beta}.$$

Причем, показатель степени β увеличивается от 0.3 до 0.6 при увеличении мощности импульса. В области $t > 10^{-3} \text{ с}$, спад фотопроводимости описывается также степенным законом. Однако, в этой области показатель степени больше чем β в области $10^{-7} \text{ с} < t < 10^{-3} \text{ с}$ и возрастает с увеличением температуры. В области $t < 10^{-7}$ наблюдаемое резкое уменьшение $\Delta\sigma_{ph}$ авторы [213] связывают с захватом электронов на состояния хвоста зоны проводимости, так как данный временной интервал соответствует установлению теплового равновесия между хвостом зоны проводимости и зоной проводимости.

Релаксация фотопроводимости пленок nc-Si:H зависит от условий получения пленки. Так, в случае пленок nc-Si:H, полученных методом hot-wire CVD, спад фотопроводимости после прекращения возбуждения nc-Si:H лазерным импульсом с длиной волны 590 нм становится более медленным при увеличении содержания доли водорода в газовой смеси (Δ_H) [214].

В работе [205] исследовалась зависимость спада фотопроводимости пленок nc-Si:H от типа и концентрации легирующей примеси. Было обнаружено, что уменьшение фотопроводимости пленок nc-Si:H, слабо легированных бором, после их освещения в течение 4 нс лазерным импульсом с длиной волны 640 нм более резкое, чем для сильно легированных бором пленок и пленок с примесью фосфора.

Как видно из приведенных литературных данных довольно неоднозначная ситуация наблюдается в вопросах касающихся фотоэлектрических свойств nc-Si:H. Прежде всего отсутствует единое мнение об основных центрах рекомбинации и месте их нахождения в структуре nc-Si:H, а также о самих механизмах рекомбинации неравновесных носителей заряда. Кроме того, во многих работах процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда анализируются, исходя из представлений об интегральной плотности электронных состояний в nc-Si:H, без учета многофазной структуры данного материала. В работах посвященных изучению нестационарной фотопроводимости релаксация фотопроводимости исследовалась только после импульсного возбуждения пленок nc-Si:H. В то же время отсутствуют

данные о релаксации фотопроводимости $n\text{-Si:H}$ после прекращения освещения, то есть из стационарного состояния. В связи с этим представлялось необходимым провести систематические исследования стационарной фотопроводимости пленок $n\text{-Si:H}$ с различным типом проводимости и уровнем легирования, релаксации фотопроводимости пленок $n\text{-Si:H}$ из стационарного состояния и влияние на релаксацию фотопроводимости положения уровня Ферми и температуры.

Зависимости измеренной при комнатной температуре фотопроводимости исследованных пленок $n\text{-Si:H}$, полученных методом PECVD (таблица 1.1), от положения уровня Ферми представлены на рисунке 3.25. На этом же рисунке показано значение фотопроводимости, измеренное при комнатной температуре, для пленки $n\text{-Si:H}$, полученной методом ECRCVD. Данные для фотопроводимости, представленные на рисунке, получены как при освещении пленки белым светом, так и при ее освещении монохроматическим светом с энергией $h\nu=1.8$ эВ.

Рассмотрим результаты, полученные для пленок PECVD с различным уровнем легирования бором. Из рисунка 3.25 видно, что при смещении уровня Ферми характер изменения фотопроводимости, измеренной при освещении белым светом и светом с $h\nu=1.8$ эВ, одинаковый. Сначала, при удалении E_f от E_c , фотопроводимость уменьшается, проходит через минимум, когда уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны, а затем возрастает. Аналогичные изменения фотопроводимости были получены при освещении пленок светом с $h\nu=1.4$ эВ и интенсивностью падающего излучения $I=4 \cdot 10^{16}$ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Из рисунка 3.25 также видно, что у нелегированных пленок $n\text{-Si:H}$, полученных методом ECRCVD, фотопроводимость выше, чем у пленок с близким положением уровня Ферми, но полученных методом PECVD. Это может свидетельствовать о меньшей концентрации рекомбинационных центров в пленках $n\text{-Si:H}$, полученных методом ECRCVD по сравнению с пленками $n\text{-Si:H}$, полученными методом PECVD.

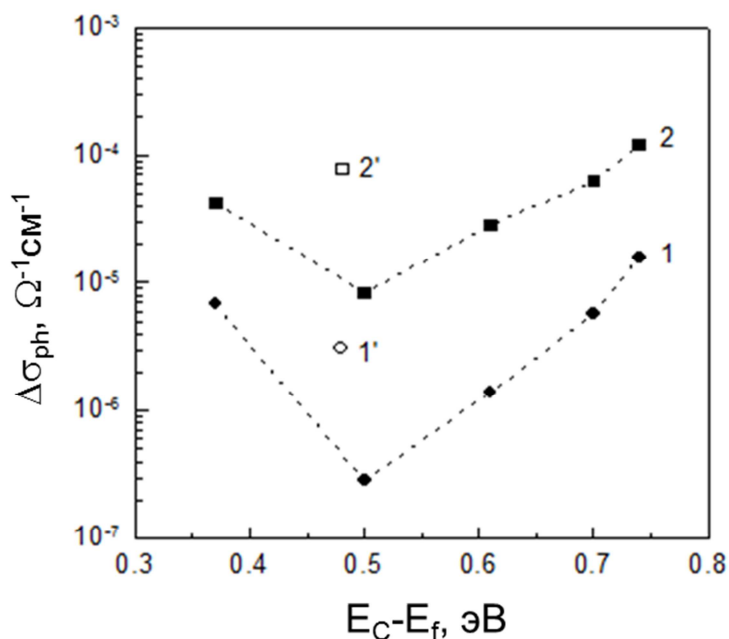


Рис. 3.25. Зависимости фотопроводимости при комнатной температуре пленок n-Si:H, полученных методами PECVD (1, 2) и ECRCVD (1', 2'), от положения уровня Ферми. Фотопроводимость измерялась при освещении светом с $h\nu=1.8$ эВ и $I=6 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ (1, 1'), а также при освещении белым светом с интенсивностью 50 мВт/см² (2, 2').

На рис. 3.26 показано как изменяется фоточувствительность (отношение $\Delta\sigma_{ph}/\sigma_d$) исследованных пленок n-Si:H, полученных методом PECVD, при смещении уровня Ферми. На этом же рисунке показано значение фоточувствительности для пленки n-Si:H, полученной методом ECRCVD. Фоточувствительность определялась при освещении пленок как белым светом, так и светом с $h\nu=1.8$ эВ. Из рисунка видно, что максимальной фоточувствительностью обладают пленки n-Si:H, у которых уровень Ферми находится примерно в середине запрещенной зоны. При смещении уровня Ферми к краям зон фоточувствительность становится меньше 1. Фоточувствительности пленок n-Si:H с близкими положениями уровня Ферми, но полученных разными методами, несколько различаются. Фоточувствительность пленок, полученных методом ECRCVD выше, чем пленок, полученных методом PECVD.

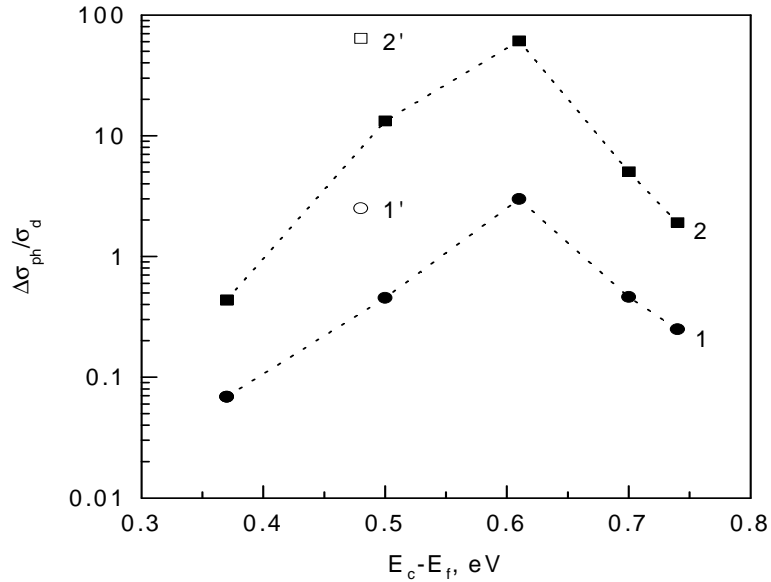


Рис. 3.26. Зависимости фоточувствительности при комнатной температуре пленок n-Si:H, полученных методами PECVD (1, 2) и ECRCVD (1', 2') от положения уровня Ферми. Фоточувствительность измерялась при освещении светом с $h\nu=1.8$ эВ и $I=6 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ (1, 1'), а также при освещении белым светом с интенсивностью 50 мВт/см² (2, 2').

Мы также провели исследования влияния температуры на величину фотопроводимости n-Si:H. Измерения температурных зависимостей фотопроводимости пленок n-Si:H были проведены при различных энергиях кванта падающего излучения (1.8, 1.3 и 0.9 эВ). Выбранные значения соответствовали межзонному возбуждению n-Si:H ($h\nu=1.8$ эВ), межзонному возбуждению c-Si ($h\nu=1.3$ эВ) и возбуждению, соответствующему “дефектной” области поглощения ($h\nu=0.9$ эВ). Интенсивности света (I) при этом составляли $6 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹ для $h\nu=1.8$ эВ, $I=4 \cdot 10^{15}$ см⁻²с⁻¹ для $h\nu=1.3$ эВ и $I=9 \cdot 10^{15}$ см⁻²с⁻¹ для $h\nu=0.9$ эВ. Полученные температурные зависимости фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$) для пленки n-Si:H p-типа ($k=4 \cdot 10^{-6}$), полученной методом PECVD (образец № 3 из таблицы 1.1), представлены на рисунке 3.27. На этом же рисунке приведена температурная зависимость темновой проводимости (σ_d) данного образца.

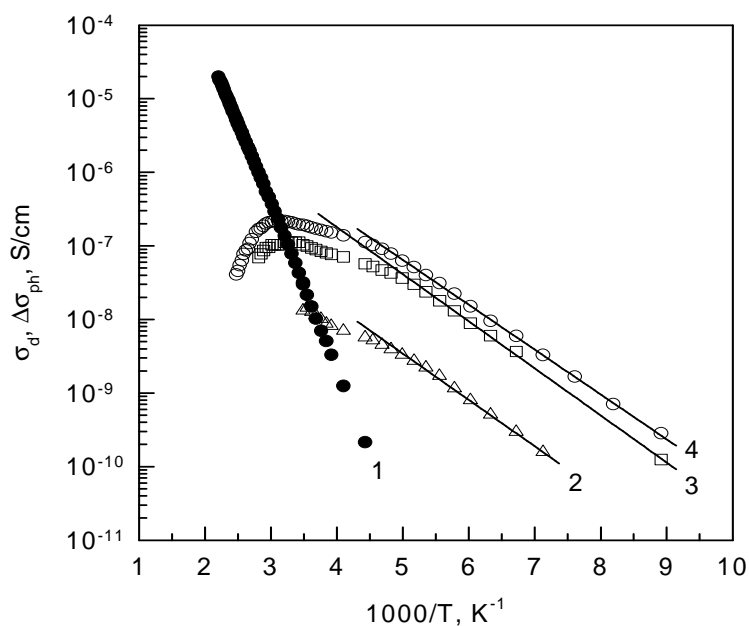


Рис. 3.27. Температурные зависимости темновой проводимости σ_d (1) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ при энергиях кванта $h\nu=0.9$ эВ (2), $h\nu=1.3$ эВ (3), $h\nu=1.8$ эВ (4) образца nc-Si:H (№ 3 из таблицы 1.1: PECVD, $k=4 \cdot 10^{-6}$).

Как видно из рисунка характер температурных зависимостей $\Delta\sigma_{ph}$ одинаков для всех использованных энергий кванта. В области температур $T < 210$ К фотопроводимость возрастает с температурой по закону близкому к экспоненциальному с энергией активации одинаковой для всех энергий кванта падающего излучения. Для образца № 3 из таблицы 1.1 энергия активации фотопроводимости составляла примерно 0.13 эВ. При дальнейшем увеличении температуры, рост $\Delta\sigma_{ph}$ ослабляется и в области температур, при которых $\Delta\sigma_{ph} \leq \sigma_d$, фотопроводимость начинает уменьшаться с ростом температуры. Аналогичные результаты были получены для всех исследованных пленок nc-Si:H. То есть, характер температурных зависимостей фотопроводимости для всех исследованных пленок не изменялся при изменении энергии кванта падающего на пленки излучения, а в области температур при которых $\Delta\sigma_{ph} \leq \sigma_d$, экспоненциальный рост фотопроводимости с температурой сменялся уменьшением. Отметим, что изменение характера температурной зависимости фотопроводимости в области температур при которых $\Delta\sigma_{ph} \approx \sigma_d$ может свидетельствовать об изменении при этих температурах процессов, определяющих рекомбинацию неравновесных носителей заряда. Изменение интенсивности падающего излучения не приводило к существенным изменениям характера температурных зависимостей фотопроводимости.

Температурные зависимости фотопроводимости всех исследованных пленок pc-Si:H , измеренные при энергии кванта падающего излучения $h\nu=1.8$ эВ и интенсивности $I=6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$ представлены на рисунке 3.28 (а, б). Как видно из рисунка, для образцов р-типа (рис. 3.28 (а)) характер изменения с температурой фотопроводимости практически не зависит от уровня легирования. В области температур $T < 210\text{-}230$ К наблюдается активационный рост фотопроводимости с близкими значениями энергии активации для всех пленок р-типа, лежащими в интервале 0.13-0.15 эВ. В случае образцов п-типа (рис. 3.28 (б)) наблюдается более существенное, по сравнению с р-типом, различие в значениях энергии активации фотопроводимости. Так для образца № 2 (из таблицы 1.1) она составляет 0.09 эВ, для № 6 (из таблицы 1.1) – 0.08 эВ, а для образца № 1 б(из таблицы 1.1) – 0.13 эВ.

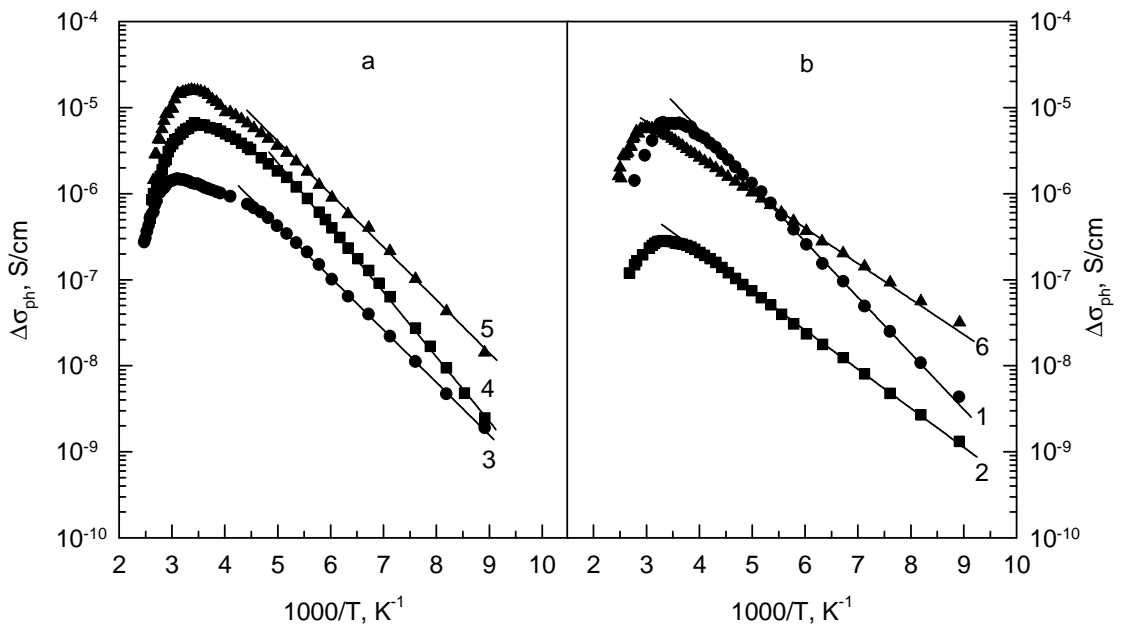


Рис. 3.28. Температурные зависимости фотопроводимости ($h\nu=1.8$ эВ и $I=6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) пленок pc-Si:H р-типа (а) и п-типа (б). Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

Исследования люкс-амперных характеристик фотопроводимости показали, что характер изменения $\Delta\sigma_{ph}$ с интенсивностью света следует закону $\Delta\sigma_{ph} \sim I^\gamma$, и в области температур 100-350 К, не зависит от энергии падающего кванта, а зависит лишь от величины фотопроводимости. На рис. 3.29 показаны зависимости показателя ЛАХ γ от температуры, при возбуждении исследованных пленок светом с энергией кванта $h\nu=1.8$ эВ и интенсивностью $I=6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$. Из рисунка видно, что характер температурной зависимости γ практически не изменяется при изменении положения уровня Ферми и не

зависит от метода получения пленки. В области низких температур γ слабо изменяется с температурой, тогда как при больших значениях температуры наблюдается увеличение γ с температурой. Обращает на себя внимание то, что в области низких температур наблюдается аномально малое значение показателя ЛАХ $\gamma < 0.5$.

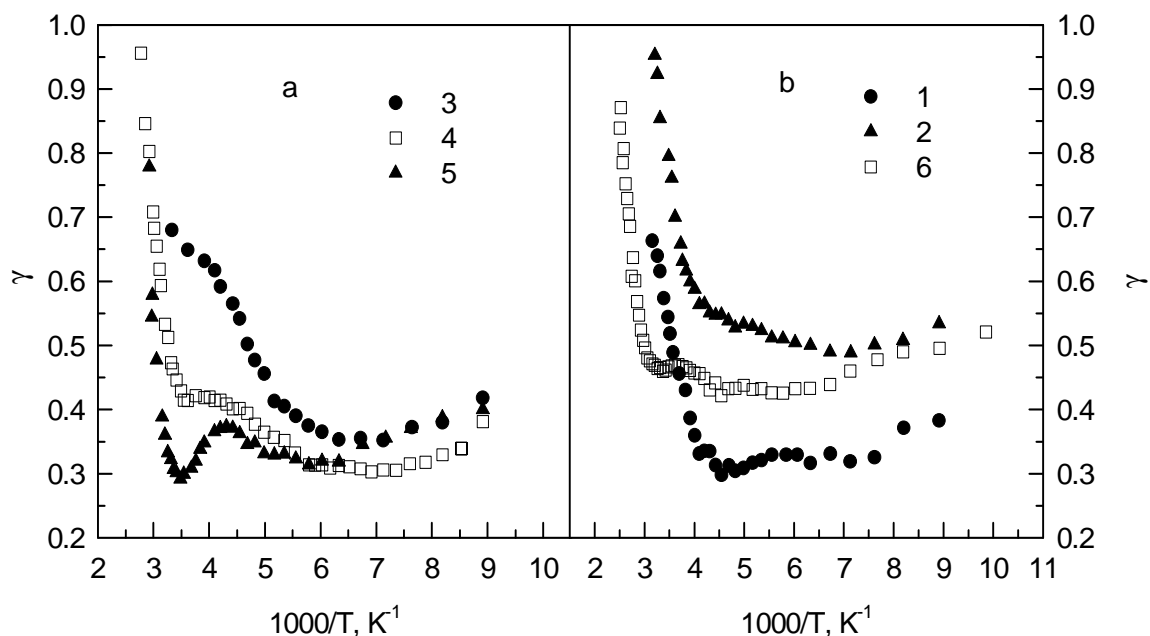


Рис. 3.29. Зависимости показателя ЛАХ γ пленок nc-Si:H p-типа (а) и n-типа (б) при возбуждении светом с энергией кванта $h\nu=1.8$ эВ и интенсивностью $I=6 \cdot 10^{14}$ см⁻²с⁻¹. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

Нами была исследована кинетика спада фотопроводимости пленок nc-Si:H и ее изменение при изменении температуры. На рисунке 3.30 приведены кривые релаксации фотопроводимости пленок nc-Si:H p-типа (а) и n-типа (б), полученные при температуре $T=320$ К. Релаксация фотопроводимости измерялась после прекращения освещения пленки светом с энергией кванта $h\nu=1.4$ эВ и интенсивностью $I=4 \cdot 10^{16}$ см⁻²с⁻¹. Из рисунка следует, что релаксация фотопроводимости после прекращения освещения для всех исследованных образцов не описывается экспоненциальным законом и имеет долговременную составляющую. С увеличением уровня легирования “скорость” спада фотопроводимости уменьшается. Было также получено, что для исследуемых пленок nc-Si:H кинетика спада фотопроводимости не зависит от энергии кванта излучения в области 1.4-1.8 эВ и от интенсивности света в интервале $I=6 \cdot 10^{14}$ - $4 \cdot 10^{16}$ см⁻²с⁻¹. Для некоторых образцов (№ 2, 3, 4, 6 из таблицы 1.1), кинетику спада фотопроводимости при $t > 10^{-4}$ с можно удовлетворительно описать степенным законом ($\Delta\sigma_{ph} \sim t^{-\beta}$). При этом

показатель степени данной зависимости изменяется в пределах $0 < \beta < 1$. Однако, для образцов с ярко выраженной проводимостью р-типа (№ 5 из таблицы 1.1) и n-типа (№ 1 из таблицы 1.1) спад фотопроводимости при $t > 10^{-3}$ с лучше описывается растянутой экспонентой, чем степенной зависимостью. Из рисунка 3.30 также следует, что релаксация фотопроводимости происходит с практически одинаковой “скоростью” для образцов nc-Si:H р-типа и n-типа, с примерно одинаковым положением уровня Ферми относительно соответствующей зоны (валентной для nc-Si:H р-типа и зоны проводимости для nc-Si:H n-типа).

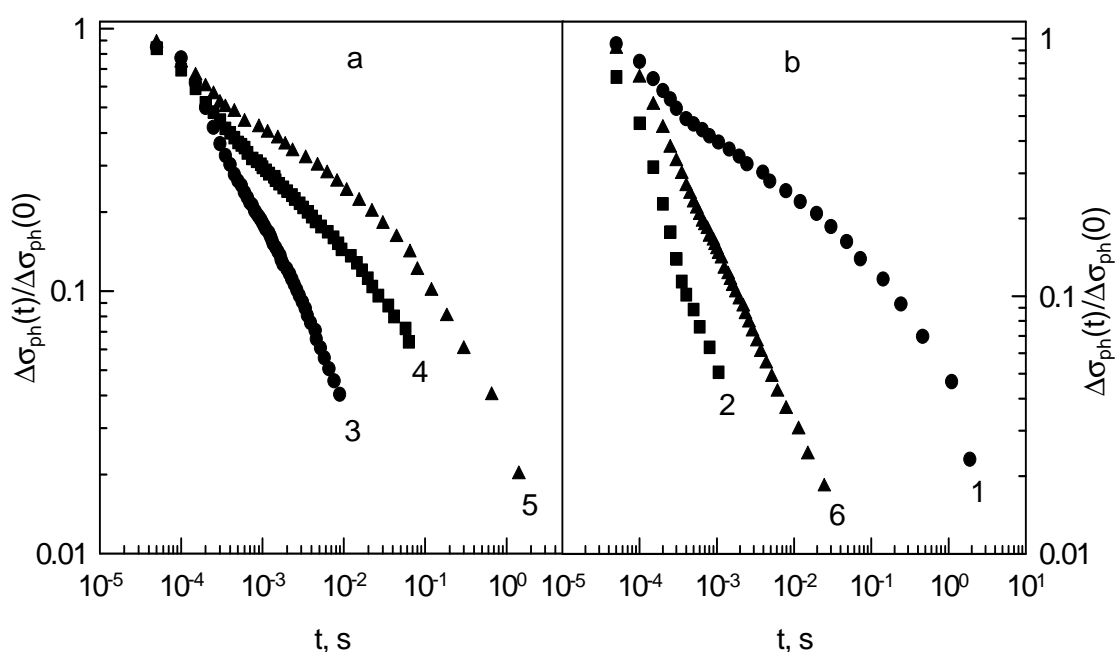


Рис. 3.30. Кривые релаксации фотопроводимости пленок nc-Si:H р-типа (а) и n-типа (б), полученные при температуре $T=320$ К после выключения освещения пленок светом с энергией кванта $h\nu=1.4$ эВ и интенсивностью $I=4 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$. Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

На рисунке 3.31 показаны кривые релаксации фотопроводимости, полученные при различных температурах, для пленки nc-Si:H, полученной методом PECVD, с уровнем легирования бором $k = 4 \cdot 10^{-6}$ (образец № 3 из таблицы 1.1) после прекращения ее освещения светом с энергией кванта $h\nu = 1.4$ эВ и интенсивностью $I = 4 \cdot 10^{16}$ см $^{-2}$ с $^{-1}$. Как видно из рисунка, спад фотопроводимости не описывается экспоненциальной зависимостью во всей области исследованных температур (150-430 К). При $T > 210-230$ К “скорость” релаксации фотопроводимости увеличивается с ростом температуры, а в области низких температур ($T < 210-230$ К) было обнаружено, что кинетика спада

фотопроводимости практически не изменяется с температурой. Аналогичные результаты для кинетики спада фотопроводимости при различных температурах были получены для всех исследованных пленок nc-Si:H. Заметим, что наблюдаемое нами увеличение “скорости” спада фотопроводимости в области $T > 210\text{-}230\text{ К}$ совпадает с данными полученными в работе [213] для релаксации фотопроводимости в области $t > 10^{-3}\text{ с}$ после импульсного возбуждения nc-Si:H.

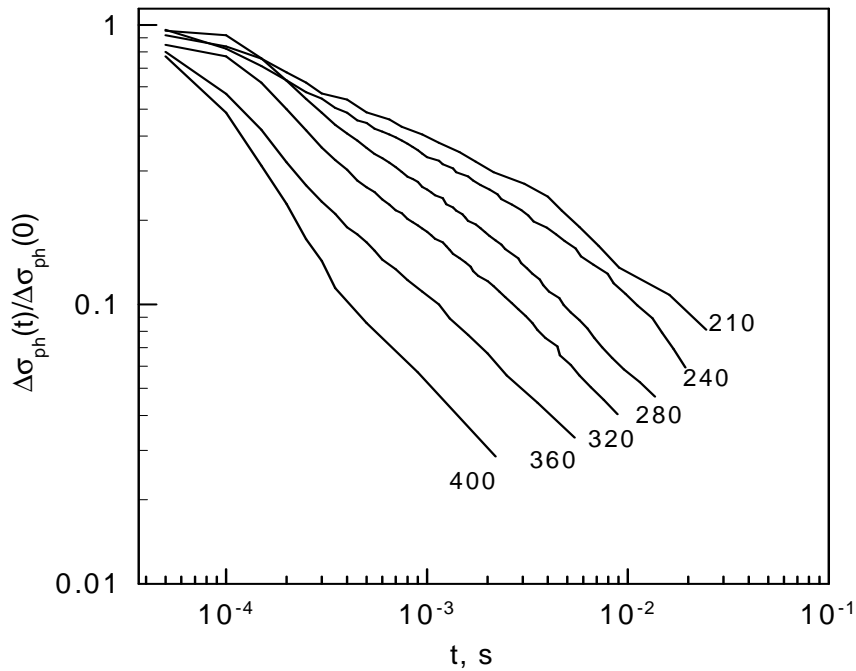


Рис. 3.31. Релаксация фотопроводимости образца № 3 из таблицы 1.1 (PECVD, $k=4 \cdot 10^6$) после прекращения его освещения светом с энергией кванта $h\nu=1.4$ эВ и интенсивностью $I=4 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-2}\text{ с}^{-1}$ при различных температурах. Цифрами на рисунке обозначены температуры в градусах Кельвина.

Информация о влиянии температуры на процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si:H может быть получена из измерений температурных зависимостей времени фотоответа. На рисунке 3.32 представлены температурные зависимости времени фотоответа τ_{ph} , в качестве которого бралось мгновенное время фотоответа, измеренное в момент времени, соответствующий выключению освещения. Как видно из рисунка, в области высоких температур ($T > 210\text{-}230\text{ К}$) время фотоответа уменьшается с ростом температуры. В области низких температур ($T < 210\text{-}230\text{ К}$) величина τ_{ph} слабо зависит от температуры (наблюдается небольшое увеличение τ_{ph} с ростом температуры). Изменение характера температурных зависимостей времени фотоответа в области $T = 210\text{-}230\text{ К}$ указывает на то, что в данной области температур

происходит смена механизмов рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si:H . Этот вывод согласуется с заключением, сделанным из анализа температурных зависимостей фотопроводимости. Отметим, что как видно из рис. 3.32, время фотоответа возрастает при смещении уровня Ферми к краям зон.

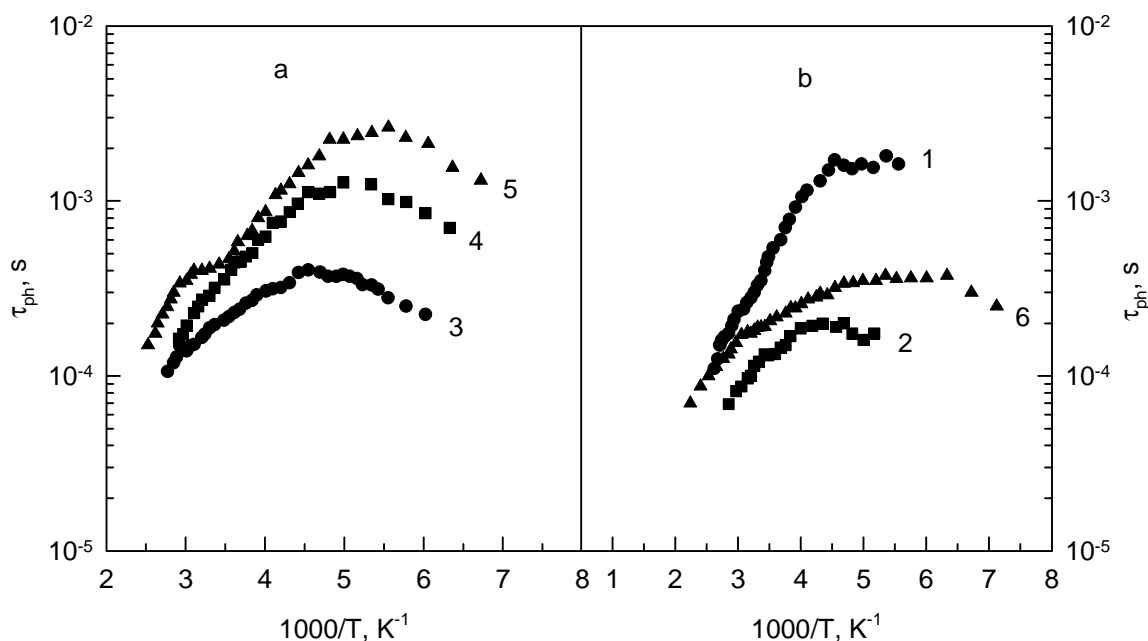


Рис. 3.32. Температурные зависимости времени фотоответа для пленок nc-Si:H р-типа (а) и п-типа (б). Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

Измерения температурных зависимостей $\Delta\sigma_{ph}$ и τ_{ph} позволяют получить температурные зависимости дрейфовой подвижности неравновесных носителей заряда (формула 3.12). Полученные температурные зависимости дрейфовой подвижности $\mu_d(T)$ показаны на рис. 3.33. Из рисунка видно, что значения дрейфовой подвижности примерно одинаковы во всей области исследованных температур для образцов с одинаковым типом проводимости, полученных методом PECVD. Однако дрейфовая подвижность у пленок nc-Si:H , полученных методом ECRCVD выше чем у пленок, полученных методом PECVD. Таким образом, величина μ_d зависит от метода получения пленок nc-Si:H . Из рисунка также видно, что для всех пленок имеются области температур, в которых температурная зависимость дрейфовой подвижности имеет активационный характер. Энергия активации дрейфовой подвижности носителей в пленках nc-Si:H , полученных методом PECVD, возрастает при смещении E_f к краям зон. В случае nc-Si:H р-типа энергия активации дрейфовой подвижности увеличивается при смещении уровня Ферми к краю валентной зоны от 0.14 эВ до 0.18 эВ, а для nc-Si:H

n-типа при смещении E_f к краю зоны проводимости энергия активации увеличивается от 0.16 эВ до 0.2 эВ. Для нелегированных пленок nc-Si:H, полученных методом ECRCVD, энергия активации составляет 0.13 эВ. При температурах больших $T \sim 300$ К и меньших $T \sim 200$ К наблюдается отклонение $\mu_d(T)$ от активационной зависимости.

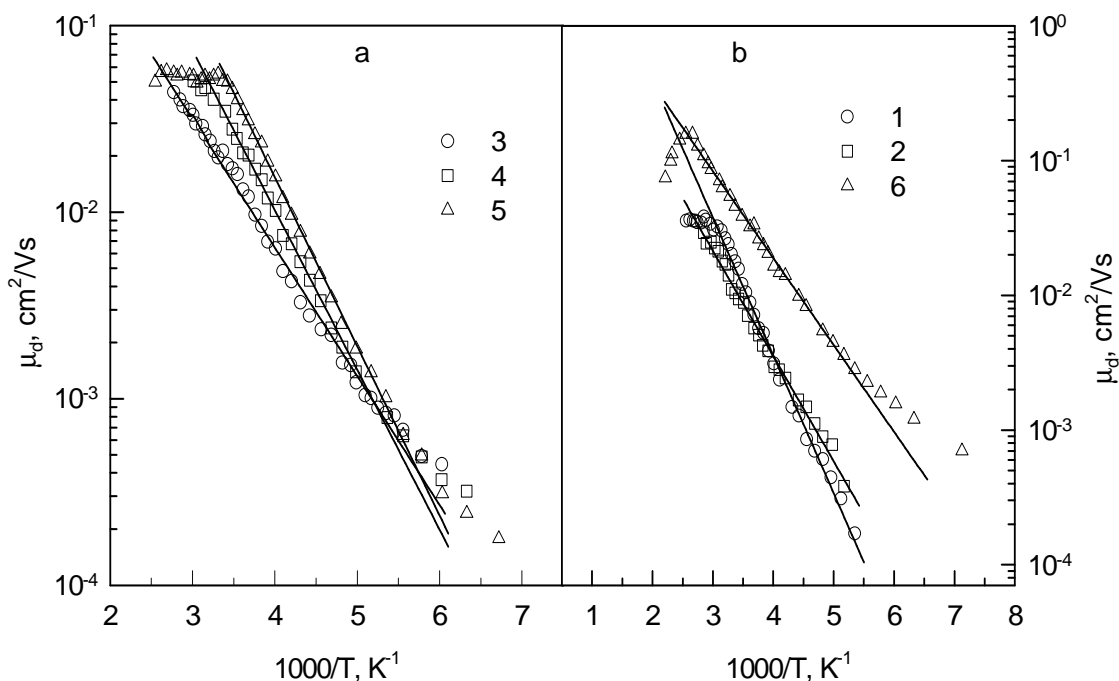


Рис. 3.33. Температурные зависимости дрейфовой подвижности пленок nc-Si:H n-типа (a) и p-типа (b).

Цифры на рисунке соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1.

3.6. Модель переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H

В данном пункте на основании представленных выше данных по структурным, оптическим, электрическим и фотоэлектрическим свойствам nc-Si:H предложена модель переноса и рекомбинации носителей заряда в аморфном кремнии, содержащем ансамбли кремниевых нанокристаллов.

Как было отмечено ранее для пленок nc-Si/a-Si:H при некоторой доле кристаллической фазы наблюдается переход от переноса носителей заряда по аморфной матрице к переносу по перколяционному пути из кремниевых нанокристаллов. Пороговое значение доли кристаллической фазы, при котором происходит смена пути переноса носителей заряда, сильно зависит от метода и условий получения пленок nc-Si/a-Si:H и не может быть однозначно установлено. Как показали проведенные

исследования, в случае переноса носителей заряда по аморфной матрице электрические и фотоэлектрические характеристики пленок nc-Si/a-Si:H близки к характеристикам аморфного кремния. Единственное заметное отличие связано с увеличением концентрации оборванных связей (основных рекомбинационных центров в a-Si:H) при введении в матрицу a-Si:H кремниевых нанокристаллов. В результате чего наблюдается уменьшение фотопроводимости пленок nc-Si/a-Si:H. Заметные особенности в процессах рекомбинации неравновесных носителей заряда начинаются в случае, когда перенос носителей заряда осуществляется по перколяционному пути из нанокристаллов кремния. Поэтому в дальнейшем мы остановимся на механизмах переноса и рекомбинации носителей заряда в пленках nc-Si:H. Заметим, что предложенные ниже механизмы рекомбинации носителей заряда могут быть распространены и на пленки nc-Si/a-Si:H с долей кристаллической фазы меньшей 80 %, но достаточной для осуществления переноса носителей заряда по кремниевым нанокристаллам.

В случае фотопроводимости, как отмечалось в литературном обзоре, определяющими являются такие параметры как дрейфовая подвижность и время фотоответа. Время фотоответа в свою очередь определяется процессами рекомбинации неравновесных носителей заряда. Из результатов измерений дрейфовой подвижности и времени фотоответа для nc-Si:H можно получить, что для исследованных пленок произведение $\mu_d \tau_{ph}$ превышает значение $4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{В}$. Соответственно, в области исследованных температур длина диффузии носителей $L = (kT \mu_d \tau_{ph} / e)^{1/2} > 200 \text{ нм}$ и превышает размеры колонн нанокристаллов. Поэтому рекомбинация носителей может происходить через состояния, расположенные на границах колонн с аморфной фазой или порами, несмотря на то, что перенос носителей осуществляется по “перколяционному” пути, состоящему из колонн нанокристаллов и не содержащему ни аморфной фазы, ни пор.

Для интерпретации полученных данных, рассмотрим предполагаемую нами энергетическую диаграмму nc-Si:H, учитывающую его многофазную структуру. Она представлена на рисунке 3.34. Для определенности энергетическая диаграмма приведена для образца nc-Si:H p-типа. На диаграмме показаны колонны нанокристаллов, граничащие с аморфной фазой и порой. В качестве аморфной фазы выступает a-Si:H. Для a-Si:H использована стандартная модель плотности состояний, включающая состояния хвостов зон, и состояния оборванных связей в середине щели подвижности. В

случае колонн из нанокристаллов c-Si мы предположили, что из-за беспорядка в расположении нанокристаллов относительно друг друга, в запрещенной зоне колонны имеются состояния хвостов зон. Кроме того, в середине запрещенной зоны могут присутствовать состояния, обязанные своим происхождением оборванным связям, находящимся внутри колонны нанокристаллов. Можно предположить, что концентрация этих связей и, соответственно, плотность состояний им отвечающих невелики. На границах колонн нанокристаллов с аморфной фазой, порами и друг с другом, по-видимому, существуют потенциальные барьеры. Кроме того, на границах колонн нанокристаллов с порами может присутствовать тонкий слой окисла.

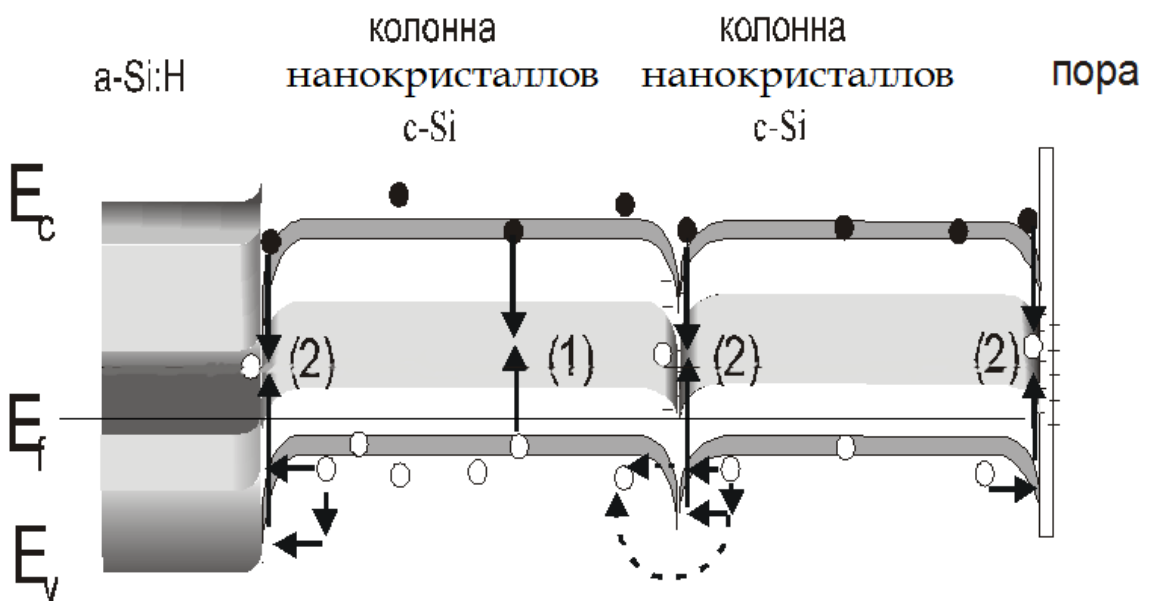


Рис. 3.34. Возможная энергетическая зонная диаграмма nc-Si:H и механизмы рекомбинации неравновесных носителей заряда. (1) – рекомбинация носителей внутри колонн; (2) – рекомбинация носителей на границах колонн.

Рекомбинация неравновесных носителей возможна как внутри колонн нанокристаллов (1), так и на границах колонн с аморфной фазой или порами (2). В случае рекомбинации неравновесных носителей внутри колонн рекомбинация, скорее всего, происходит через состояния оборванных связей, которые расположены в середине запрещенной зоны. Однако, как уже отмечалось, концентрация этих состояний невелика. Поэтому представляется маловероятным, что рекомбинация носителей внутри колонн нанокристаллов является определяющей. Поскольку основная часть дефектов (оборванных связей) находится на границах колонн нанокристаллов с аморфной фазой

или порами, то можно предположить, что в основном рекомбинация неравновесных носителей заряда осуществляется именно через эти состояния.

Рассмотрим влияние температуры на процессы рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si:H. Начнем со случая низких температур ($T < 210-230$ К). При низких температурах основная часть неосновных носителей заряда (в рассматриваемом случае электронов) находится в потенциальных ямах на границах колонн нанокристаллов с аморфной фазой, порами и друг с другом (см. рис. 3.34). При низких температурах энергия основных носителей заряда (в рассматриваемом случае дырок) недостаточна для преодоления потенциальных барьеров на границах колонн нанокристаллов с a-Si:H или с порами. Это затрудняет рекомбинацию дырок с захваченными на граничные состояния электронами. Поэтому рекомбинация может происходить в результате процесса туннелирования основных носителей под барьер. Таким образом, рекомбинация неравновесных носителей в nc-Si:H при низких температурах имеет туннельный характер. Именно с туннельным характером рекомбинации, по-видимому, связан тот факт, что в области низких температур τ_{ph} практически не зависит от температуры (см. рис. 3.32). Как отмечалось ранее, согласно [212], значение показателя ЛАХ может быть меньше 0.5, если предположить комбинированный процесс рекомбинации, включающий как туннелирование носителей под барьер, так и предварительную термическую активацию носителей. Поскольку для наших пленок nc-Si:H показатель степени ЛАХ γ в области низких температур (в области температур где τ_{ph} слабо зависит от температуры) меньше 0.5 (см. рис. 3.29), то рекомбинация носителей при низких температурах, по-видимому, имеет не “чистый” туннельный характер, а определяется туннелированием основных носителей заряда (дырок) под барьер с учетом их предварительной термической активации. Это может привести к значения $\gamma < 0.5$ и слабой зависимости τ_{ph} от температуры (см рис. 3.29 и 3.32) в этой области температур.

С ростом температуры активационный перенос основных носителей через барьер становится преобладающим. Это может приводить к наблюдаемым при этих температурах уменьшению времени фотоответа τ_{ph} и увеличению показателя степени ЛАХ γ . При больших температурах (выше комнатной) может происходить активация электронов из потенциальных ям вблизи поверхности колонн. Соответственно при

высоких температурах возможно усиление рекомбинации носителей внутри колонн нанокристаллов (процесс 1 на рис. 3.34).

Предложенная модель позволяет также объяснить наблюдаемые зависимости фотопроводимости и времени фотоответа от положения уровня Ферми. Поскольку мы предположили, что для рекомбинации неравновесных носителей заряда основным носителям необходимо преодолеть потенциальный барьер на границе колонны нанокристаллов, то время фотоответа должно зависеть от величины этого потенциального барьера. Чем больше потенциальный барьер, тем сложнее основным носителям проникнуть к рекомбинационным центрам a , следовательно, тем больше τ_{ph} . При смещении уровня Ферми к краям зон потенциальный барьер увеличивается, поскольку из-за большой концентрации локализованных состояний в щели подвижности a -Si:H и на границах колонн с порами, уровень Ферми в этих областях смещается слабее, чем в колоннах нанокристаллов. В связи с этим время фотоответа должно увеличиваться при смещении уровня Ферми к краям зон, что и наблюдается в эксперименте. Из рис. 3.33 следует, что значение дрейфовой подвижности для исследованных пленок nc -Si:H, полученных методом PECVD, с разным уровнем легирования близки друг к другу. Поэтому представленная на рисунке 3.25 зависимость $\Delta\sigma_{ph}$ от E_f является следствием зависимости от положения уровня Ферми τ_{ph} .

Отметим, что неэкспоненциальный спад фотопроводимости nc -Si:H очевидно связан с наличием в этом материале квазинепрерывного распределения уровней прилипания (ловушек). В качестве ловушек в принципе могут выступать хвосты валентной зоны и зоны проводимости колонн микрокристаллов, хвосты зон a -Si:H и локализованные состояния на границах колонн с порами. Однако, поскольку перенос носителей происходит по колоннам нанокристаллов, то в качестве ловушек надо рассматривать преимущественно хвосты зон колонн микрокристаллов - хвост валентной зоны для дырок и хвост зоны проводимости для электронов. Выброс захваченных носителей с этих состояний может привести к неэкспоненциальному и долговременному спаду фотопроводимости. Тот факт, что с уменьшением температуры спад фотопроводимости становится более медленным (см. рис. 3.31) может объясняться увеличением значения τ_{ph} с понижением температуры.

Рассмотрим теперь данные, полученные нами для дрейфовой подвижности носителей в пленках nc -Si:H. В отличие от микроскопической подвижности дрейфовая

подвижность как и время фотоответа определяется не только переносом носителей по зоне (делокализованным состояниям), но и захватом их на локализованные состояния ловушек. В случае одного уровня ловушек (уровня прилипания) значение дрейфовой подвижности (для определенности электронов) определяется выражением (см, например, [215])

$$\mu_d = \mu \left(1 + \frac{N_t}{N_c} \exp \left(\frac{E_c - E_t}{kT} \right) \right)^{-1}, \quad (3.13)$$

где N_t – концентрация уровней прилипания, N_c – эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_t – энергия уровня прилипания. В случае если концентрация ловушек велика ($N_t \gg N_c$), выражение (3.13) можно упростить и записать в виде

$$\mu_d = \mu \frac{N_c}{N_t} \exp \left(- \frac{E_c - E_t}{kT} \right), \quad (3.14)$$

В нашем случае, правда, имеется квазинепрерывное распределение ловушек (состояния хвостов зон колонн нанокристаллов). Однако, и в этом случае можно воспользоваться формулами (3.13, 3.14), если заменить квазинепрерывное распределение уровней одним эффективным уровнем. Можно показать, что введение эффективного уровня прилипания возможно в том случае, если хвост зоны представить состоящим из линейного и экспоненциального участков [216]. Заметим, что температурная зависимость дрейфовой подвижности μ_d также может носить активационный характер за счет существования энергетического барьера на границах колонн нанокристаллов. В этом случае энергия активации определяется высотой потенциального барьера (см. пункт 3.1). Таким образом, энергия активации дрейфовой подвижности пленок nc-Si:H (в области температур где μ_d имеет активационный характер) может определяться как высотой потенциального барьера (E_b), так и наличием в запрещенной зоне эффективного уровня прилипания ($E_c - E_t$). Поэтому энергия активации дрейфовой подвижности, по-видимому, превышает величину потенциального барьера на границах колонн нанокристаллов. При увеличении температуры рост μ_d начинает ослабевать, и в области высоких температур величина дрейфовой подвижности уменьшается. Это может быть связано с эффектами рассеяния носителей заряда на тепловых колебаниях решетки, которые становятся существенными при высоких температурах. По этой же причине, а также в результате уменьшения времени фотоответа, при высоких температурах может наблюдаться уменьшение фотопроводимости (см. рис. 3.27, 3.28).

3.7. Выводы по главе 3

1. Установлено, что температурная зависимость темновой проводимости nc-Si:H в области температур $T = 180\text{-}450$ К имеет активационный характер. Активационный характер темновой проводимости указывает на то, что в указанной области температур перенос носителей заряда осуществляется по делокализованным состояниям. Энергия активации темновой проводимости может определяться положением уровня Ферми и высотой потенциальных барьеров на границах колонн микрокристаллов.

2. Обнаружено, что в области температур $T = 210\text{-}230$ К изменяется характер температурных зависимостей фотопроводимости и времени фотоответа пленок nc-Si:H . Это указывает на то, что при $T = 210\text{-}230$ К происходит изменение процессов рекомбинации неравновесных носителей. Установлено, что в области температур $T < 210\text{-}230$ К время фотоответа практически не зависит от температуры, а показатель степени люкс-амперной характеристики принимает значения $\gamma < 0.5$. Это может быть связано с тем, что при $T < 210\text{-}230$ К имеет место туннельный механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc-Si:H .

3. Установлено, что при объемной доле кристаллической фазы в облученных фемтосекундными лазерными импульсами пленках a-Si:H порядка 7 % проводимость пленок возрастает на несколько порядков. При этом наблюдаемая энергия активации проводимости значительно уменьшается. Данные факты объясняются образованием в пленке при указанной доле кристаллической фазы перколяционного пути, состоящего из кремниевых нанокристаллов, в связи с чем, перенос носителей заряда по аморфной матрице сменяется их переносом по кремниевым нанокристаллам. Отличие наблюдаемого порога перколяции от теоретического может быть связано с частичной упорядоченностью в расположении кремниевых нанокристаллов вдоль направления сканирования лазерным лучом.

4. Обнаружено, что фотопроводимость пленок a-Si:H , подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению, немонотонно зависит от объемной доли кристаллической фазы. Вначале, с увеличением доли нанокристаллов фотопроводимость уменьшается по сравнению с фотопроводимостью аморфного кремния. Такое уменьшение может быть связано с увеличением концентрации дефектов типа оборванных связей в процессе образования нанокристаллов, которое приводит к уменьшению времени жизни неравновесных носителей. При доле кристаллической фазы

в районе 7 % фотопроводимость резко увеличивается. Увеличение фотопроводимости можно связать с появлением возможности переноса фотогенерированных носителей заряда по кремниевым нанокристаллам, что приводит к резкому возрастанию подвижности фотогенерированных носителей. Дальнейшее уменьшение фотопроводимости с ростом доли нанокристаллов в аморфной матрице может быть связано с появлением дополнительных рекомбинационных центров за счет процессов спалляции и окисления пленки.

5. На основании проведенных исследований предложена модель переноса и рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленка nc-Si/a-Si:H, учитывающая их многофазную структуру.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК $nc-Si:H$

Исследование таких внешних воздействий на оптические и фотоэлектрические свойства пленок $nc-Si:H$, как длительное освещение, высокотемпературный термический отжиг и облучение электронами представляет интерес как с практической точки зрения, так и с фундаментальной. Фундаментальная составляющая заключается в возможности изменяя структуру материала за счет внешних воздействий, детально исследовать корреляцию структурных, оптических и фотоэлектрических свойств. Так, например, облучение электронами полупроводников, в том числе и пленок $nc-Si:H$, может привести к созданию в них весьма значительной концентрации дефектов а, следовательно, появляется возможность исследовать влияние этих дефектов на физические свойства полупроводников. Подобного рода исследования важны для уточнения развитой модели переноса и рекомбинации носителей заряда в $nc-Si/a-Si:H$. Прикладная часть таких исследований связана с установлением возможности использования пленок $nc-Si:H$ во внешних условиях. Действительно, как уже отмечалось, $nc-Si:H$ является перспективным материалом для использования в тонкопленочной солнечной энергетике. Известно, что $a-Si:H$, изменяет свои свойства под действием длительного освещения (так называемый эффект Стеблера-Вронского). Выяснение стабильности к световому воздействию параметров $nc-Si:H$ является одной из важнейших задач для технических приложений. Исследование влияния облучения заряженными частицами на свойства $nc-Si:H$ могут быть важными с точки зрения оценки эффективности работы приборов на основе $nc-Si:H$ в космическом пространстве.

В данной главе анализируются природа, местоположение и возможные механизмы образования дефектов в $nc-Si:H$, созданных в результате длительного освещения, высокотемпературного термического отжига и облучения электронами. Подробно рассматриваются вопросы о влиянии созданных дефектов на механизмы переноса и рекомбинации носителей заряда. В начале каждого пункта данной главы кратко излагаются основные литературные данные, известные на момент постановки задачи, из анализа которых вытекают вопросы, решаемые в данной главе.

4.1. Влияние термического отжига на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H

Высокотемпературный термический отжиг пленок nc-Si:H приводит к эффузии водорода из пленки [217]. Максимальная скорость эффузии водорода из nc-Si:H наблюдается при температурах отжига $T_a=400$ °C и $T_a=600$ °C. Авторы [217] считают, что при температуре отжига пленок nc-Si:H равной 400 °C, происходит эффузия водорода с границ раздела колонн нанокристаллов, тогда как при $T_a=600$ °C водород выходит главным образом из аморфной фазы. Эффузия водорода из пленки nc-Si:H приводит к образованию в ней дефектов типа оборванных связей, основная часть которых находится на границах колонн нанокристаллов [46,170,217,218].

Об образовании дефектов при отжиге nc-Si:H свидетельствуют также исследования влияния термического отжига при $T_a=500$ °C на спектральную зависимость коэффициента поглощения пленки nc-Si:H с большой долей кристаллической фазы, проведенные авторами работы [113]. Авторы [113] обнаружили увеличение поглощения nc-Si:H в области $h\nu < 1.2$ эВ при отжиге пленки. Как уже отмечалось выше, поглощение nc-Si:H в этой области спектра связано с состояниями дефектов. Поэтому, по мнению авторов [113], увеличение поглощения пленки nc-Si:H при $h\nu < 1.2$ эВ в результате ее отжига связано с увеличением состояний дефектов в пленке, вызванным эффузией водорода. При отжиге пленки nc-Si:H наблюдается также небольшое увеличение коэффициента поглощения в области $h\nu > 1.8$ эВ [113].

Исследования, проведенные в работе [218] показали, что при отжиге пленки nc-Si:H может изменяться соотношение между аморфной и кристаллической фазами. Причем, для нелегированных пленок nc-Si:H и пленок nc-Si:H n-типа с большой изначальной долей кристаллической фазы ($X_c \sim 75$ %), наблюдается лишь небольшое увеличение кристаллической фазы с повышением температуры отжига. Однако, в случае nc-Si:H p-типа с исходным значением $X_c \sim 50$ % доля кристаллической фазы возрастает с увеличением температуры отжига более значительно. При высоких температурах отжига ($T_a=700$ °C) доля кристаллической фазы для всех исследованных в работе [218] образцов nc-Si:H приближается к 100 %.

Зависимость проводимости в нелегированных пленках nc-Si:H от температуры отжига исследовалась в работах [46,170,218]. При температурах отжига $T_a < 470$ °C, до тех пор, пока концентрация оборванных связей (N_{db}), измеряемая с помощью ЭПР,

была меньше 10^{18} см^{-3} , темновая проводимость не изменялась с увеличением температуры отжига. Однако, при $T_a > 470 \text{ }^\circ\text{C}$, когда $N_{db} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$, проводимость уменьшалась на 5 порядков. Авторы работы [46] объяснили зависимость проводимости от температуры отжига, влиянием на проводимость концентрации оборванных связей. При этом использовалась “барьерная” модель, согласно которой, в результате изменения концентрации оборванных связей на границах колонн, может варьироваться высота и форма потенциальных барьеров, определяющих проводимость nc-Si:H, в случае переноса по делокализованным состояниям. Численный расчет, проведенный для этого случая [46], показал, что при $N_{db} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ высота и толщина потенциальных барьеров практически не зависят от концентрации оборванных связей. Соответственно, и проводимость nc-Si:H не должна зависеть от концентрации оборванных связей при $N_{db} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В то же время при $N_{db} > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ расчеты показали, что высота и ширина барьеров возрастают с увеличением N_{db} , и проводимость nc-Si:H может уменьшиться на несколько порядков при увеличении концентрации оборванных связей всего в два раза.

По мнению авторов [170] указанную выше зависимость проводимости nc-Si:H от концентрации оборванных связей можно также объяснить на основе модели, предполагающей наличие перколяционного пути для носителей заряда в nc-Si:H. При $N_{db} < 10^{18} \text{ см}^{-3}$ существует перколяционный путь, по которому носители могут пройти через весь образец, не попадая при этом в области материала, содержащие оборванные связи. В этом случае, проводимость nc-Si:H не должна зависеть от концентрации оборванных связей и, следовательно, от температуры отжига. При $T_a > 470 \text{ }^\circ\text{C}$, когда концентрация оборванных связей превышает 10^{18} см^{-3} , перколяционный путь пропадает, и перенос носителей заряда осуществляется за счет прыжков по состояниям оборванных связей расположенных на границах колонн нанокристаллов, что может привести к наблюдаемому уменьшению проводимости nc-Si:H.

При температурах отжига $T_a > 600 \text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается увеличение темновой проводимости нелегированных пленок nc-Si:H [218]. По мнению авторов указанной работы, такое увеличение проводимости может являться следствием увеличения доли кристаллической фазы nc-Si:H при высоких температурах отжига.

Согласно работе [218], изменение с температурой отжига проводимости в случае легированных как донорами, так и акцепторами пленок nc-Si:H имеет иной характер, чем в случае нелегированных пленок. В случае пленок nc-Si:H как n-типа

(легированных фосфором), так и р-типа (легированных бором) проводимость практически не зависит от температуры отжига (наблюдается, однако, слабый рост σ_d при увеличении T_a для $\mu\text{-Si:H}$ р-типа). Авторы [218] предполагают, что независимость проводимости легированных пленок nc-Si:H от температуры отжига может быть связана со следующими двумя причинами: 1) в случае легированных пленок концентрация свободных носителей a , следовательно, и темновая проводимость весьма высоки, и относительное изменение проводимости пленки при отжиге практически незаметно; 2) эффузия водорода из пленки может происходить за счет разрыва связей Р-Н или В-Н, что, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации электрически активных атомов примеси и может, таким образом, компенсировать уменьшение проводимости, вызываемое увеличением высоты потенциальных барьеров на границах колонн микрокристаллов.

Как видно из приведенного краткого обзора в литературе также отсутствуют сравнительные исследования вызванных высокотемпературным термическим отжигом изменений спектральной зависимости коэффициента поглощения, проводимости и фотопроводимости nc-Si:H . Поэтому для дальнейшего анализа процессов переноса и рекомбинации неравновесных носителей в пленках nc-Si:H , а также выяснения корреляции между проводимостью, фотопроводимостью и оптическим поглощением nc-Si:H нами были проведены исследования влияния высокотемпературного термического отжига пленок nc-Si:H как р-, так и п-типа на их оптические и фотоэлектрические свойства. Для проведения высокотемпературного термического отжига в качестве образцов р-типа были выбраны пленки nc-Si:H с уровнем легирования бором $k=4 \cdot 10^{-6}$ (образец № 3, таблица 1.1), а образцы п-типа были представлены пленками nc-Si:H с уровнем легирования бором $k=3 \cdot 10^{-6}$ (образец № 2, таблица 1.1). Данный выбор был продиктован тем, что указанные пленки nc-Si:H обладали довольно большими значениями фоточувствительности (см. главу 3). Термический отжиг пленок проводился при различных температурах в интервале $T_a=300-600$ °С в вакууме при давлении $P=10^{-4}$ Па. Измерения оптических и фотоэлектрических свойств проводились в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) после отжига пленок в течение 30 мин. при температуре 180 °С.

На рисунке 4.1 (а) представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока, для неотожженной пленки nc-Si:H

Si:H p-типа, полученной методом PECVD (образец № 3, таблица 1.1), а также после ее отжига при различных температурах отжига в интервале $T_a=300-600$ °С. Спектральные зависимости относительного изменения коэффициента поглощения ($\alpha_{срп}^{an}/\alpha_{срп}^{unan}$), вызванного высокотемпературным отжигом этой пленки показаны на рис. 4.1 (b). Здесь $\alpha_{срп}^{an}$ и $\alpha_{срп}^{unan}$ – значения коэффициента поглощения отожженной и неотожженной пленки пс-Si:H соответственно. Как видно из рисунка 4.1 (b), наибольшие изменения коэффициента поглощения, вызванного высокотемпературным термическим отжигом происходят в области энергий квантов $h\nu < 1.2$ эВ. По мере увеличения температуры отжига до $T_a=500$ °С поглощение в области $h\nu < 1.2$ эВ возрастает, причем наибольший рост наблюдается в интервале температур отжига от 400 до 500 °С. При дальнейшем увеличении температуры отжига ($T_a > 500$ °С) коэффициент поглощения исследованной пленки пс-Si:H p-типа в области $h\nu < 1.2$ эВ несколько уменьшается. Заметим, что как видно из рисунка 4.1 (a), при температурах отжига $T_a > 400$ °С наблюдается также небольшое увеличение коэффициента поглощения пс-Si:H p-типа в области энергий квантов $h\nu > 1.2$ эВ.

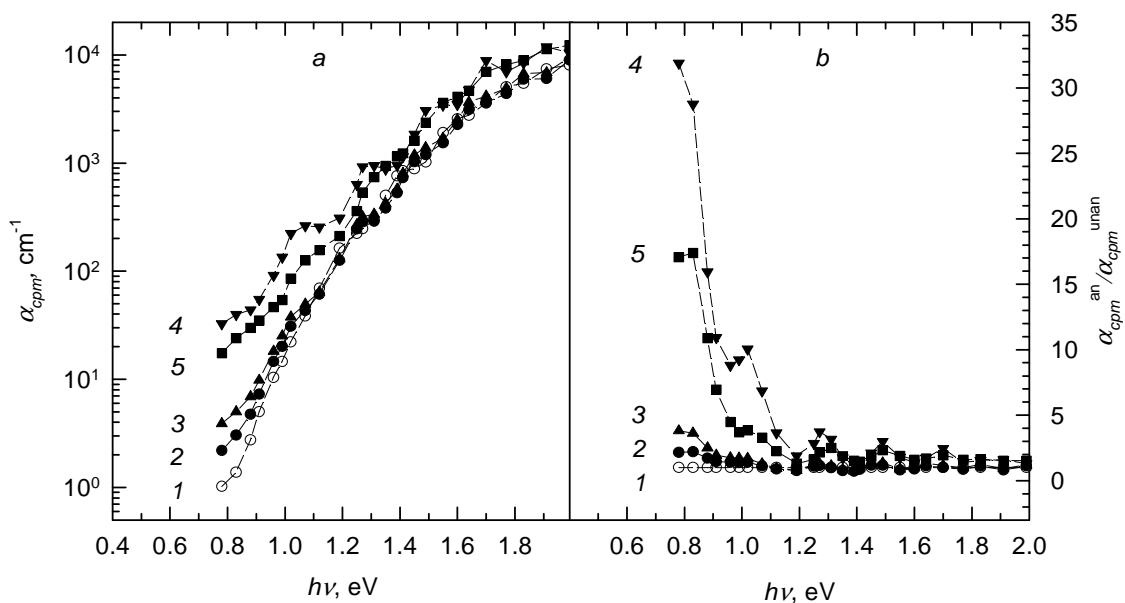


Рис. 4.1. Влияние температуры отжига пленки пс-Si:H p-типа (образец № 3, таблица 1.1) на спектральные зависимости ее коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока (a), и на спектральные зависимости относительного изменения ее коэффициента поглощения, вызванного отжигом (b). 1 – неотожженная пленка, 2 - $T_a=300$ °С, 3 - $T_a=400$ °С, 4 - $T_a=500$ °С, 5 - $T_a=600$ °С.

На рис. 4.2 представлены спектральные зависимости относительного коэффициента поглощения для неотожженной пленки nc-Si:H n-типа (образец № 2, таблица 1.1), а также после ее отжига при различных температурах в интервале $T_a=300-500$ °С. Как видно из приведенного рисунка, термический отжиг пленок nc-Si:H n-типа приводит к изменению коэффициента поглощения в области энергий кванта $h\nu < 1.1$ эВ. При увеличении температуры отжига от 300 до 500 °С наблюдается монотонное увеличение коэффициента поглощения пленки nc-Si:H n-типа в указанной области энергий кванта.

Таким образом, наиболее значительные изменения коэффициента поглощения пленок nc-Si:H p- и n-типа, вызванные термическим отжигом, происходят примерно в одной и той же области энергий кванта $h\nu < 1.1-1.2$ эВ. Правда, в случае термического отжига пленок nc-Si:H n-типа изменения коэффициента поглощения менее значительны, чем для образцов p-типа. Кроме того, в случае nc-Si:H n-типа, в отличие от p-типа, не наблюдается изменений коэффициента поглощения с температурой отжига в области $h\nu > 1.2$ эВ.

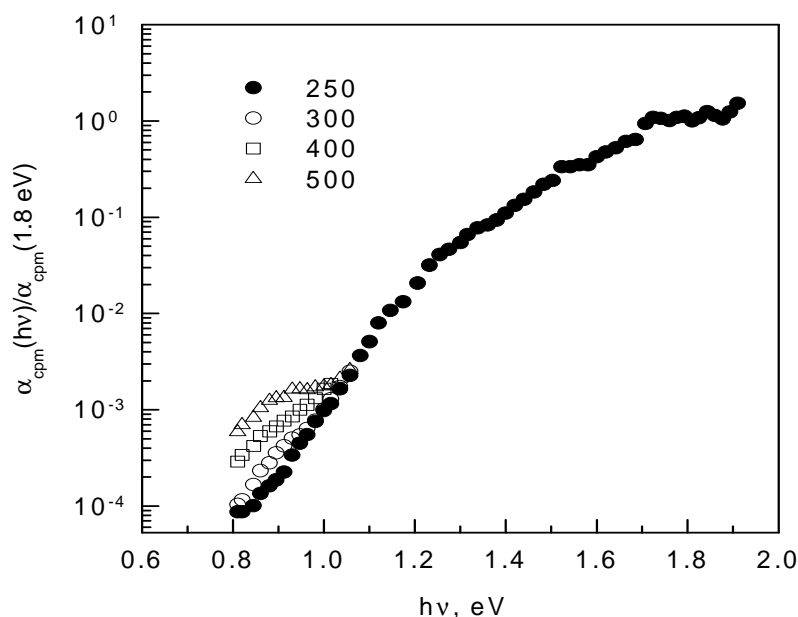


Рис. 4.2. Влияние температуры отжига пленки nc-Si:H n-типа (образец № 2, таблица 1.1) на спектральные зависимости ее коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока. Температуры отжига в градусах Цельсия указаны на рисунке. Значение $T_a=250$ °С соответствует неотожженному образцу.

Как было отмечено ранее поглощение пленок nc-Si:H в области энергий кванта $h\nu < 1.2$ эВ определяется состояниями дефектов в этом материале. Поэтому наблюдаемое

изменение величины поглощения в данной области энергий кванта может характеризовать изменение концентрации дефектов при отжиге nc-Si:H. Увеличение концентрации дефектов в пленках nc-Si:H при их отжиге может происходить за счет эффузии водорода [217,218]. В результате эффузии водорода из пленки, могут образовываться дополнительные дефекты типа оборванных связей, как на поверхности, так и внутри колонн. Однако, поскольку основная часть водорода, как уже отмечалось, расположена на границах колонн нанокристаллов, то можно ожидать, что в основном при отжиге пленки оборванные связи возникают именно на границах колонн. Согласно [217] максимальная скорость эффузии водорода с границ раздела колонн нанокристаллов nc-Si:H наблюдается при температуре 400 °С. Это согласуется с областью температур ($400\text{ °С} < T_a < 500\text{ °С}$), в которой наблюдаются наибольшие изменения коэффициента поглощения. Уменьшение поглощения, наблюдаемое в случае пленок nc-Si:H р-типа при $T_a=600\text{ °С}$, может быть вызвано реструктуризацией связей на поверхности колонн, приводящей к уменьшению концентрации оборванных связей. Наблюдаемое нами немонотонное изменение поглощения пленок nc-Si:H р-типа в области $h\nu < 1.2\text{ эВ}$ с температурой отжига согласуется с полученным в [46] немонотонным изменением величины сигнала ЭПР, соответствующего оборванным связям, для нелегированных пленок nc-Si:H, отожженных при разных температурах.

Заметим, что некоторый вклад в поглощение nc-Si:H могут давать оптические переходы с участием состояний аморфной фазы и экспоненциальных хвостов плотности состояний, возникающих вследствие структурного беспорядка и наличия границ раздела нанокристаллов в nc-Si:H. Изменение плотности этих состояний с температурой отжига может также привести к изменению спектральной зависимости поглощения.

Влияние температуры отжига на темновую проводимость (σ_d) и фотопроводимость ($\Delta\sigma_{ph}$), измеренную при $h\nu=1.3\text{ эВ}$ ($I=4\cdot 10^{15}\text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) и $h\nu=1.8\text{ эВ}$ ($I=6\cdot 10^{14}\text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$), пленки nc-Si:H р-типа (образец № 3, таблица 1.1) показано на рисунке 4.3. Фотопроводимость и темновая проводимость измерялись при комнатной температуре. Как видно из рисунка, с ростом температуры отжига величина σ_d возрастает. При дальнейшем увеличении температуры отжига темновая проводимость nc-Si:H р-типа начинает резко уменьшаться. Наибольшее уменьшение σ_d наблюдается в интервале температур $T_a=500\text{--}550\text{ °С}$. Отжиг при $T_a=600\text{ °С}$ приводит к некоторому увеличению темновой проводимости. Характер изменения фотопроводимости пленок nc-Si:H р-типа с

температурой отжига не зависит от энергии кванта в области $h\nu=1.3-1.8$ эВ и аналогичен характеру изменения $\sigma_d(T_a)$, за исключением высокотемпературной области, в которой $\Delta\sigma_{ph}(600^\circ\text{C}) < \Delta\sigma_{ph}(550^\circ\text{C})$.

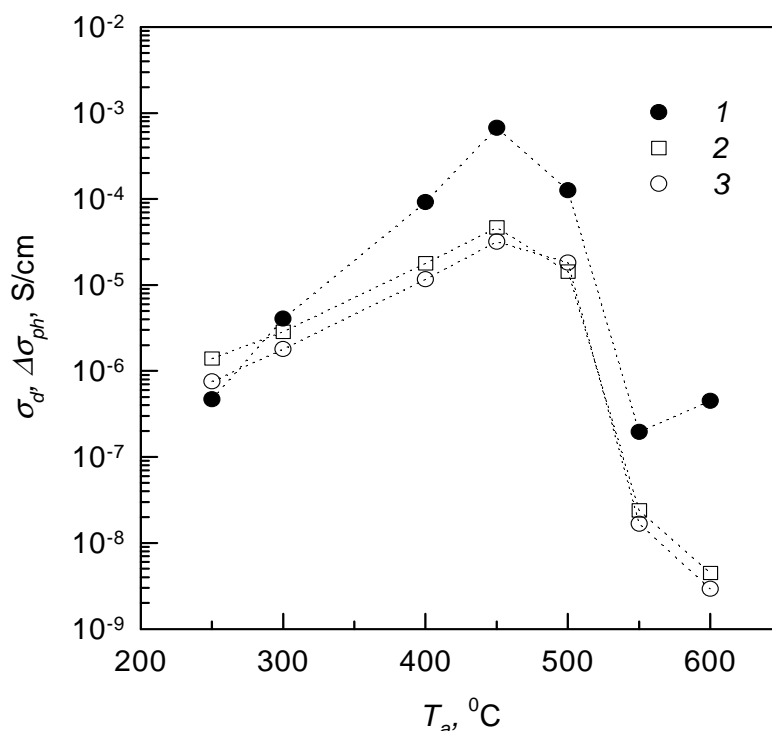


Рис. 4.3. Зависимости темновой проводимости σ_d (1) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$, измеренной при энергиях кванта $h\nu=1.8$ эВ (2) и $h\nu=1.3$ эВ (3), пленки nc-Si:H p-типа (образец № 3, таблица 1.1) от температуры отжига. Значение $T_a=250^\circ\text{C}$ соответствует неотожженному образцу.

Зависимости темновой проводимости и фотопроводимости, измеренной при $h\nu=1.8$ эВ ($I=6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}\text{с}^{-1}$) от температуры отжига пленки $\mu\text{c-Si:H}$ n-типа (образец № 2, таблица 1.1) показаны на рис. 4.4. Из рис. 4.4 видно, что проводимость и фотопроводимость nc-Si:H n-типа увеличиваются с повышением температуры отжига до $T_a=400^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении температуры отжига σ_d и $\Delta\sigma_{ph}$ начинают уменьшаться. Наиболее значительное уменьшение как темновой, так и фотопроводимости происходит в области температур отжига $T_a=450-500^\circ\text{C}$. Таким образом, характер изменения темновой проводимости и фотопроводимости образцов nc-Si:H n-типа аналогичен характеру изменения указанных величин для nc-Si:H p-типа. Однако, уменьшение проводимости и фотопроводимости для nc-Si:H n-типа начинается при немного меньших температурах отжига, чем для nc-Si:H p-типа.

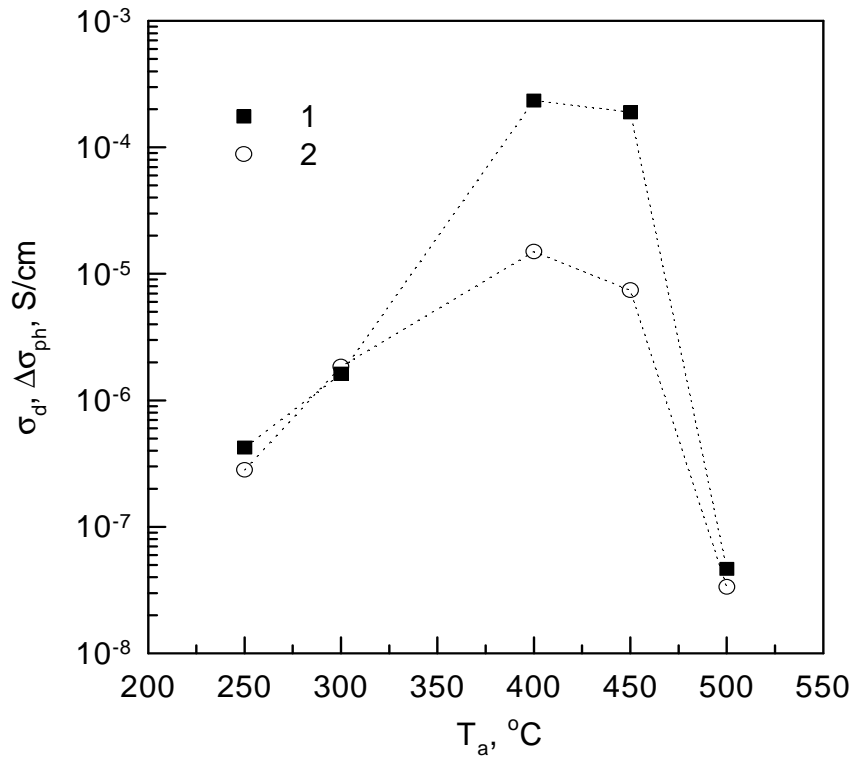


Рис. 4.4. Зависимости темновой проводимости σ_d (1) и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ (2), измеренной при энергии кванта $h\nu=1.8$ эВ, пленки nc-Si:H n-типа (образец № 2, таблица 1.1) от температуры отжига. Значение $T_a=250$ °C соответствует неотожженному образцу.

На рисунке 4.5 представлены температурные зависимости темновой проводимости пленок nc-Si:H p-типа (а) и n-типа (б), полученные при различных температурах отжига пленок. Как видно из рисунка, в независимости от температуры отжига, все температурные зависимости темновой проводимости имеют активационный характер. Причем, видна корреляция между величиной темновой проводимости и ее энергией активации: чем больше величина σ_d , тем меньше значение энергии активации.

Рассмотрим полученные результаты. Известно, что высокотемпературный отжиг аморфного гидрированного кремния приводит к увеличению концентрации электрически активных примесей [219]. Если предположить, что аналогичный процесс происходит в nc-Si:H, то увеличение проводимости с ростом T_a для $T_a \leq 450$ °C в случае nc-Si:H p-типа и $T_a \leq 400$ °C в случае nc-Si:H n-типа, по-видимому, также связано с ростом концентрации электрически активных атомов бора и, соответственно, со смещением уровня Ферми к краю валентной зоны. Смещение уровня Ферми к краю валентной зоны приведет также к уменьшению энергии активации проводимости (см. рис. 4.5). Кроме того, как отмечалось ранее, смещение уровня Ферми к потолку

валентной зоны должно приводить к увеличению величины фотопроводимости, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4.3 и 4.4). Заметим, что в случае пленки nc-Si:H n -типа, при смещении уровня Ферми к потолку валентной зоны должно сначала наблюдаться уменьшение проводимости и фотопроводимости. Однако, как уже отмечалось в образце nc-Si:H № 2 (образец из таблицы 1.1) уровень Ферми находится в середине запрещенной зоны в районе минимума плотности состояний. Поэтому, даже при сравнительно низких температурах отжига образца nc-Si:H № 2 ($T_a=300$ °C), за счет увеличения концентрации электрически активных атомов бора, уровень Ферми в нем значительно смещается к краю валентной зоны, и образец из “слабого” n -типа переходит в материал с ярко выраженной проводимостью p -типа. В связи с этим мы не наблюдаем в эксперименте уменьшения проводимости и фотопроводимости при отжиге пленки nc-Si:H n -типа (образец № 2, таблица 1.1).

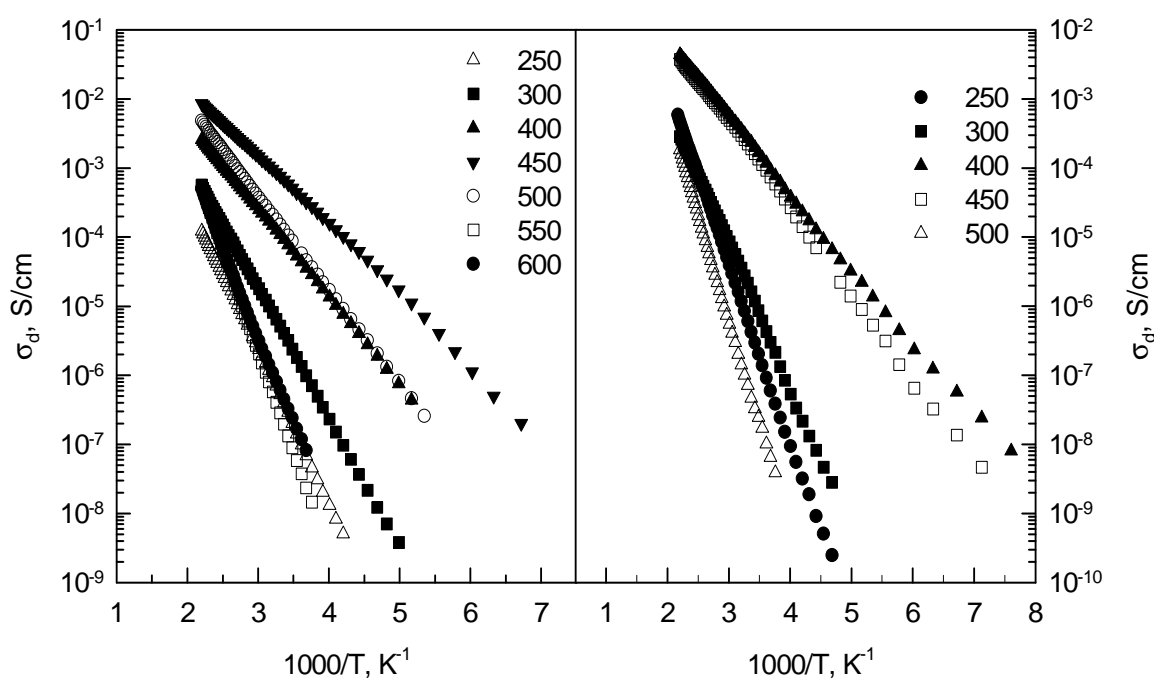


Рис. 4.5. Температурные зависимости темновой проводимости пленки nc-Si:H p -типа (образец № 3, таблица 1.1) (а) и n -типа (образец № 2, таблица 1.1) (б) при различных температурах отжига.

Температуры отжига в градусах Цельсия показаны на рисунке. Значение $T_a=250$ °C соответствует неотожженным образцам.

Об увеличении концентрации электрически активных атомов бора при отжиге пленки nc-Si:H может свидетельствовать совпадение зависимостей фотопроводимости от положения уровня Ферми для пленки nc-Si:H p -типа (образец № 2, таблица 1.1),

отожженной при различных температурах ($T_a \leq 450$ °С), и пленок р-типа, содержащих различную концентрацию атомов бора. Данные зависимости приведены на рисунке 4.6. Положение уровня Ферми (E_f) относительно потолка валентной зоны (E_v) определялось по формуле (3.5). Расчет производился без учета высоты потенциального барьера E_b . При этом минимальная металлическая проводимость принималась равной $\sigma_o = 150 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

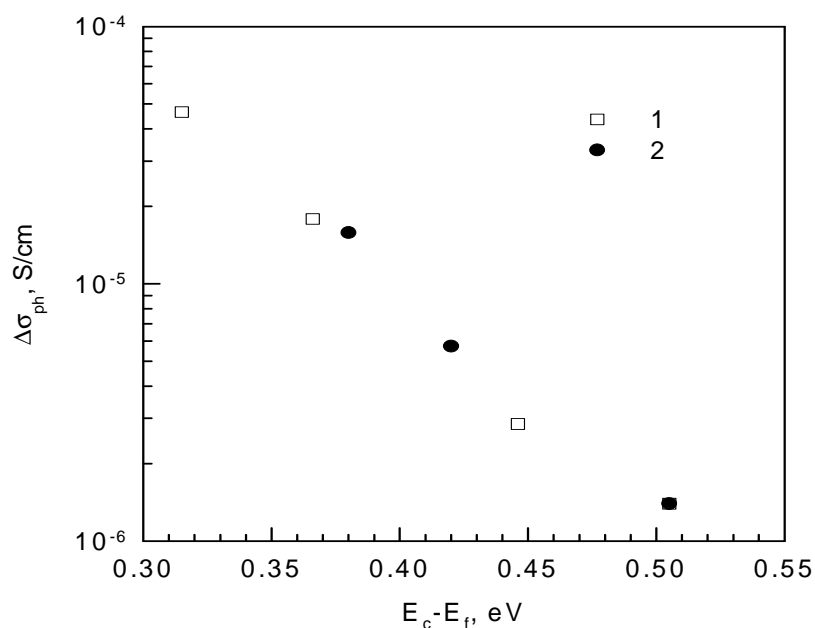


Рис. 4.6. Зависимости фотопроводимости от положения уровня Ферми для пленки nc-Si:H р-типа (образец № 3, таблица 1.1), отожженной при различных температурах (1), и пленок nc-Si:H р-типа (образцы № 3, 4, 5, таблица 1.1) с различным уровнем легирования бором (2).

Рассмотрим область высоких температур отжига. Наблюдаемые изменения проводимости и фотопроводимости nc-Si:H р-типа в области $T_a > 500$ °С и nc-Si:H n-типа в области $T_a > 450$ °С можно объяснить, если предположить, что в указанных областях температур отжига происходит эффузия водорода с границ нанокристаллов, формирующих колонны. Это должно привести к увеличению плотности состояний дефектов на границах нанокристаллов, смещению уровня Ферми внутри колонн к середине запрещенной зоны и, соответственно, к резкому уменьшению проводимости. Уменьшение фотопроводимости при данных T_a может быть вызвано как смещением уровня Ферми к середине запрещенной зоны, так и увеличением концентрации дефектов внутри колонн, которые могут играть роль рекомбинационных центров, особенно при комнатных температурах и выше. Наблюдаемое в случае пленок nc-Si:H р-типа уменьшение поглощения в области “хвоста” поглощения при $T_a > 500$ °С указывает на

возможность уменьшения концентрации дефектов на поверхности колонн. Такое уменьшение может быть связано с реструктуризацией межатомных связей на поверхности колонн в данной области температур. Как отмечалось выше, обнаруженное нами уменьшение поглощения в области “хвоста” поглощения nc-Si:H p-типа при $T_a > 500$ °C согласуется с данными работы [46], в которой наблюдалось уменьшение сигнала ЭПР, соответствующего оборванным связям, в результате отжига nc-Si:H при $T_a > 500$ °C. Наблюдаемое нами увеличение величины фотопроводимости пленки nc-Si:H p-типа при температурах отжига $T_a > 550$ °C (см. рис. 4.3) может быть связано с уменьшением концентрации рекомбинационных центров - дефектов на границах колонн нанокристаллов, за счет реструктуризации межатомных связей на поверхности колонн.

Таким образом, энергетические состояния на поверхности колонн нанокристаллов и состояния, определяемые границами нанокристаллов внутри колонн, в разной степени влияют на величину поглощения в области “хвоста” и величину фотопроводимости. Отсутствие корреляции между коэффициентом поглощения в области “хвоста” и величиной фотопроводимости указывает на то, что фотопроводимость отожженных пленок nc-Si:H зависит в основном от положения уровня Ферми, тогда как поглощение в области “хвоста” определяется концентрацией оборванных связей на границах колонн нанокристаллов. Данные полученные при отжиге пленки nc-Si:H p-типа при высоких температурах ($T_a > 500$ °C) указывают на то, что в качестве рекомбинационных центров могут выступать также состояния дефектов внутри колонн нанокристаллов.

4.2. Влияние длительного освещения на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H

На момент постановки задачи считалось установленным, что оптические и фотоэлектрические свойства nc-Si:H, обладающего проводимостью n-типа, не изменяются под действием длительного освещения. То есть в отличие от a-Si:H, эффект Стеблера-Вронского в nc-Si:H не наблюдается [167,214,220,221].

Согласно имеющимся в настоящее время представлениям, эффект Стеблера-Вронского в a-Si:H возникает в результате туннельной рекомбинации неравновесных носителей заряда, захваченных на хвосты плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости данного материала. По мнению авторов [167], отсутствие эффекта

Стеблера-Вронского в $nc\text{-Si:H}$ может объясняться тем, что поскольку ширина запрещенной зоны $c\text{-Si}$ меньше чем у $a\text{-Si:H}$, то электрон-дырочные пары создаются главным образом в кристаллической фазе $nc\text{-Si:H}$. Поскольку фотопроводимость, исследованных в работе [167] пленок $nc\text{-Si:H}$ определяется электронами (проводимость n -типа), то дырки будут оставаться в кристаллической фазе (задерживаясь потенциальным барьером, существующим на границе $c\text{-Si}$ с $a\text{-Si:H}$), и рекомбинация неравновесных носителей будет в основном осуществляться в кристаллическом кремнии. Согласно [167] это и может быть причиной того, что в слабо легированном бором $nc\text{-Si:H}$ эффект Стеблера-Вронского не наблюдается. С другой стороны авторы работы [220] для объяснения отсутствия фотоиндуцированных изменений свойств $nc\text{-Si:H}$ предполагают, что основным механизмом рекомбинации неравновесных носителей в этом материале является рекомбинация через состояния на границах нанокристаллов. Это препятствует туннельной рекомбинации неравновесных носителей, захваченных на хвосты зон, в результате которой могут возникать метастабильные изменения свойств $nc\text{-Si:H}$.

Отметим также, что хотя фотоиндуцированных изменений свойств $nc\text{-Si:H}$ в литературе не наблюдается, авторы [222] наблюдали метастабильные изменения темновой проводимости в нелегированных пленках $nc\text{-Si:H}$ при их быстром охлаждении в интервале температур 440-100 К. При этом наблюдалось увеличение значения проводимости $nc\text{-Si:H}$ на два порядка по сравнению с исходным значением. Исходное значение проводимости полностью восстанавливалось после десятиминутного отжига $nc\text{-Si:H}$ при температуре 440 К.

Как было отмечено, длительное освещение нелегированных пленок $nc\text{-Si:H}$, полученных методом PECVD и обладающих большими значениями проводимости и фотопроводимости, не приводит к заметным изменениям их проводимости и фотопроводимости. Однако, исследований влияния длительного освещения на слабо легированные акцепторами пленки $nc\text{-Si:H}$, которые обладают меньшими значениями проводимости и фотопроводимости, и для которых, следовательно, относительные изменения указанных параметров под действием освещения должны быть более заметны, проведено не было. Поэтому мы провели исследования влияния освещения на проводимость и фотопроводимость пленок $nc\text{-Si:H}$, полученных методом PECVD, с различным уровнем легирования бором (пленки № 1-5 в таблице 1.1). На рисунке 4.7

показаны полученные зависимости относительного изменения темновой проводимости σ_d^B/σ_d^A исследованных пленок от времени их освещения. Здесь σ_d^A и σ_d^B – проводимости пленок до и после их освещения соответственно. Пленки освещались былым светом лампы накаливания через тепловой фильтр с интенсивность 50 мВт/см^2 в атмосфере сухого воздуха при комнатной температуре. Проводимость σ_d^B измерялась через 1 минуту после выключения освещения.

Как видно из приведенного рисунка, освещение в атмосфере сухого воздуха по-разному влияет на проводимость пленок n- и p-типа. Освещение пленок p-типа увеличивает их проводимость, тогда как освещение пленок n-типа либо не изменяет проводимости (образец № 1, таблица 1.1), либо приводит к немонотонному изменению σ_d^B/σ_d^A (образец № 2, таблица 1.1). В последнем случае проводимость пленки сначала уменьшается, а затем возрастает.

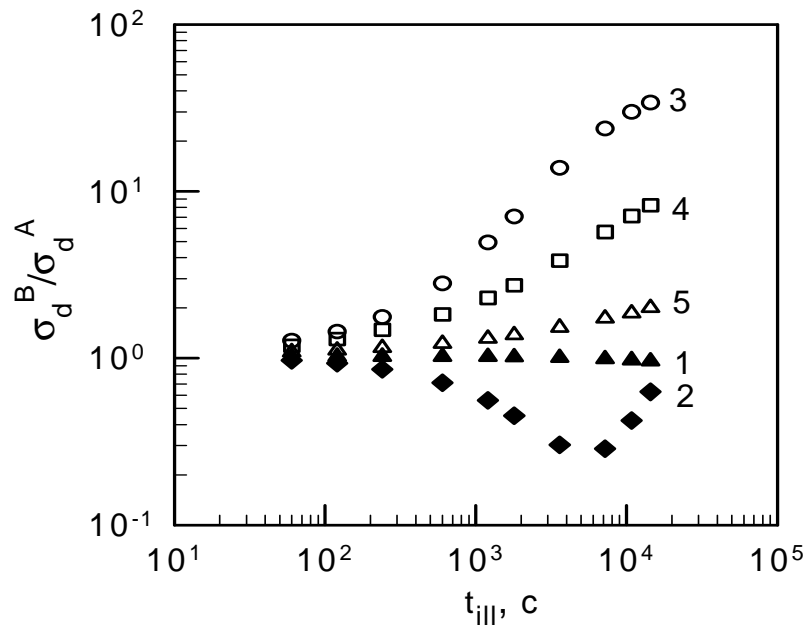


Рис. 4.7. Зависимости относительного изменения темновой проводимости nc-Si:H (σ_d^B/σ_d^A) от времени освещения (t_{ill}) в атмосфере сухого воздуха. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам исследованных образцов из таблицы 1.1.

На рисунке 4.8 представлены зависимости относительного изменения фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}^B/\Delta\sigma_{ph}^A$ исследованных пленок nc-Si:H от времени их освещения белым светом лампы накаливания с интенсивность 50 мВт/см^2 в атмосфере сухого воздуха. Здесь $\Delta\sigma_{ph}^A$ и $\Delta\sigma_{ph}^B$ – соответственно фотопроводимости пленок до и после освещения. Как видно из рисунка, длительное освещение пленок nc-Si:H n-типа не

приводит к заметным изменениям их фотопроводимости. В то же время фотопроводимость пленок р-типа увеличивается в результате длительного освещения пленок в атмосфере сухого воздуха.

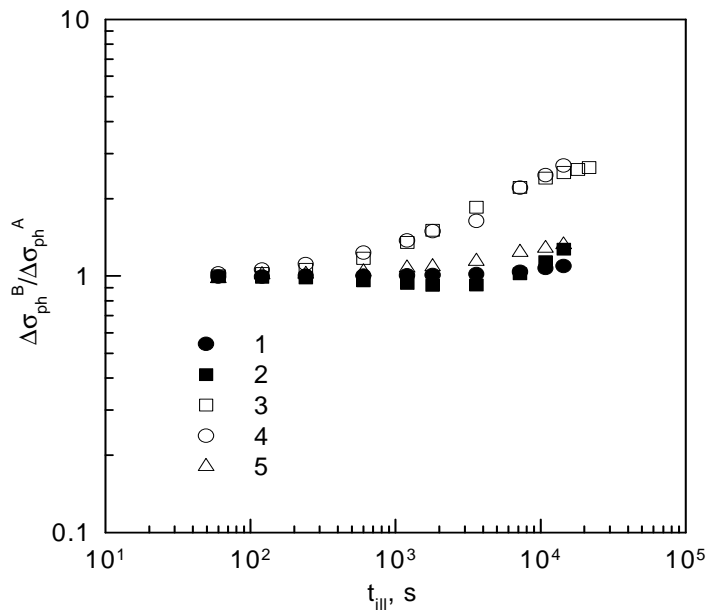


Рис. 4.8. Зависимости относительного изменения фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}^B/\Delta\sigma_{ph}^A$) от времени освещения (t_{ill}) пленок пс-Si:H в атмосфере. Номера кривых на рисунке соответствуют номерам исследованных образцов из таблицы 1.1.

Наши измерения показали, что изменения проводимости и фотопроводимости пленок пс-Si:H в результате их освещения зависят от окружающей образец среды (вакуум или воздух). На рисунке 4.9 (а, б) представлены зависимости относительного изменения проводимости σ_d^B/σ_d^A и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}^B/\Delta\sigma_{ph}^A$ образца № 3 из таблицы 1.1 (для которого наблюдались максимальные изменения проводимости и фотопроводимости в результате освещения) от времени освещения его в различных условиях. Как видно из данного рисунка, освещение образца в вакууме 10^{-3} Па не приводит к изменению проводимости и фотопроводимости образца (кривые 1). В то же время освещение образца в атмосфере сухого воздуха увеличивает его проводимость и фотопроводимость (кривые 3). Снижение давления остаточных газов в камере приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов (кривые 2). Для всех остальных исследованных образцов, за исключением образца № 2, наблюдалось аналогичное влияние давления окружающего воздуха на изменения проводимости σ_d^B/σ_d^A и фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}^B/\Delta\sigma_{ph}^A$ в результате их освещения.

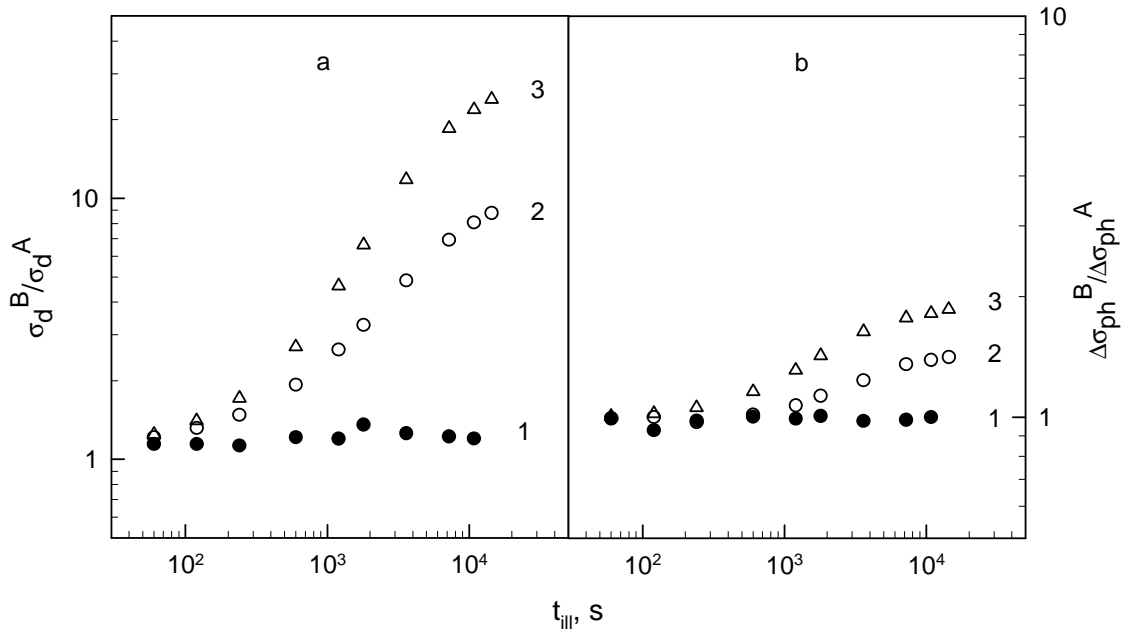


Рис. 4.9. Зависимости относительных изменений проводимости (а) и фотопроводимости (б) пленки p-Si:H (образец № 3, таблица 1.1) от времени ее освещения в вакууме 10^{-3} Па (1) и в сухом воздухе при давлении 10 Па (2) и 10^5 Па (3).

В случае образца № 2 (из таблицы 1.1) изменение проводимости в результате освещения наблюдается как в атмосфере сухого воздуха, так и в вакууме. Однако, характер изменения проводимости образца № 2 от времени освещения зависит от давления остаточных газов в камере. Полученные данные относительного изменения проводимости σ_d^B/σ_d^A от времени освещения для образца № 2 представлены на рис. 4.10. Как видно из рисунка, при освещении пленки в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) наблюдается уменьшение σ_d^B/σ_d^A (кривая 1). Увеличение давления остаточных газов в камере приводит к увеличению проводимости при временах освещения $t_{ill} > 4 \cdot 10^3$ с. Из рисунка 4.10 видно также, что освещение образца № 2 в атмосфере сухого воздуха с давлением $P=10^5$ Па и $P=10$ Па приводит сначала к уменьшению σ_d^B/σ_d^A при увеличении времени освещения, а затем уменьшение σ_d^B/σ_d^A сменяется увеличением (кривые 2, 3). Заметим, что фотопроводимость образца № 2 при комнатной температуре существенно не изменяется под действием длительного освещения осуществляемого как в вакууме, так и в атмосфере окружающего воздуха.

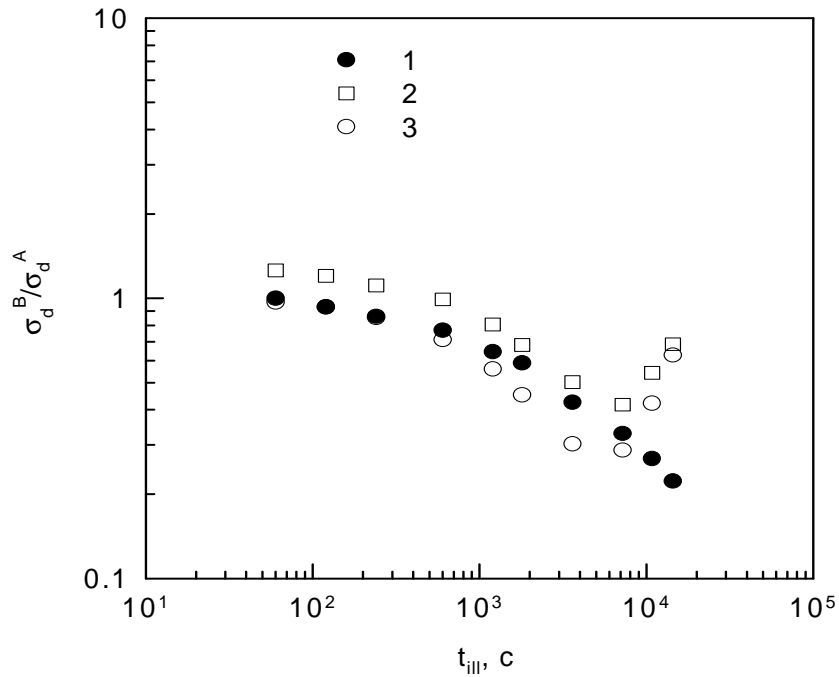


Рис. 4.10. Относительные изменения темновой проводимости (σ_d^B/σ_d^A) образца № 2 (PECVD, $k=3 \cdot 10^{-6}$) при его освещении в вакууме с давлением $P=10^{-3}$ Па (1) и в окружающей атмосфере с давлением $P=10$ Па (2) и $P=10^5$ Па (3).

На рисунке 4.11 представлены зависимости относительного изменения темновой проводимости σ_d^B/σ_d^A пленок nc-Si:H, полученных методом PECVD, от величины проводимости в отожженном состоянии σ_d^A после освещения пленок в атмосфере и в вакууме в течение четырех часов. В левой части рисунка представлены данные для пленок nc-Si:H n-типа, а в правой – для пленок p-типа. Видно, что эффект влияния освещения на проводимость исследованных пленок возрастает с уменьшением их проводимости в отожженном состоянии.

На рисунке 4.12 показаны изменения отношения фотопроводимости после освещения пленок в течение четырех часов, как в вакууме, так и в атмосфере сухого воздуха к фотопроводимости пленок в отожженном состоянии в зависимости от $\Delta\sigma_{ph}^A$. В левой части рисунка представлены данные для пленок nc-Si:H n-типа, а в правой – для пленок p-типа. Как видно из рисунка, при освещении всех исследованных пленок их фотопроводимость практически не изменяется в вакууме ($P=10^{-3}$ Па). В то же время, при освещении в атмосфере для пленок p-типа наблюдается увеличение фотопроводимости.

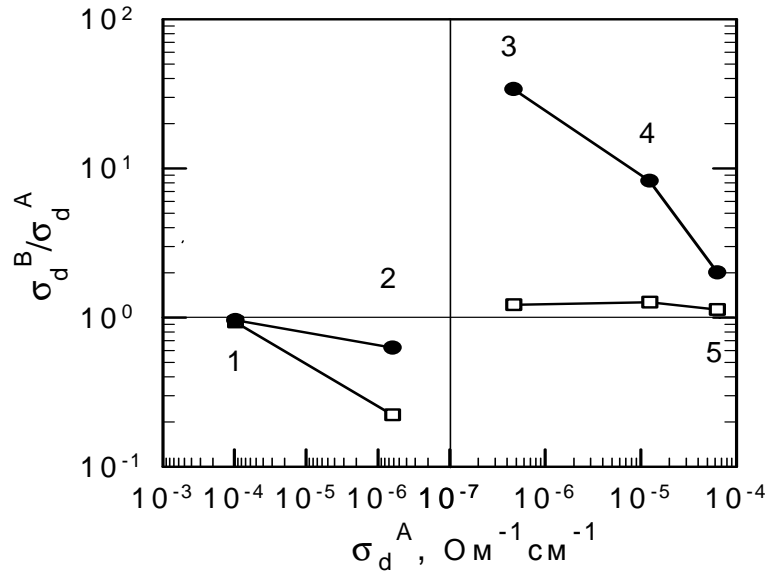


Рис. 4.11. Зависимость относительного изменения темновой проводимости (σ_d^B / σ_d^A) после освещения пленок пс-Si:H с различным уровнем легирования бором (k) в течение 4-х часов в атмосфере (●) и в вакууме (□) от проводимости в отожженном состоянии (σ_d^A). Цифры на графике соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1: № 1 – $k=2 \cdot 10^{-6}$, № 2 – $k=3 \cdot 10^{-6}$, № 3 – $k=4 \cdot 10^{-6}$, № 4 – $k=5 \cdot 10^{-6}$, № 5 – $k=10^{-5}$.

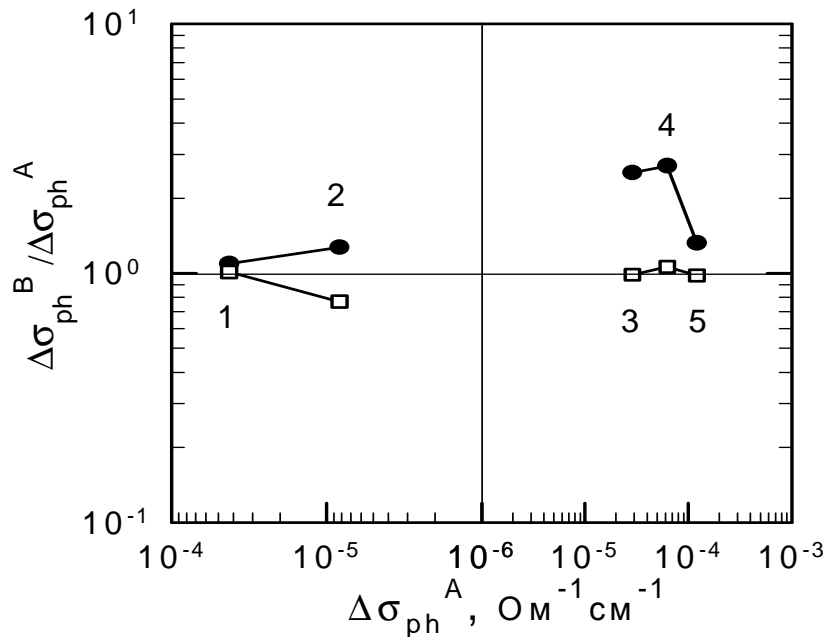


Рис. 4.12 Зависимость относительного изменения фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}^B / \Delta\sigma_{ph}^A$) после освещения пленок пс-Si:H с различным уровнем легирования бором (k) в течение 4-х часов в атмосфере (●) и в вакууме (□) от фотопроводимости в отожженном состоянии ($\Delta\sigma_{ph}^A$). Цифры на графике соответствуют номерам образцов из таблицы 1.1: № 1 – $k=2 \cdot 10^{-6}$, № 2 – $k=3 \cdot 10^{-6}$, № 3 – $k=4 \cdot 10^{-6}$, № 4 – $k=5 \cdot 10^{-6}$, № 5 – $k=10^{-5}$.

Проведенные исследования показали, что отжиг пленок при температуре 180 °С в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) восстанавливает исходные значения проводимости и фотопроводимости. На рисунке 4.13 представлены температурные зависимости проводимости отожженного в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) при температуре 180 °С образца № 3 (таблица 1.1) до (1) и после (2) его освещения при комнатной температуре в течение четырех часов в сухом воздухе при давлении 10 Па. Измерения проводимости в обоих случаях проводились в вакууме 10^{-3} Па при повышении температуры. Из рисунка видно, что длительное освещение в атмосфере сухого воздуха образца № 3 (из таблицы 1.1) приводит к увеличению проводимости и уменьшению величины энергии активации проводимости (кривая 2). По мере повышения температуры (кривая 2) наблюдается постепенный отжиг изменения проводимости, вызванного освещением образца в атмосфере сухого воздуха, и при $T>450-460$ К исходное значение проводимости пленки восстанавливается. Аналогичные зависимости отжига изменений проводимости, вызванных освещением, были получены для всех исследованных пленок, за исключением образца № 2 (из таблицы 1.1). В случае образца № 2 наблюдался немонотонный отжиг вызванного освещением изменения проводимости.

Рассмотрим полученные результаты. Согласно нашим данным, при освещении образцов в атмосфере сухого воздуха происходят значительные увеличения проводимости образцов nc-Si:H p-типа. Так как в вакууме изменений проводимости при освещении у этих образцов не наблюдается, то можно предположить, что наблюдаемый эффект связан с присутствием кислорода. Кислород может адсорбироваться как на внешней поверхности пленки nc-Si:H, так и на поверхности пор внутри пленки. Известно, что кислород, адсорбированный на поверхности, обладает большим сечением захвата для электронов и малым сечением захвата для дырок. Поэтому фотогенерированные электроны будут захватываться на состояния адсорбированных молекул кислорода. Потенциальный барьер, связанный с присутствием тонкого окисного слоя на поверхности колонн, должен препятствовать выбросу захваченных электронов в объем колонны и, соответственно, их рекомбинации с неравновесными дырками. По нашему мнению, это может приводить к увеличению концентрации свободных дырок в пленке и, следовательно, к наблюдаемому увеличению проводимости после прекращения освещения. Относительное изменение проводимости,

связанное с рассмотренным процессом, должно уменьшаться с ростом проводимости материала, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 4.11).

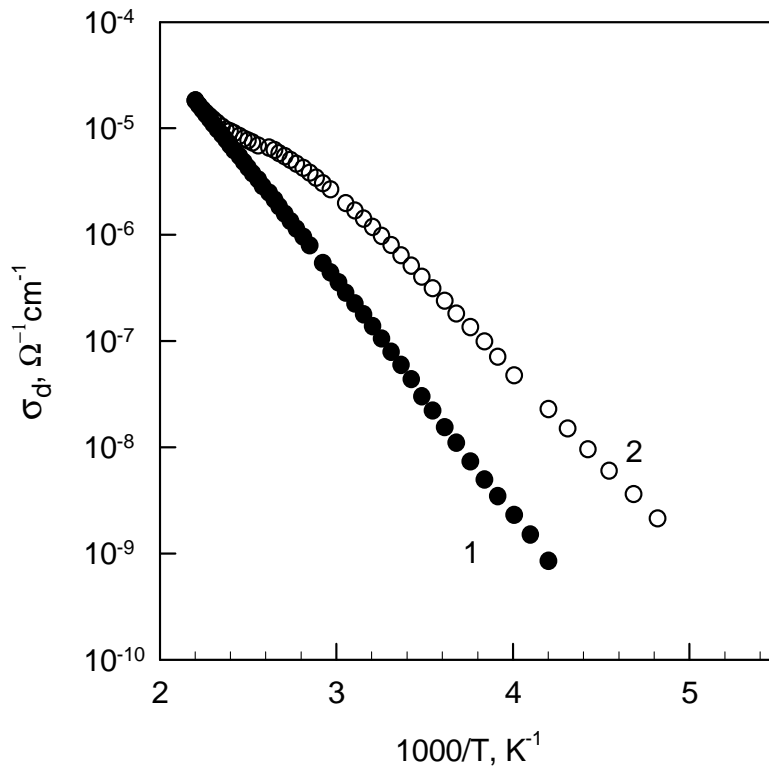


Рис. 4.13. Температурные зависимости темновой проводимости отожженного в вакууме образца № 3 (таблица 1.1) до (1) и после (2) его освещения в течение 4 часов в сухом воздухе при давлении 10 Па. Измерения проводились в вакууме 10^{-3} Па.

Предложенная модель позволяет также объяснить наблюдаемое увеличение фотопроводимости при освещении в атмосфере сухого воздуха пленок nc-Si:H p-типа. При захвате электронов на адсорбированные кислородные состояния происходит разделение фотогенерированных электронов и дырок, что приводит к увеличению времени жизни дырок и, следовательно, к увеличению фотопроводимости. При этом относительное изменение фотопроводимости должно уменьшаться с ростом фотопроводимости nc-Si:H, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 4.12).

По нашему мнению, отжиг пленки в вакууме должен приводить к десорбции молекул кислорода с поверхности колонн нанокристаллов и, соответственно, к отсутствию фотоиндуцированных изменений проводимости и фотопроводимости при освещении отожженных пленок nc-Si:H p-типа в вакууме.

В случае образцов n-типа захват неравновесных электронов на состояния адсорбированного на поверхности кислорода не должен приводить к изменению

проводимости и фотопроводимости материала в результате его освещения в атмосфере, что и наблюдается в эксперименте.

Отдельного рассмотрения заслуживают наблюдаемые изменения проводимости для образца № 2, который является материалом n-типа. При освещении образца № 2 в вакууме его проводимость уменьшается (рис. 4.10). По нашему мнению, это может свидетельствовать об образовании дефектов в образце при его освещении. Процесс образования при освещении дефектов типа оборванных связей хорошо изучен в a-Si:H [176]. Можно предположить, что в nc-Si:H, как и в a-Si:H, при освещении образуются дефекты типа оборванных связей. Как уже отмечалось, большинство оборванных связей в nc-Si:H находится на границах колонн нанокристаллов. Поэтому возможно, что при освещении nc-Si:H в результате рекомбинации неравновесных носителей вблизи границ колонн выделяется энергия, которая идет на образование дополнительных оборванных связей на границах колонн. Отметим, что также не исключена возможность возникновения дефектов типа оборванных связей и в самих колоннах нанокристаллов. По-видимому, образование оборванных связей происходит во всех исследованных образцах, однако изменение их концентрации может проявляться лишь в образцах с малой исходной концентрацией дефектов. Можно предположить, что образец № 2 (из таблицы 1.1), в отличие от других исследованных образцов, имеет меньшую плотность состояний дефектов. Поэтому при образовании дополнительных состояний, связанных с дефектами, высота потенциального барьера на границах между колоннами может увеличиться. Увеличение высоты барьера должно привести к уменьшению подвижности электронов, а значит, и к уменьшению проводимости.

На изменение высоты потенциального барьера при освещении пленки и, соответственно, энергии активации подвижности в образце № 2 косвенным образом указывают представленные на рис. 4.14 температурные зависимости фотопроводимости для образца № 2 в отожжённом состоянии (кривая А) и после его освещения в вакууме в течение четырех часов (кривая В). В области низких температур температурные зависимости фотопроводимости имеют активационный характер. Наблюдаемое увеличение энергии активации температурной зависимости фотопроводимости образца № 2 после его освещения в вакууме может быть связано с увеличением энергии активации подвижности, определяемой потенциальным барьером на границах колонн.

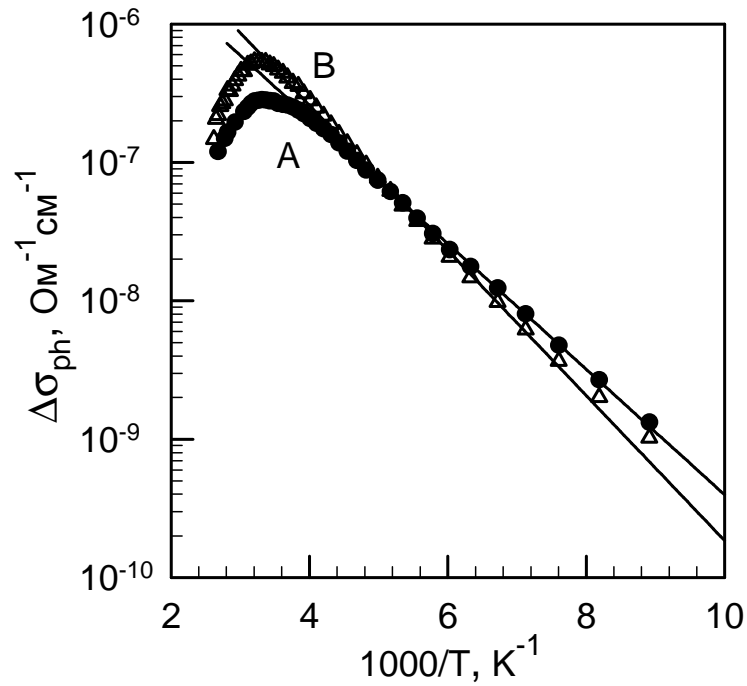


Рис. 4.14. Температурные зависимости фотопроводимости образца № 2 (таблица 1.1) в отожженном состоянии (А) и после его освещения в течение 4-х часов в вакууме (В). Измерения проводились при освещении пленки светом с энергией кванта $h\nu=1.8$ эВ и интенсивностью $I=6 \cdot 10^{14}$ $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$.

Заметим, что к уменьшению проводимости в результате освещения образца № 2 в вакууме могут привести также оборванные связи, образующиеся под действием освещения, внутри колонн нанокристаллов. Как отмечалось в пункте 3.1, уровень Ферми образца № 2 находится в минимуме плотности состояний запрещенной зоны колонны nc-Si:H. В этом случае, образованные в результате освещения дефекты, могут сместить уровень Ферми к середине запрещенной зоны колонны и тем самым привести к уменьшению проводимости.

При освещении образца № 2 в результате уменьшения подвижности электронов его проводимость может стать биполярной. Поэтому наблюдаемый рост проводимости образца № 2 после его длительного освещения в атмосфере (кривая 3 на рис. 4.10), возможно, объясняется увеличением вклада дырочной составляющей проводимости, так же как и в рассмотренных выше образцах p-типа.

Подтверждением приведенной выше интерпретации изменений проводимости пленок nc-Si:H под действием освещения может служить тот факт, что проводимость образца № 2 в результате длительного освещения практически не изменяется (наблюдается лишь небольшое увеличение проводимости при освещении в атмосфере

сухого воздуха) после термического отжига образца при температурах $T_a \leq 400$ °С. Как было отмечено, в результате термического отжига образца при $T_a \leq 400$ °С, его уровень Ферми смещается к потолку валентной зоны и образец становится материалом р-типа, обладающим большой величиной проводимости. Согласно приведенной выше интерпретации, для пленок nc-Si:H р-типа, обладающих большой проводимостью, не должно наблюдаться заметных изменений проводимости в результате освещения как в вакууме, так и в атмосфере сухого воздуха.

Как было отмечено в начале данного раздела проведенные выше исследования и рассуждения относились к пленкам nc-Si:H, полученным методом PECVD. В случае пленки nc-Si:H, полученной методом ECRCVD (образец № 6, таблица 1.1), при длительном освещении как в вакууме, так и в атмосфере окружающего воздуха мы не обнаружили никаких изменений в значениях ее темновой и фотопроводимости. Это может быть связано с тем, что образец № 6 является образцом n- типа и обладает относительно большой проводимостью. На фоне довольно высокой проводимости образца № 6 не заметно изменение проводимости вызванное образованием дефектов типа оборванных связей на границах или внутри колонн нанокристаллов в результате освещения. Относительно большая подвижность электронов в образце № 6 исключает возможность вклада в проводимость дырочной составляющей и, следовательно, изменений проводимости и фотопроводимости за счет адсорбции кислорода.

Измерение спектральных зависимостей коэффициента поглощения исследованных пленок в области энергий кванта $h\nu=0.8-1.8$ эВ не выявило различий в коэффициентах поглощения отожженных пленок nc-Si:H и пленок nc-Si:H, подвергнутых длительному освещению как в вакууме так и в окружающей атмосфере. Тот факт, что в результате освещения пленок nc-Si:H не увеличивается поглощение в области “хвоста”, по-видимому, свидетельствует о том, что концентрация состояний адсорбированных атомов кислорода и образующихся под действием освещения дефектов, дающих вклад в поглощение, существенно ниже концентрации оборванных связей изначально имеющихся в пленке.

4.3. Влияние облучения электронами на оптические и фотоэлектрические свойства nc-Si:H

На момент постановки задачи в литературе имелись данные по оптическим и фотоэлектрическим свойствам пленок nc-Si:H, облученных быстрыми электронами с энергиями ≥ 1 МэВ. При облучении нелегированных пленок nc-Si:H электронами с энергией 1 МэВ (доза облучения при этом составляла $2.7 \cdot 10^{18}$ см⁻²) наблюдалось увеличение поглощения в области “хвоста” поглощения ($h\nu < 1.2$ эВ), а также уменьшение темновой и фотопроводимости [223-225]. Так как при $h\nu < 1.2$ эВ поглощение nc-Si:H определяется дефектами, то увеличение поглощения в области “хвоста” может свидетельствовать об увеличении концентрации дефектов в результате облучения электронами. По мнению авторов [223-225], увеличение концентрации дефектов приводит к смещению уровня Ферми и к увеличению числа рекомбинационных центров. Это в свою очередь может привести к наблюдаемым уменьшениям темновой и фотопроводимости.

При облучении нелегированных пленок nc-Si:H электронами изменяется также и показатель люкс-амперной характеристики [225]. А именно, после облучения пленки электронами показатель γ возрастает и примерно становится равным 1 практически во всей области исследованных в работе [225] температур ($T=40-300$ К). По мнению авторов [225], это может свидетельствовать о мономолекулярной рекомбинации неравновесных носителей в облученных электронами пленках nc-Si:H.

При облучении полупроводников электронами, одним из важнейших параметров является энергия последних. Так, при облучении кристаллического кремния электронами с энергией порядка 1 МэВ возможен “ударный” механизм образования радиационных дефектов (в результате упругого соударения налетающего электрона с атомом вещества). В то же время при энергиях несколько десятков кэВ, основным является подпороговое дефектообразование [226]. Аналогичная ситуация наблюдается и для аморфного гидрированного кремния: в случае облучения a-Si:H электронами с энергией десятки кэВ возможно образование лишь оборванных связей Si, тогда как при энергиях электронов 1-20 МэВ, кроме образования оборванных связей, может происходить и смещение атомов Si из узлов решетки [227]. Таким образом, при облучении электронами как аморфного, так и кристаллического кремния различными

являются два случая: облучение электронами с энергией, превышающей 1 МэВ и с энергией в десятки кэВ.

Поскольку nc-Si:H представляет собой многофазную систему, состоящую из аморфного кремния, колонн нанокристаллов и границ раздела, то представляется интересным провести исследования влияния на свойства nc-Si:H облучения электронами с энергией в десятки кэВ, которая ниже порога дефектообразования в кристаллическом кремнии. Поэтому нами исследовалось влияние облучения nc-Si:H быстрыми электронами с энергией 40 кэВ на его оптические и фотоэлектрические свойства, а также влияние на указанные свойства термического отжига созданных при облучении дефектов. Измерения были проведены на пленках nc-Si:H, полученных методом ECRCVD (образец № 6, таблица 1.1), поскольку параметры этих пленок стабильны, в частности не изменяются при их длительном освещении (см. пункт 4.2). Облучение пленок производилось потоком электронов плотностью $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Полная доза облучения при этом составляла $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Термический отжиг созданных под действием облучения дефектов проводился в интервале температур $T_a = 30-180 \text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме 10^{-3} Па .

На рис. 4.15 показаны спектральные зависимости относительного коэффициента поглощения $\alpha_{\text{срм}}(h\nu)/\alpha_{\text{срм}}(1.8\text{эВ})$, полученные методом постоянного фототока, для пленки nc-Si:H до ее облучения электронами (кривая 1) и после облучения (кривая 2). Из рисунка следует, что облучение nc-Si:H электронами с энергией 40 кэВ значительно увеличивает коэффициент поглощения nc-Si:H в области “хвоста” поглощения ($h\nu < 1.2 \text{ эВ}$).

Как уже неоднократно отмечалось поглощение в данной области энергий кванта определяется состояниями дефектов типа оборванных связей в nc-Si:H. Соответственно, полученный результат указывает на увеличение концентрации дефектов в результате облучения nc-Si:H электронами с энергией 40 кэВ. Наши измерения показали, что повышение температуры образцов после их облучения приводит к уменьшению поглощения в “дефектной области” спектра и, соответственно, к отжигу дефектов, вызванных облучением электронами nc-Si:H. В качестве иллюстрации на рисунке 4.15 также показаны спектральные зависимости $\alpha_{\text{срм}}(h\nu)/\alpha_{\text{срм}}(1.8\text{эВ})$, измеренные при комнатной температуре, для облученной пленки после ее отжига в течение 5 минут при различных температурах (кривые 3-6). Полностью исходное значение коэффициента

поглощения в области энергий квантов, меньших 1.2 эВ, восстанавливается после отжига облученной пленки при температуре 180 °С в течение 1 часа (кривая 6).

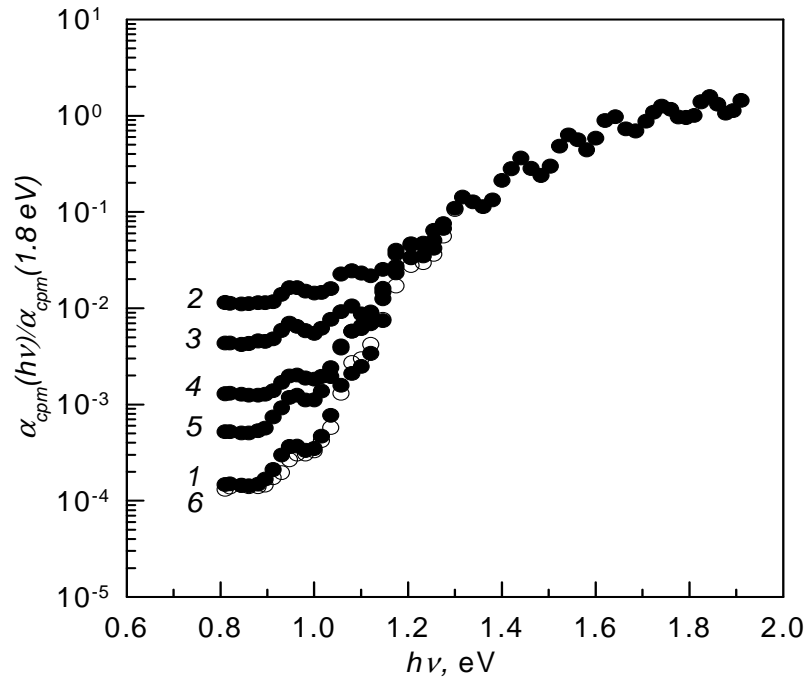


Рис. 4.15. Спектральные зависимости относительного коэффициента поглощения ($\alpha_{\text{спм}}(h\nu)/\alpha_{\text{спм}}(1.8 \text{ eV})$) пленок n-Si:H (образец № 6, таблица 1.1) до их облучения (1), после облучения (2), после облучения и отжига при температурах 110 °С (3), 165 °С (4) и 180 °С (5) в течение 5 минут, а также при температуре 180 °С (6) в течение 1 часа.

На рисунке 4.16 показаны температурные зависимости полной проводимости пленки n-Si:H при ее освещении ($\sigma_{\text{ill}} = \Delta\sigma_{\text{ph}} + \sigma_d$), измеренные до облучения пленки электронами, после облучения электронами, а также для облученной пленки после ее отжига в течение 5 минут при различных температурах. Как видно из рисунка в результате облучения электронами величина σ_{ill} уменьшается. Отжиг облученной пленки приводит к возрастанию σ_{ill} .

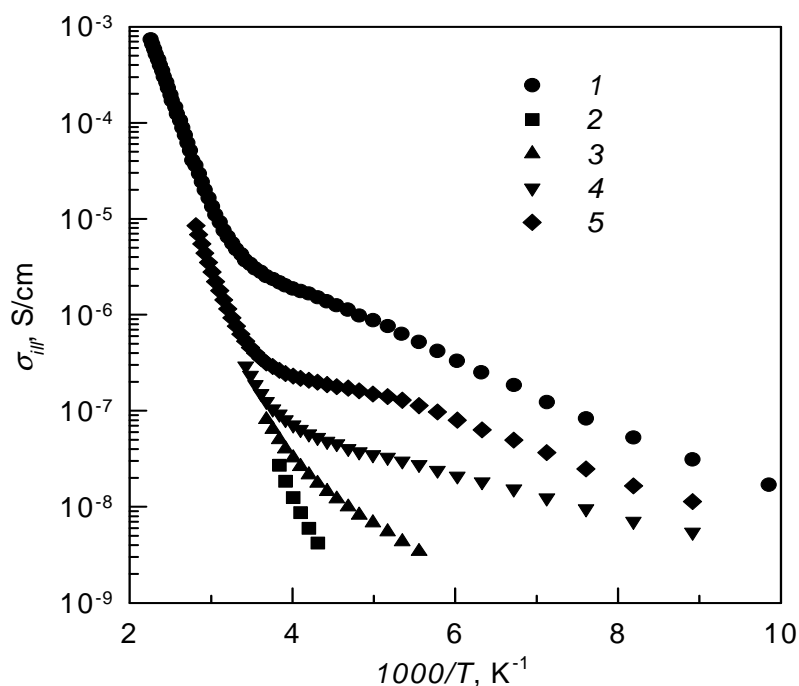


Рис. 4.16. Температурные зависимости полной проводимости при освещении ($\sigma_{ill} = \sigma_d + \Delta\sigma_{ph}$) пленок n-Si:H до их облучения (1), после облучения (2), после облучения и отжига при температурах 110 °C (3), 165 °C (4) и 180 °C (5) в течение 5 минут.

Представленные результаты показывают, что облучение n-Si:H электронами с энергией 40 кэВ приводит к образованию метастабильных дефектов в материале. Причем, отжиг возникших в результате облучения дефектов начинается при сравнительно низких температурах. Это иллюстрирует рисунок 4.17, на котором показано влияние температуры отжига (5 минут) облученных пленок на относительные изменения, измеренных при комнатной температуре, проводимости σ_d/σ_d^A , фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}/\Delta\sigma_{ph}^A$ и относительного показателя коэффициента поглощения в “дефектной” области спектра $\alpha_{cрт}(0.8 eV)/\alpha_{cрт}^A(0.8 eV)$. Здесь значения σ_d^A , $\Delta\sigma_{ph}^A$ и $\alpha_{cрт}^A(0.8 eV)$ соответствуют данным для необлученной пленки n-Si:H. Видно, что при облучении электронами n-Si:H темновая проводимость практически не изменяется, в то время как фотопроводимость уменьшается почти на два порядка (данные для $T_a=30$ °C). С увеличением температуры отжига наблюдается немонотонное изменение темновой проводимости: σ_d сначала уменьшается, а при больших температурах отжига наблюдается рост темновой проводимости. В отличие от темновой проводимости фотопроводимость непрерывно увеличивается с увеличением температуры отжига, а $\alpha_{cрт}(0.8 eV)/\alpha_{cрт}^A(0.8 eV)$ монотонно уменьшается с ростом T_a . Исходные значения

$\alpha_{срм}(0.8\text{ eV})$, $\Delta\sigma_{ph}$ и σ_d восстанавливаются после отжига облученной пленки при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа.

В анализе литературы сообщалось о том, что в $nc\text{-Si:H}$ имеется два вида дефектов типа оборванных связей (см. пункт 1.4). Наблюдаемое изменение σ_d с температурой отжига можно объяснить, если предположить, что при облучении электронами $nc\text{-Si:H}$ возникают оба указанных типа оборванных связей и, что температура их отжига различна.

Температурная зависимость полной проводимости при освещении $\sigma_{ill}(T)$ определяется как температурной зависимостью темновой проводимости, так и температурной зависимостью фотопроводимости. После облучения $nc\text{-Si:H}$ электронами, характер зависимости $\sigma_{ill}(T)$ в исследованной области температур, ввиду того, что фотопроводимость мала, определяется главным образом температурной зависимостью $\sigma_d(T)$. При последующем термическом отжиге $nc\text{-Si:H}$, вклад фотопроводимости в $\sigma_{ill}(T)$ увеличивается, и зависимость $\sigma_{ill}(T)$ приближается к той, которая была до облучения образца.

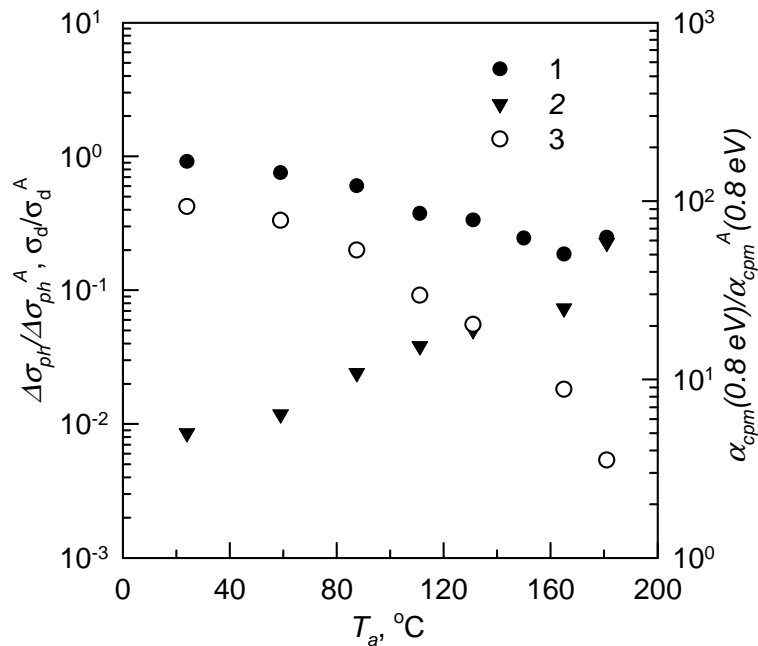


Рис. 4.17. Относительные зависимости, измеренные при комнатной температуре, проводимости σ_d/σ_d^A (1), фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}/\Delta\sigma_{ph}^A$) (2) и коэффициента поглощения $\alpha_{срм}(0.8\text{ eV})/\alpha_{срм}^A(0.8\text{ eV})$ при $h\nu=0.8\text{ эВ}$ (3) облученных пленок $nc\text{-Si:H}$ от температуры их отжига в течение 5 минут.

Как видно из рисунка 4.17 с ростом температуры отжига коэффициент поглощения в “области” хвоста поглощения и, соответственно, концентрация дефектов

уменьшаются. В то же время величина фотопроводимости возрастает. Корреляция изменения фотопроводимости и коэффициента поглощения в “дефектной области” (при $h\nu=0.8$ эВ) представлена на рисунке 4.18. Как видно зависимость $\Delta\sigma_{ph}$ от $\alpha_{cpm}(0.8 eV)/\alpha_{cpm}^A(0.8 eV)$ близка к обратно пропорциональной (показана на рис. 4.18 сплошной линией). Этот результат свидетельствует о том, что возникающие при облучении электронами дефекты являются основными центрами рекомбинации неравновесных носителей и определяют величину фотопроводимости nc-Si:H при комнатной температуре.

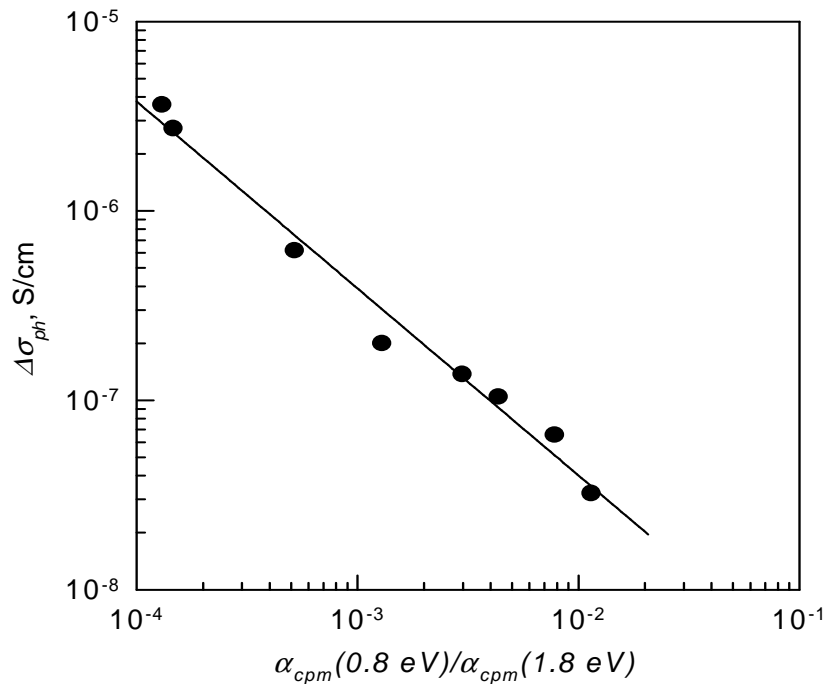


Рис. 4.18. Зависимость фотопроводимости ($\Delta\sigma_{ph}$) пленки nc-Si:H при комнатной температуре от величины относительного коэффициента поглощения в “дефектной области” спектра ($\alpha_{cpm}(0.8 eV)/\alpha_{cpm}^A(0.8 eV)$).

Рассмотрим возможную природу возникающих при облучении электронами nc-Si:H дефектов. При облучении nc-Si:H электронами с энергией 40 кэВ дефекты могут создаваться в кристаллической фазе, аморфной фазе, а также на границах колонн нанокристаллов. Однако, как было отмечено выше, при энергиях электронов 40 кэВ в nc-Si возможен лишь подпороговый механизм дефектообразования. Поэтому, с нашей точки зрения, при облучении nc-Si:H электронами с энергией 40 кэВ, представляется маловероятным возникновение значительной концентрации дефектов внутри колонн нанокристаллов, по сравнению с концентрацией оборванных связей, которые могут

образовываться в аморфной фазе или на границах колонн нанокристаллов. В этом случае полученная нами зависимость фотопроводимости от величины коэффициента поглощения в “дефектной” области (см. рис. 4.18) и уменьшение фотопроводимости nc -Si:H после его облучения электронами (см. рис. 4.17) подтверждают высказанное ранее предположение о том, что в nc -Si:H рекомбинация неравновесных носителей происходит через локализованные состояния оборванных связей на границах колонн.

Остановимся теперь на вопросе о возможных механизмах образования под действием электронов дефектов в nc -Si:H. Хорошо известно, что метастабильные состояния в пленках a -Si:H, помимо облучения электронами, можно также создать посредством освещения пленок (эффект Стеблера-Вронского) [176]. Однако, как уже отмечалось в исследованных пленках nc -Si:H, в отличие от аморфного гидрированного кремния, эффект Стеблера-Вронского не наблюдается. Таким образом, можно предположить, что механизм образования метастабильных состояний в случае облучения nc -Si:H электронами отличен от механизма образования дефектов в a -Si:H при освещении. Как уже отмечалось выше, метастабильные состояния в nc -Si:H образуются в основном или в аморфной фазе или на границах колонн нанокристаллов, где из-за большой доли беспорядка в расположении атомов структуры, фазу можно считать “почти” аморфной. В связи с этим, механизмы образования оборванных связей при облучении электронами nc -Si:H и a -Si:H могут быть идентичны. В случае облучения a -Si:H электронами с энергией в десятки кэВ широко распространен механизм дефектообразования, заключающийся в разрыве слабой Si-Si или Si-H связи за счет взаимодействия падающего электрона или “горячего” ионизованного электрона с атомом Si или H [227]. Поскольку в наших пленках nc -Si:H велика концентрация водорода, то образование оборванных связей под действием облучения пленок быстрыми электронами за счет разрыва Si-H связей может быть преобладающим.

Таким образом, при облучении пленки nc -Si:H электронами, в результате разрыва слабых Si-Si или Si-H связей образуются метастабильные дефекты, которые полностью пропадают в результате отжига пленки при температуре 180 °С в течение 1 часа. Проведенные исследования указывают на то, что созданные под действием облучения электронами дефекты являются основными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда в nc -Si:H.

4.4. Выводы по главе 4

1. Исследовано влияние на оптические и фотоэлектрические свойства пленок nc-Si:H n- и p-типа высокотемпературного термического отжига. На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что энергетические состояния на поверхности колонн нанокристаллов и состояния, определяемые границами нанокристаллов внутри колонн, в разной степени влияют на величину поглощения в области “хвоста” и величину фотопроводимости. Обнаружено отсутствие корреляции между вызванными термическим отжигом изменениями фотопроводимости и концентрации дефектов, дающих вклад в “хвост” поглощения nc-Si:H . Показано, что это может быть связано с определяющим влиянием изменения положения уровня Ферми на изменение величины фотопроводимости при отжиге nc-Si:H .

2. Обнаружено увеличение проводимости и фотопроводимости пленок nc-Si:H p-типа при их освещении в атмосфере сухого воздуха. Установлено, что уменьшение давления остаточных газов в камере приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов, и при освещении пленок в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) указанные эффекты пропадают. Полученные результаты объясняются влиянием адсорбированного на границах колонн и внешней поверхности пленки nc-Si:H кислорода.

3. Установлено, что облучение пленок nc-Si:H быстрыми электронами с энергией 40 кэВ приводит к увеличению коэффициента поглощения в области $h\nu < 1.2$ эВ и уменьшению фотопроводимости. Это указывает на возникновение под действием облучения электронами nc-Si:H дефектов на границах колонн нанокристаллов. Созданные под действием облучения nc-Si:H электронами дефекты полностью исчезают при отжиге nc-Si:H в течение одного часа при температуре 180 °С. Получена обратно пропорциональная зависимость между величиной фотопроводимости и концентрацией дефектов, возникающих под действием облучения электронами пленок nc-Si:H . Данный результат указывает на то, что созданные под действием облучения дефекты, являются основными центрами рекомбинации неравновесных носителей заряда.

ГЛАВА 5. ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В СЛОЯХ nc-Si/SiO₂

В данной главе обсуждаются особенности переноса носителей заряда в кремниевых нанокристаллах, внедренных в диэлектрическую матрицу, на примере слоев nc-Si/SiO₂. Исследованные слои nc-Si/SiO₂ представляли собой квазиупорядоченно расположенные нанокристаллы кремния, разделенные SiO₂.

В начале главы приводятся основные литературные данные по проводимости такого рода систем. Формулируется задача исследований. Потом обсуждается способ получения и структура изучаемых слоев nc-Si/SiO₂. Основная часть главы посвящена исследованию вольтамперных характеристик и температурных зависимостей проводимости структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si с различным числом пар слоев nc-Si/SiO₂ и различным размером нанокристаллов. На основе анализа экспериментальных данных предлагается модель переноса носителей заряда в структурах Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si.

5.1. Основные литературные данные по механизмам переноса в системах с кремниевыми нанокристаллами в диэлектрической матрице

Как отмечалось во введении, структуры с кремниевыми нанокристаллами в оксидной матрице обладают эффективной фотолюминесценцией. В связи с этим возникает вопрос о возможности данных структур излучать свет при протекании электрического тока. Для получения ответа на данный вопрос, необходимо детально изучить механизмы переноса носителей заряда в таких структурах. Однако, в литературе механизмам электронного транспорта в структурах nc-Si/SiO₂ уделено значительно меньше внимания, чем их оптическим свойствам.

В работе [228] исследовался электронный транспорт в сверхтонких слоях фосфосиликатного стекла (PSG), содержащих один слой нанокристаллов кремния (nc-Si) размером несколько нанометров. Образцы были приготовлены методом высокочастотного распыления мишеней Si и PSG, с последующим отжигом. При измерении вольтамперных характеристик (ВАХ) в поперечном направлении образца (так называемая «сэндвич-структура») при низких температурах (6 К) четко наблюдались периодические кулоновские ступеньки.

Используя методы численного моделирования, авторы [228] аппроксимировали ВАХ структур с одним слоем нанокристаллов в предположении, что электрон проходит по локализованным электронным состояниям нанокристалла, последовательно туннелируя через два потенциальных барьера. В работе сделано предположение, что основной вклад в проводимость дают нанокристаллы с наибольшим диаметром, поскольку туннельная проводимость в значительной степени определяется расстоянием туннелирования. Осцилляции на ВАХ были объяснены эффектом кулоновской блокады. При высоких температурах (выше 6 К) осцилляции на ВАХ не наблюдались.

Эффекты кулоновской блокады в двухбарьерных структурах (с одним слоем нанокристаллов) $nc\text{-Si/SiO}_2$ при низких температурах наблюдались в целом ряде работ [229-232]. Было показано, что наблюдаемые в работах вольтамперные характеристики хорошо описываются в рамках полуклассической теории кулоновской блокады [229,232,233]. В результате проведенного на основе данной модели анализа удалось оценить емкости нанокристаллов и сопротивления барьеров. Для образцов со средним размером нанокристаллов ~ 3.8 нм емкость нанокристалла лежит в интервале от 0.2 до 1 аФ, а сопротивление туннельного перехода SiO_2 толщиной 1.5 нм составляет $5 \cdot 10^9$ Ом [229].

Работа [234] посвящена изучению электронных свойств структур $nc\text{-Si/SiO}_2$. Образцы были приготовлены методом плазмохимического осаждения при низком давлении и представляли собой МОП-структуры с нанокристаллами кремния в оксидном слое. Морфологические исследования структуры на просвечивающем электронном микроскопе указывали на однородность структуры до термического отжига и фиксировали образование нанокристаллов кремния после отжига. Вольтамперные характеристики, снятые при различных температурах в интервале $T=90\text{-}300$ К, свидетельствуют об осуществлении проводимости по механизму Пула-Френкеля в неотожженных образцах, т.е. образцах не содержащих кремниевых нанокристаллов. Напротив, в отожженных образцах, по мнению авторов [234], зависимость тока от напряжения определяется прыжковым механизмом переноса по нанокристаллам, т.е. последовательным туннелированием через барьеры оксидного слоя от одной квантовой точки к другой.

Авторы [234] также обнаружили, что в слоях $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, сформированных на кремниевой подложке и не содержащих нанокристаллы, протекает ток в направлении,

перпендикулярном подложке. Наличие тока в неотожженных слоях $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$, по мнению авторов, свидетельствует о слабых диэлектрических свойствах неотожженного слоя SiO_x . Также, в данной статье показано, что отоженные образцы SiO_x способны накапливать и хранить носители заряда, что может быть использовано в дальнейшем для изготовления энергонезависимых запоминающих устройств.

В работе [235] проведено измерение спектров электролюминесценции и фотолюминесценции светоизлучающего устройства на основе SiO_2 , содержащего нанокристаллы Si. Обнаружено, что пики обоих спектров совпадают. Это было объяснено быстрым процессом захвата неравновесных носителей заряда на поверхностные состояния как в случае оптического, так и в случае электрического возбуждения (инжекции). Вольтамперные характеристики такой структуры демонстрировали слабую температурную зависимость (рис. 5.1), что объяснялось туннельным типом проводимости исследованных структур.

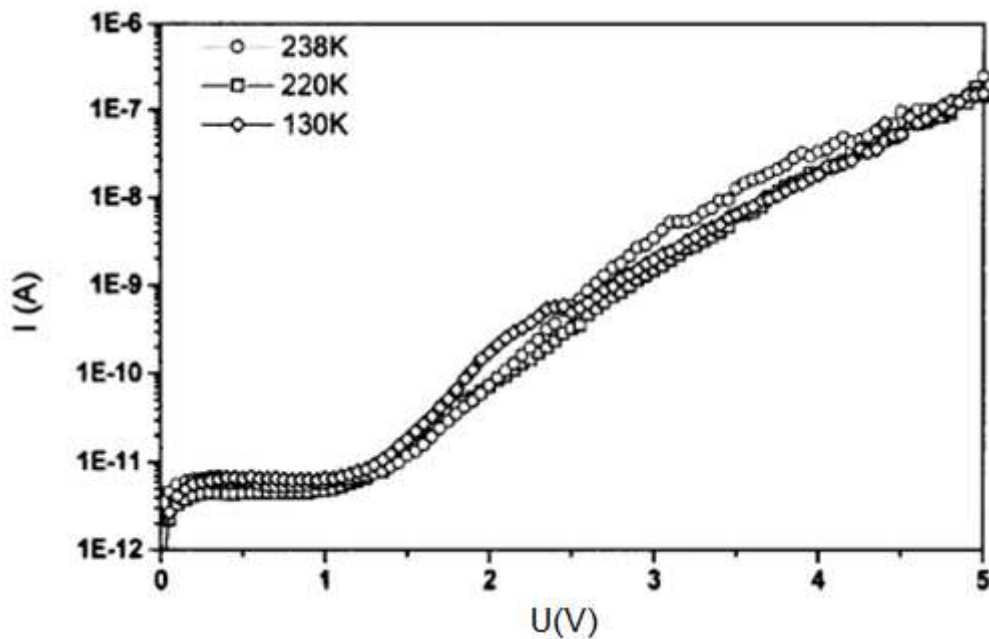


Рис. 5.1. Вольтамперная характеристика структур nc-Si/SiO₂ при различных температурах [235].

Как видно из представленного материала, в основном внимание авторов привлекают исследования кинетических явлений в структурах nc-Si/SiO₂ при низких (гелиевых) температурах, при которых проявляются квантово-размерные эффекты, такие как резонансное туннелирование и кулоновская блокада. Однако, как уже отмечалось, одним из возможных применений таких структур является их использование в светодиодах, которые работают при комнатных температурах. В то же

время при высоких температурах электропроводность структур $nc\text{-Si/SiO}_2$ практически не исследована. Очевидно, что механизмы переноса носителей заряда кардинальным образом изменятся при повышении температуры. Представляет несомненный интерес изучить вопрос о влиянии количества слоев нанокристаллов и размера нанокристаллов на процессы переноса в $nc\text{-Si/SiO}_2$ при высоких температурах.

5.2. Получение и структура слоев $nc\text{-Si/SiO}_2$

В настоящее время существует несколько основных методов получения слоев $nc\text{-Si/SiO}_2$, в частности: молекулярно-лучевая эпитаксия [236,237]; разложение смеси моносилана и водорода в тлеющем разряде с последующим окислением аморфной матрицы [238]; высокотемпературный отжиг структур, полученных либо одновременным напылением мишеней Si и SiO_2 [239,240], либо имплантацией ионов Si в высококачественные оксиды SiO_2 [241-243], либо напылением периодических структур $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ ($x < 2$) [244-246]. Метод получения $nc\text{-Si/SiO}_2$ путем напыления периодических структур $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ с последующим высокотемпературным отжигом представляет особый интерес, поскольку позволяет независимо контролировать размер и плотность нанокристаллов. В данном методе с помощью реактивного распыления на подложку $c\text{-Si}$ наносятся чередующиеся слои $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$. Толщины наносимых слоев легко варьируются в широких пределах (от единиц до десятков нанометров) изменением времени напыления. После нанесения слоев образцы подвергаются высокотемпературному отжигу при температурах $T \approx 800\text{-}1200$ °C. В результате такого отжига происходит релаксация и перестройка связей в нестехиометрическом оксиде SiO_x . Диффузия кислорода приводит к образованию в этом слое нанокристаллов кристаллического кремния, разделенных областями SiO_2 [247]. В случае структур с толстыми слоями SiO_x , толщиной более 50 нм, процесс образования кремниевых нанокристаллов хорошо объясняется классической моделью связанной с капиллярными эффектами на границе кристаллической фазы и фазы аморфного оксида [248]. Однако, для слоев SiO_x меньшего размера необходимо учитывать наличие поверхностной энергии на границах слоев SiO_x и SiO_2 . Это приводит к увеличению температуры кристаллизации [247].

Для получения Si нанокристаллов размерами менее 3 нм, а также для однородного (квазиупорядоченного) расположения $nc\text{-Si}$ вдоль слоя необходимо получать слои SiO_x

со значением x близким к 1 [249]. В этом случае размеры образующихся кремниевых нанокристаллов задаются толщиной слоя SiO, а толщина слоя SiO₂ определяет расстояние между нанокристаллами.

В работе [249] посредством туннельной электронной микроскопии были получены изображения структур SiO/SiO₂ на различных стадиях формирования нанокристаллов (рис. 5.2). На рисунке 5.2 (а) показана структура, полученная в результате осаждения слоев SiO и SiO₂ на подложку кристаллического кремния. Размеры слоев составляли примерно 2.8-3.2 нм. После высокотемпературного отжига данная структура имеет вид, приведенный на рисунке 5.2 (b). Отчетливо видны разделение фаз (образование нанокристаллов) и квазипериодическая структура расположения нанокристаллов. На рисунке 5.2 (c) показана данная структура при большем разрешении. Здесь видна разупорядоченность расположения кремниевых нанокристаллов в направлении, параллельном поверхности подложки. На рисунке 5.2 (d) изображены отожженные слои SiO/SiO₂ с меньшим размером слоя SiO (~1 нм), что, как видно, приводит к образованию nc-Si меньшего размера.

Исследования показали [250], что в спектрах комбинационного рассеяния света в отожженных структурах SiO/SiO₂ присутствуют вклады от аморфной и кристаллической фаз. Причем положение пика в рамановском спектре сдвигается в область больших волновых чисел при увеличении температуры отжига от 800 °C до 1050 °C и при больших температурах отжига приближается к положению, характерному для c-Si. В данной работе методом дифракции X-лучей установлено также, что размер Si-нанокристаллов совпадает с толщиной слоя SiO.

Таким образом, можно заключить, что метод получения nc-Si/SiO₂ путем напыления периодических структур SiO_x/SiO₂ с последующим высокотемпературным отжигом позволяет с достаточно высокой степенью точности варьировать размеры нанокристаллов и расстояния между ними. Тем самым на таких структурах можно проследить корреляцию структурных и электрических свойств.

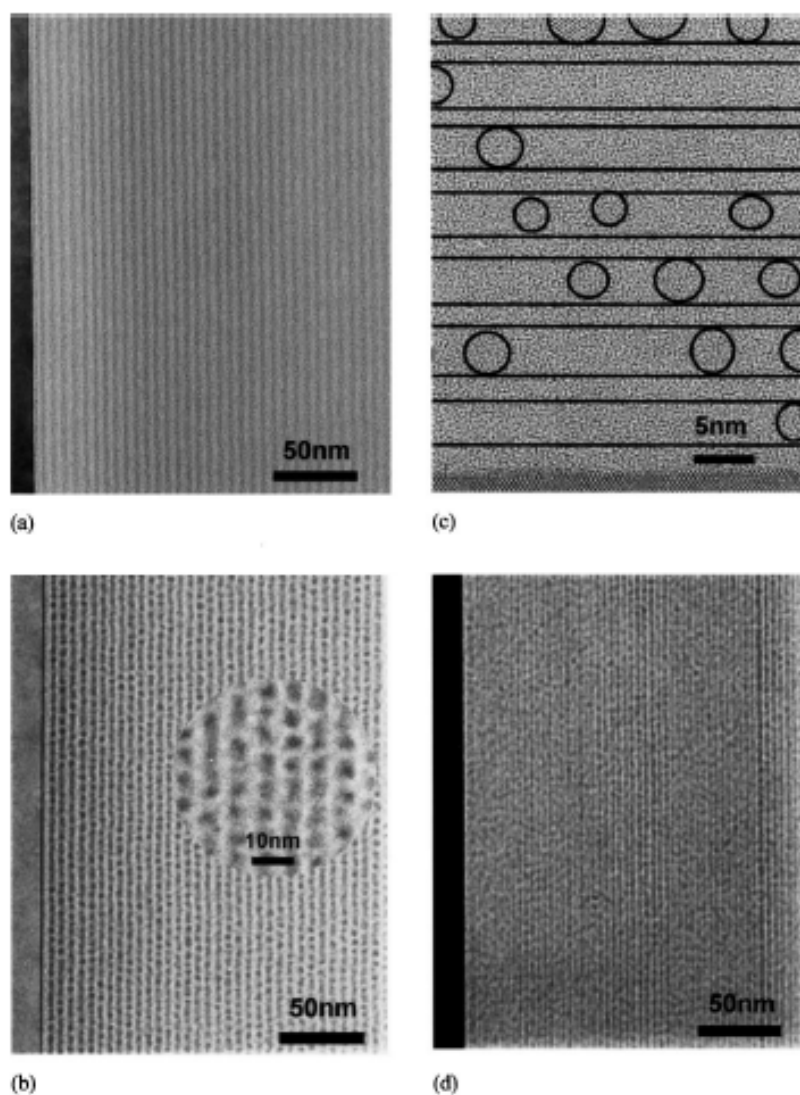


Рис.5.2. Изображения структур SiO/SiO₂ на различных стадиях формирования нанокристаллов [249].

Исследованные в представляемой диссертационной работе образцы нанокристаллов кремния в матрице оксида кремния были изготовлены в институте физики микроструктур в Германии в группе под руководством М. Захарис. Образцы получались путем высокотемпературного термического отжига чередующихся слоев SiO/SiO₂, которые наносились на подложку c-Si n-типа методом реактивного распыления. Тип подложки определялся с помощью измерения термоэдс. Термический отжиг производился при температуре 1100°C в атмосфере азота в течение 60 минут. В результате происходило формирование слоя плотно расположенных квазиупорядоченных нанокристаллов Si, разделенных слоями SiO₂. Размеры нанокристаллов изменялись от 3 до 6 нм, толщина слоя SiO₂ составляла 4 нм. В работе исследовалось 5 типов образцов нанокристаллов кремния в оксидной матрице. Средний

размер нанокристаллов, толщина слоя SiO_2 и количество слоев для каждого образца приведены в таблице 5.1.

По данным электронной микроскопии и рентгеновской дифракции, сформированные нанокристаллы имели средние размеры, близкие к толщине исходных слоев SiO . Дисперсия размеров нанокристаллов составляла примерно 0.5 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, концентрация нанокристаллов Si в образцах составляла $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Таблица 5.1. Средний размер нанокристаллов, толщина слоя SiO_2 и количество слоев в образцах nc-Si/SiO_2

№ образца	1	2	3	4	5
Средний размер Si нанокристалла	3 нм	3 нм	3 нм	3 нм	6 нм
Толщина слоя SiO_2	2 нм	4 нм	4 нм	4 нм	4 нм
Количество пар слоев nc-Si/SiO_2	1	10	20	40	40

5.3. Проводимость слоев nc-Si/SiO_2

Для измерения электрических характеристик образцов nc-Si/SiO_2 на их поверхность напылялись золотые контакты площадью 1 мм^2 с помощью напылительной установки ВУП-5. Нижним контактом служила подложка c-Si . Для осуществления хорошего контакта электрода с подложкой использовалась индий-галлиевая паста. Схематично (не в масштабе) описанная выше структура представлена на рисунке 5.3

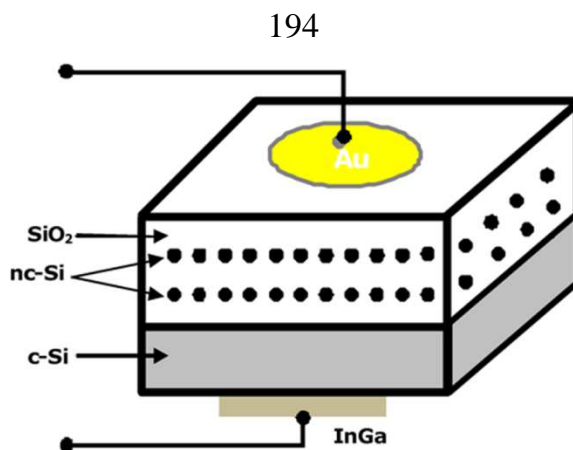


Рис. 5.3. Схема расположения электрических контактов в исследованных структурах

Перед выполнением измерений образец помещался в азотный криостат, который откачивался до давления $\sim 10^{-4}$ Торр. После этого проводился температурный отжиг при $T=370$ К в течении 30 минут. Охлаждение образца происходило с помощью жидкого азота. Нагревание и контроль температуры осуществлялся при помощи контроллера Specac Eurotherm 2216e. Температура регистрировалась посредством термопары, находящейся в непосредственной близости от образца. Измерения проводились в диапазоне температур от 170 до 370 К.

Проводимость описанных выше МОП-структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si измерялась с помощью пикоамперметра/источника Keithley 6487, который был автоматизирован при помощи среды LabView 7.0. Измерения проводились в диапазоне подаваемых на образец напряжений от -0,5 В до 0,5 В, поскольку при больших напряжениях наблюдался тепловой пробой структуры.

Перед исследованием электрофизических свойств структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si были измерены вольтамперные характеристики МОП-структур Au-SiO₂- c-Si (без кремниевых нанокристаллов) и структур металл (Au) - полупроводник (подложка c-Si). Для получения структур металл-полупроводник золотые контакты напылялись непосредственно на подложку c-Si n-типа. Было обнаружено, что в случае отсутствия нанокристаллов в оксидном слое ток через систему Au-SiO₂-c-Si не проходит. Вольтамперная характеристика контакта Au-c-Si, измеренная при комнатной температуре, представлена на рисунке 5.4.

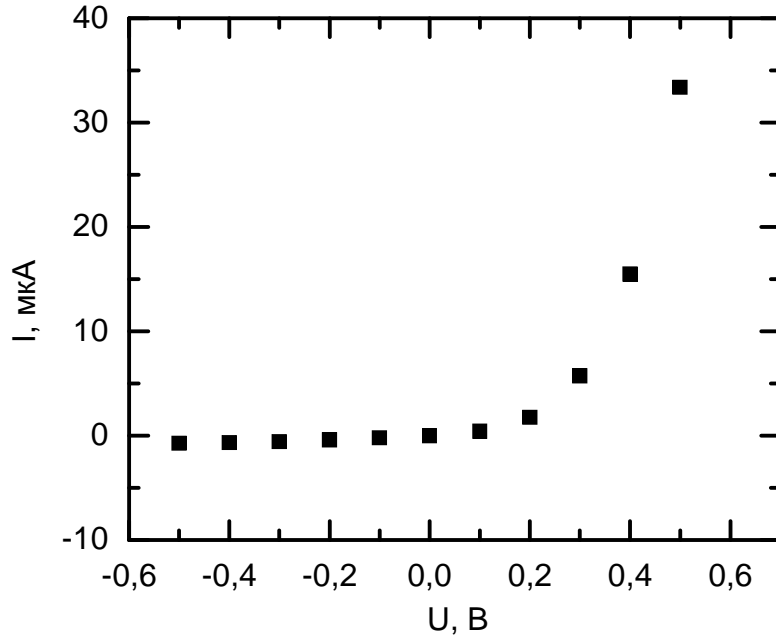


Рис. 5.4. Вольтамперная характеристика при прохождении тока через контакт Au – c-Si.

Из графика видно, что вольтамперная характеристика имеет выпрямляющий характер. Прямая ветвь соответствует положительному напряжению на металлическом контакте. Зависимость силы тока от напряжения в данном случае описывается формулой для барьера Шоттки

$$J = J_{SD} \left[\exp\left(\frac{eU}{kT}\right) - 1 \right],$$

где J_{SD} – плотность тока насыщения, e – заряд электрона, k – постоянная Больцмана.

В образцах с одним слоем нанокристаллов кремния в матрице SiO_2 (образцы 1 из таблицы 5.1) наблюдалась та же характерная зависимость тока от напряжения (рис. 5.5), что и для образцов без слоя nc-Si/ SiO_2 , однако величины токов были в несколько раз меньше. Выпрямляющий характер вольтамперной характеристики свидетельствует о том, что в данном случае перенос носителей заряда, главным образом, определяется барьером Шоттки, существующем на поверхности подложки c-Si. Наличие слоя nc-Si/ SiO_2 приводит лишь к увеличению сопротивления структуры.

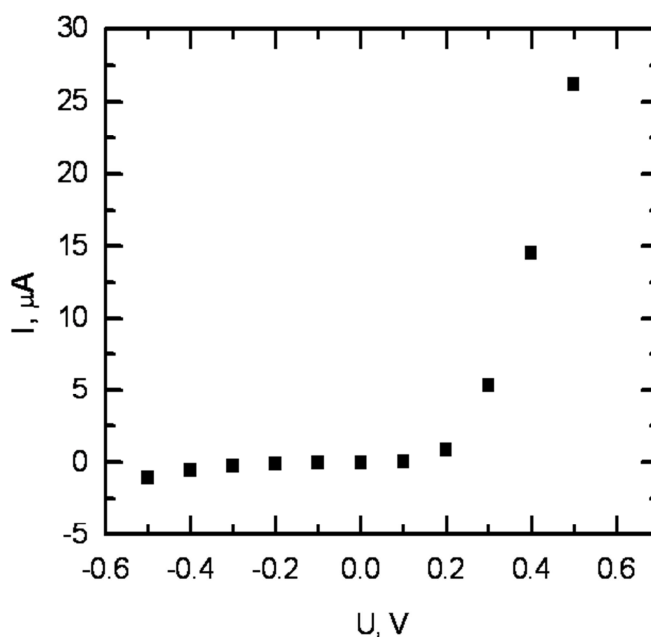


Рис. 5.5. Вольтамперная характеристика образца nc-Si/SiO₂ с 1 слоем нанокристаллов в SiO₂ (образец № 1, таблица 5.1).

На рисунке 5.5 представлены вольтамперные характеристики, измеренные при комнатной температуре, для образцов 2-4 (таблица 5.1). Видно, что при увеличении числа слоев резко уменьшается значение силы тока, а сами вольтамперные характеристики становятся симметричными относительно полярности приложенного напряжения. Более того, с увеличением числа слоев вольтамперная характеристика приближается к линейной зависимости и для образцов с 40 слоями nc-Si/SiO₂ соответствует закону Ома. Такое поведение вольтамперных характеристик указывает на то, что для образцов с большим числом слоев nc-Si/SiO₂ сопротивление структуры определяется уже не барьером Шоттки в подложке c-Si, а сопротивлением оксидной матрицы с кремниевыми нанокристаллами. Это может быть связано с тем, что сопротивление матрицы с нанокристаллами заметно превышает сопротивление потенциального барьера в подложке, и, следовательно, его вклад в процессы переноса носителей заряда уменьшается с ростом числа слоев. Для образца № 4 (с максимальным исследованным количеством слоев nc-Si/SiO₂) суммарное сопротивление слоев nc-Si/SiO₂ становится настолько большим, что можно пренебречь сопротивлением, вносимым потенциальным барьером в подложке, вследствие чего ВАХ этого образца имеет линейный вид.

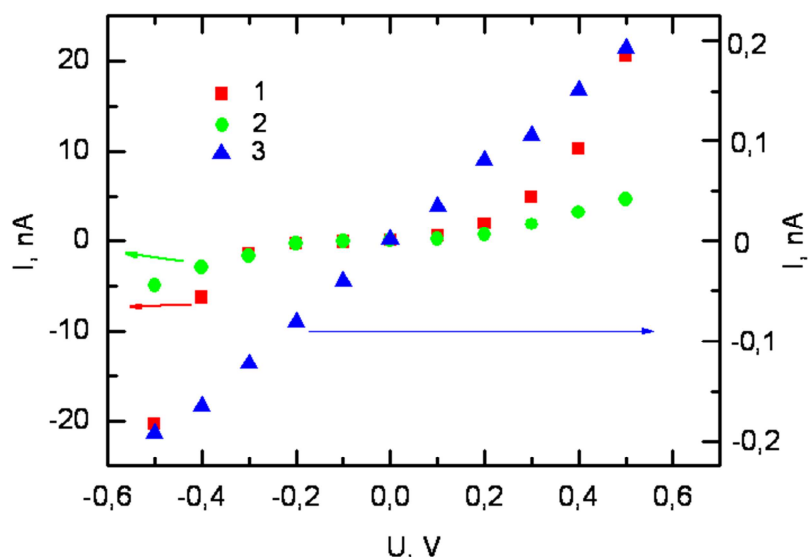


Рис. 5.5. Вольтамперные характеристики слоев nc-Si/SiO₂: 1 – образца № 2 (таблица 5.1); 2 – образца № 3 (таблица 5.1); 3 – образца № 4 (таблица 5.1).

Поскольку при отсутствии нанокристаллов ток через систему Au–SiO₂–c-Si не течет, то можно предположить, что перенос носителей заряда сквозь структуру Au–nc-Si/SiO₂–c-Si осуществляется по кремниевым нанокристаллам путем туннелирования через слои SiO₂.

Можно предложить следующую энергетическую зонную диаграмму исследованных структур (рис. 5.6). В ней энергетические зоны нанокристаллов кремния разделены слоями SiO₂. Поскольку размер нанокристаллов довольно мал (в среднем 3 нм), то в них могут появляться уровни размерного квантования (на рисунке первые уровни размерного квантования для электронов и для дырок обозначены посредством E_{c1} и E_{v1}). Также в энергетической зонной диаграмме учтен барьер Шоттки, находящийся на границе c-Si и SiO₂.

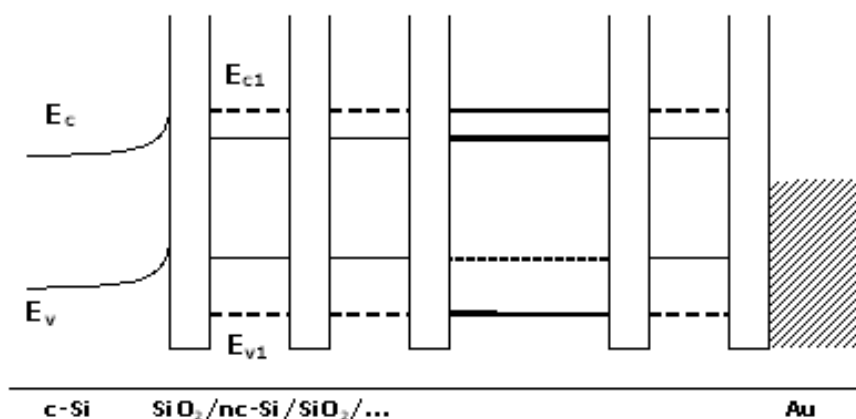


Рис. 5.6. Энергетическая зонная диаграмма исследованных структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si.

Для дальнейшего изучения механизмов переноса в исследованных структурах были измерены температурные зависимости темновой проводимости $\sigma_d(T)$. Для образцов № 1–4 они представлены на рис. 5.7. Измерение температурных зависимостей проводимости производилось при напряжении на образце $U=0.5$ В (положительное напряжение подводилось к металлу). Для образца № 1 наблюдается активационная зависимость $\sigma_d(T)$ с энергией активации 0.12 эВ практически во всей области исследованных температур. Как было отмечено выше, на перенос носителей заряда в этом образце большое влияние оказывает барьер в подложке c-Si, который носители заряда могут преодолевать посредством термоэлектронной эмиссии.

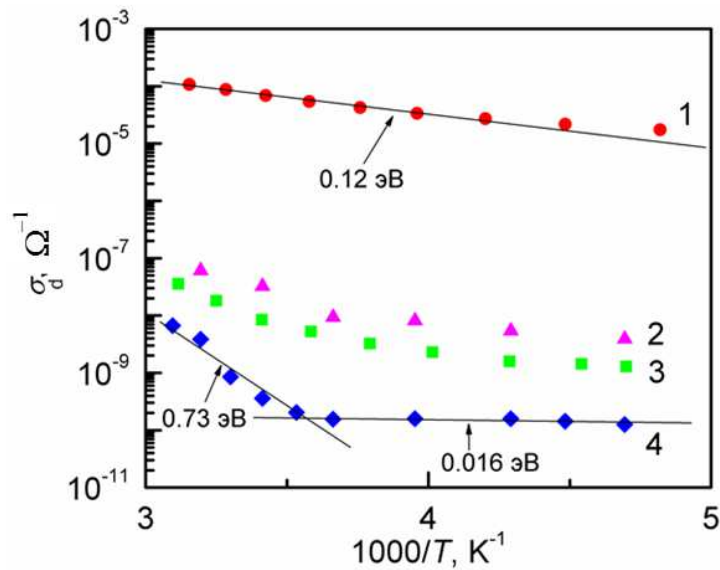


Рис. 5.7. Температурные зависимости проводимости слоев nc-Si/SiO₂: 1 – образца № 1 (таблица 5.1); 2 – образца № 2 (таблица 5.1); 3 – образца № 3 (таблица 5.1); 4 – образца № 4 (таблица 5.1). Стрелками показаны значения энергии активации проводимости.

Проводимость в этом случае (см., например, [251])

$$\sigma_d \sim \exp\left(-\frac{E_b - eU}{kT}\right), \quad (5.1)$$

где E_b – высота потенциального барьера, e – заряд электрона, U – приложенное напряжение, k – постоянная Больцмана. Аппроксимируя, согласно приведенному выражению, зависимость проводимости от температуры для образца № 1 (таблица 5.1), находим, что высота потенциального барьера в c-Si составляет 0.62 эВ. Данное значение хорошо согласуется с величиной барьера Шоттки в контакте Au с Si n-типа [251,252]. Однако в нашем случае в формуле (5.1) не учитывался вклад в энергию активации

проводимости слоя nc-Si/SiO₂. Совпадение полученной высоты потенциального барьера Шоттки с литературными данными, по-видимому, свидетельствует о том, что в случае образца № 1, сопротивление слоя nc-Si/SiO₂ не дает существенного вклада в проводимость. Наличием слоя nc-Si/SiO₂ может объясняться наблюдаемое небольшое отклонение от активационного закона зависимости $\sigma_d(T)$ для образца № 1.

Поскольку ВАХ образца № 4 является линейной, то температурная зависимость проводимости для этого образца определяется исключительно диэлектрической матрицей с кремниевыми нанокристаллами. На зависимости $\sigma_d(T)$ образца № 4 можно выделить два активационных участка. При низких температурах ($T < 280$ К) энергия активации составляет 0.016 эВ. Энергия активации порядка нескольких мэВ характерна для прыжков носителей заряда между соседними состояниями примеси в кристаллическом кремнии [253], а также в легированном нанокристаллическом кремнии [107]. Разумно предположить, что в нашем случае прыжки (стимулированные фононами туннельные переходы) могут происходить между соседними нанокристаллами. В этом случае температурная зависимость прыжковой проводимости определяется выражением

$$\sigma_d \sim \exp\left(-\frac{E_{hop}}{kT}\right),$$

где E_{hop} – характерная энергия прыжка. Предположение о том, что разрешены прыжки лишь между ближайшими нанокристаллами, отличает данный механизм проводимости от проводимости примесных полупроводников в режиме переменной длины прыжка (моттовский механизм проводимости). Заметим, что подобное предположение часто используется для объяснения проводимости гранулированных металлов [254].

Следует также отметить, что в оксидной матрице могут существовать состояния, связанные с избыточными атомами кремния, не собравшимися в нанокристаллические включения [255]. В связи с этим нельзя исключать возможность того, что электрон из одного нанокристалла попадает в другой не за счет туннелирования однократным прыжком, а путем последовательных прыжков по состояниям в оксидной матрице.

С увеличением температуры (при $T > 280$ °К) энергия активации зависимости $\sigma_d(T)$ существенно возрастает и принимает значение 0.73 эВ. Хорошо известно (см., например, [13]), что величина разрыва зон проводимости на контакте Si/SiO₂ составляет 3.2 эВ. Полученная в эксперименте энергия активации значительно меньше данной величины. Поэтому представляется маловероятным «заброс» электронов из кремниевых нанокристаллов в зону проводимости оксида кремния. Однако поскольку тонкие

диэлектрические прослойки между нанокристаллами имеют аморфную структуру [249], то в связи с нарушением дальнего порядка в SiO_2 могут существовать хвосты плотности состояний вблизи зоны проводимости и валентной зоны. В связи с этим можно предположить, что при $T > 280$ К электроны за счет термополевой эмиссии из нанокристаллов кремния попадают на состояния хвоста зоны проводимости SiO_2 , по которым движутся за счет прыжков, аналогично движению носителей заряда по хвостам плотности состояний в аморфных полупроводниках [149]. Следуя работе [256], можно заключить, что в случае термополевой эмиссии энергия активации температурной зависимости проводимости определяется расстоянием от уровня Ферми системы до нижнего (по энергии) края хвоста зоны проводимости. Однако, необходимо отметить, что здесь не учитывается квантово-размерный эффект в нанокристаллах. Поэтому наблюдаемая энергия активации может не совпадать с обозначенной в работе [256].

Температурные зависимости проводимости образцов № 2 и № 3 с промежуточным количеством слоев nc-Si/SiO_2 , по-видимому, являются «суперпозицией» рассмотренных механизмов переноса носителей заряда для образцов № 1 и № 4. Иначе говоря, проводимость образцов № 2 и № 3 складывается из проводимости слоев nc-Si/SiO_2 и проводимости через потенциальный барьер в подложке c-Si . В области низких температур зависимости $\sigma_d(T)$ близки к аналогичной зависимости для образца № 4. Поэтому можно предположить, что при низких температурах проводимость образцов № 2 и № 3 также, как и образца № 4, определяется прыжками между ближайшими нанокристаллами.

В рассмотренных механизмах проводимости исследованных структур размер нанокристаллов не играл заметной роли. Для подтверждения этого факта были проведены исследования зависимости $\sigma_d(T)$ структур $\text{Au-nc-Si/SiO}_2\text{-c-Si}$ с размером нанокристаллов порядка 6 нм. На рисунке 5.8 показаны температурные зависимости двух образцов (образцы № 4 и № 5) с одинаковым, равным 40, количеством слоев nc-Si/SiO_2 , но с различным средним размером нанокристаллов. Видно, что температурная зависимость электропроводности имеет для образца с размером нанокристаллов 6 нм такой же характер, как и для образца с размером нанокристаллов 3 нм.

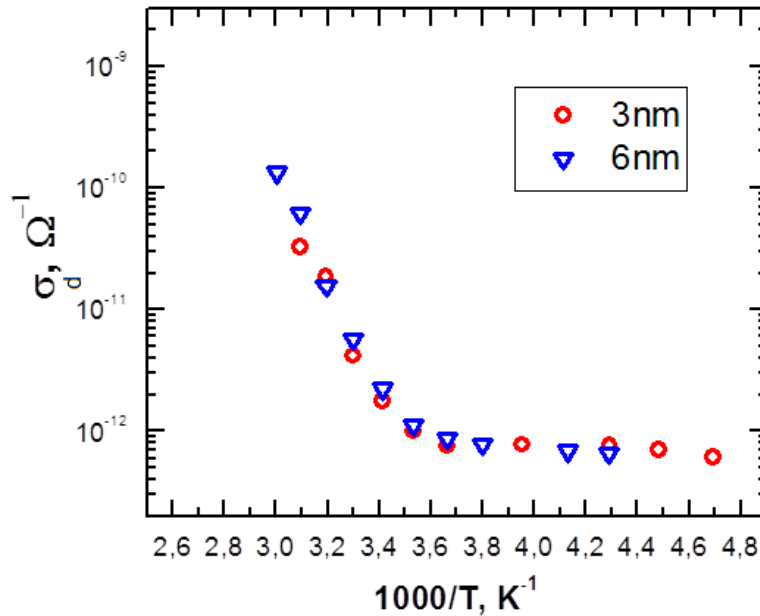


Рис. 5.8. Температурные зависимости проводимости образцов №4 ($d_{nc-Si}=3$ нм) и №5 ($d_{nc-Si}=6$ нм).

5.4. Выводы по главе 5

1. Обнаружено резкое уменьшение электропроводности МОП- структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si при увеличении числа пар слоев nc-Si/SiO₂. Показано, что в случае одного слоя нанокристаллов в оксидной матрице сопротивление структуры Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si определяется в основном сопротивлением потенциального барьера на границе c-Si с оксидной матрицей. При увеличении числа слоев нанокристаллов и SiO₂ значительно возрастает сопротивление области nc-Si/SiO₂ и процесс переноса носителей заряда контролируется этой областью. Установлено, что температурные зависимости электропроводности структур nc-Si/SiO₂ не имеют ярко выраженного активационного характера.

2. Показано, что при увеличении размеров кремниевых нанокристаллов от 3 до 6 нм не наблюдается значительного изменения электропроводности структур Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si с большим количеством слоев (40 пар) nc-Si/SiO₂ что свидетельствует об определяющем вкладе в сопротивление структуры слоев SiO₂.

3. В результате анализа вольтамперных характеристик и температурных зависимостей проводимости предложен механизм переноса носителей заряда в структуре Au-nc-Si/SiO₂-c-Si. Показано, что на границе подложки c-Si с оксидной матрицей существует потенциальный барьер для электронов, которым определяется электропроводность структур с малым количеством слоев nc-Si/SiO₂. При увеличении

числа слоев нанокристаллов и SiO_2 значительно возрастает сопротивление области p-Si/SiO_2 и проводимость контролируется, в основном, этой областью. Сделано предположение о том, что в области низких температур электронный транспорт осуществляется путем последовательного туннелирования между соседними кремниевыми нанокристаллами, а с повышением температуры начинает преобладать перенос носителей заряда по локализованным состояниям вблизи дна зоны проводимости SiO_2 .

ГЛАВА 6. ПРОВОДИМОСТЬ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С ЛАТЕРАЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ

В данной главе на примере мезопористого кремния исследованы электрофизические и фотоэлектрические свойства связанных ансамблей нанокристаллов (с характерным размером порядка нескольких десятков нанометров), обладающих латеральной анизотропией формы. Проведены исследования электропроводности и емкости пористого кремния при различных частотах переменного сигнала, подаваемого на образец. Обсуждается влияние формы нанокристаллов на фотопроводимость пористого кремния, и обсуждаются возможные механизмы рекомбинации неравновесных носителей заряда в нем.

В начале главы приводятся основные литературные данные по проводимости пористого кремния. Затем описывается метод получения и структура исследованных в работе образцов ПК. Далее приводятся сведения по проводимости пористого кремния с анизотропией формы нанокристаллов на постоянном и переменном сигналах. В конце главы рассматривается влияние анизотропии формы нанокристаллов на фотопроводимость, анализируются люкс-амперные характеристики и предлагается модель рекомбинации неравновесных носителей заряда.

6.1. Основные литературные данные по проводимости пористого кремния

Начиная с 1991 г. в связи с обнаружением явления электролюминесценции [257, 258] появляется большое число работ, посвященных изучению электрических свойств ПК и контактных явлений на границе ПК/металл и ПК/кремний. Анализ публикаций показывает, что до сих пор нет единой модели, описывающей перенос носителей заряда в ПК. Результаты ряда авторов часто кажутся противоречивыми, а слоям ПК приписываются взаимоисключающие свойства. Однако такое противоречие является вполне закономерным. Известно, что ПК в зависимости от режимов электрохимической обработки, степени легирования исходного кремния, состава электролита и т.д. может иметь пористость от 2 до 85% и размер нанокристаллов от единиц до десятков нанометров. Очевидно, что пористый кремний с объемом пор в несколько процентов и

ПК с максимальной пористостью будут отличаться друг от друга не только структурными, но и электрическими свойствами.

Поскольку структура ПК вдоль поверхности и перпендикулярно ей сильно различается, то и все электрофизические параметры (величина электропроводности, подвижность и др.) будут зависеть от направления протекания тока. Особенно такая зависимость будет характерной для мезо- и макро-ПК, в которых ярко выражена колонная структура (в зависимости от ориентации исходной подложки колонны могут располагаться перпендикулярно или под углом к поверхности плёнки) [259]. Поэтому для изучения электрофизических свойств ПК могут быть использованы два различных типа расположения электрических контактов. Чтобы исследовать транспорт носителей заряда вдоль поверхности ПК используют планарное расположение контактов. В этом случае металлические контакты напыляются на поверхность ПК на некотором расстоянии друг от друга. Для исследования транспорта в направлении перпендикулярном поверхности ПК используют структуры типа "сэндвич", в которых на поверхность кремния также напыляется металлический контакт, а вторым контактом служит кремниевая подложка или второй металлический контакт, напылённый на обратную сторону образца. В качестве металла чаще всего используют алюминий или золото.

При планарном расположении металлических контактов образуется структура с двумя симметричными переходами металл/пористый кремний, которые могут быть как омическими, так и выпрямляющими. Для изучения контактных явлений в таких структурах как правило исследуют их вольт-амперные характеристики. Очевидно, что в такой структуре вольт-амперная характеристика будет симметричной относительно полярности приложенного напряжения. Если контакт металл/ПК является омическим, то зависимость тока от напряжения будет линейной. Однако, чаще всего на границе металла с пористым кремнием возникает барьер Шоттки. В этом случае контакт будет выпрямляющим, а вольт-амперные характеристики - нелинейными.

Свойства контакта металл/ПК в основном определяются структурными и электрическими свойствами пористого кремния. Так, например, на границе алюминия и пористого кремния всегда возникает потенциальный барьер, вследствие чего переход является выпрямляющим. Однако, в случае высокого уровня легирования кремния барьер становится узким и за счет процессов эффективного туннелирования переход

алюминий/пористый кремний становится омическим (невыпрямляющим) [260]. Данный эффект также наблюдается в планарной структуре, где в качестве металла используется индий [261]

Детальное исследование свойств контакта металл/ПК проведено в работе [260]. В зависимости от пористости и свойств обедненных областей, которые образуются вокруг пор, ПК был разделен на 4 группы. Итоговые результаты о механизмах переноса в ПК и характере электрического контакта приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Электрические свойства ПК. В таблице Н — невыпрямляющий, В — выпрямляющий контакты; в скобках показаны другие возможные варианты. [260]

Группа	Свойства обедненных областей	Характер проводимости при 300 К	Температурная зависимость проводимости	Наиболее вероятные свойства
1	Обедненные области слабо выражены или отсутствуют	Проводимость по кремниевой матрице в соответствии с теорией эффективной среды в модели "Si + воздух"	Как у исходного кремния	Al/ПК — Н, ПК/Si — Н
2	Обедненные области соседних пор не перекрываются	Проводимость по необедненным участкам кремниевой матрицы согласно теории эффективной среды в модели "Si + (воздух + обедненные области)"	Та же	Al/ПК — В(Н), ПК/Si — Н
3	Обедненные области охватывают все межпоровое пространство	Проводимость по обедненной кремниевой матрице в модели флуктуирующего потенциального рельефа	Активационный характер зависимости с различной энергией активации	Al/ПК — В, ПК/Si — В(Н)
4	Обедненные носителями нанокристаллы кремния различной фрактальной размерности окружены	Проводимость по распределенным состояниям в межкристаллитной среде и(или) проводимость	Та же	Al/ПК — Н, ПК/Si — В

Однако, как видно из приведенной таблицы, для определения того, будут ли контакты омическими, необходимо иметь информацию об обедненных областях и наличии продуктов электрохимических реакций на поверхности нанокристаллов.

Чтобы исключить влияние контакта металл/ПК при исследовании переноса носителей заряда вдоль поверхности слоя ПК можно использовать четырёхконтактный метод измерения проводимости. В работе [262] исследовались слои ПК n-типа с напылёнными на поверхность алюминиевыми контактами. Было показано, что ток в структуре металл/ПК/металл определяется выпрямляющим переходом металл/ПК и вольт-амперная характеристика такой структуры является нелинейной. Однако, четырехконтактный метод позволил получить линейные ВАХ и таким образом исследовать транспорт носителей заряда в слое ПК (рис. 6.1).

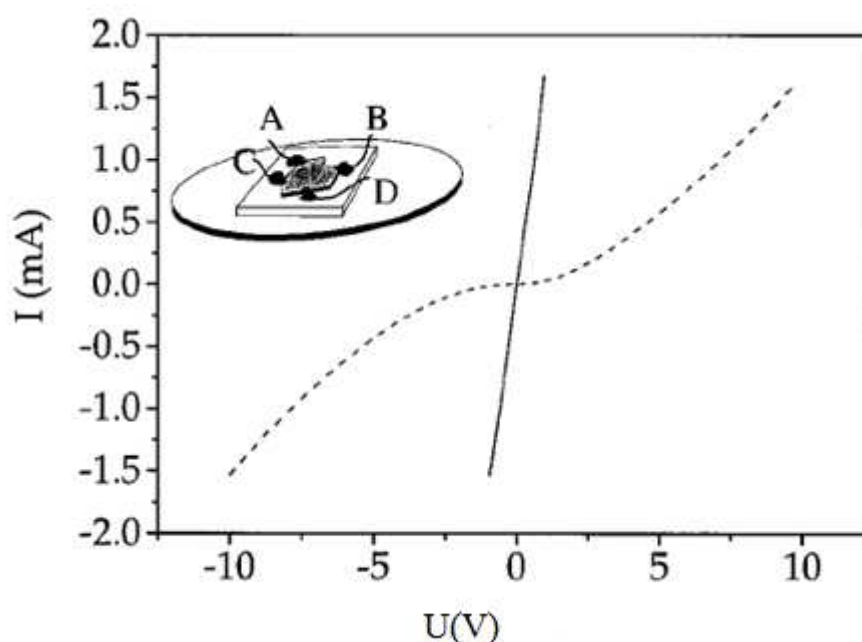


Рис 6.1. Вольт-амперная характеристика ПК при использовании двухконтактного (прерывистая линия) и четырехконтактного (сплошная линия) метода [262].

В структурах типа «сэндвич» в качестве второго контакта чаще всего используется монокристаллическая кремниевая подложка (с-Si). Таким образом, в данных структурах кроме перехода металл/ПК образуется переход ПК/с-Si. Переход ПК/с-Si естественным образом формируется в ходе электрохимической обработки кремниевых пластин и постоянно присутствует в многослойных структурах с пористыми слоями [260]. Электрические свойства этого перехода также могут быть различны в зависимости от электрофизических параметров ПК. За счет различия в значениях ширины запрещенных зон ПК и с-Si на границе ПК/с-Si может образоваться изотипный *p-p* гетеропереход [263]. Заметим, что значительное увеличение ширины запрещенной зоны ПК наблюдается только для микро-ПК с размером нанокристаллов менее 3 нм [264]. В этом

случае разумно ожидать, что контакт ПК/c-Si будет выпрямляющим. Ток через такой гетеропереход обусловлен термоэлектронной эмиссией носителей заряда [263]:

Отметим также, что, по мнению авторов работы [263], на электрические характеристики контакта ПК/c-Si заметное влияние могут оказывать электронные состояния на границе раздела.

В мезо-ПК размер нанокристаллов значительно больше, чем в микро-ПК и квантово-размерным эффектом в нём можно пренебречь. Авторами [265] было показано, что в случае мезо-ПК контакт ПК/c-Si имеет омический характер. Различие типов контактов (выпрямляющий или невыпрямляющий) для структуры типа Al/мезо-ПК/c-Si приводят к несимметричному виду ВАХ.

В работе [266] было показано, что характер вольт-амперных характеристик в структурах Me/ПК/c-Si может изменяться в зависимости от толщины слоя ПК. Для образцов тоньше 1 мкм ВАХ несимметрична и имеет выпрямляющий характер. Электрический ток в такой структуре в основном определяется контактными явлениями. Для более толстых образцов ВАХ симметричны и ток через образец определяется сопротивлением ПК.

Авторы [266] объясняют нелинейность ВАХ в ПК (как в случае планарной конфигурации контактов, так и в случае «сэндвич» конфигурации) на основе эффекта Пула-Френкеля. На рис. 6.2 показаны зависимости проводимости ПК от корня из проложенного напряжения.

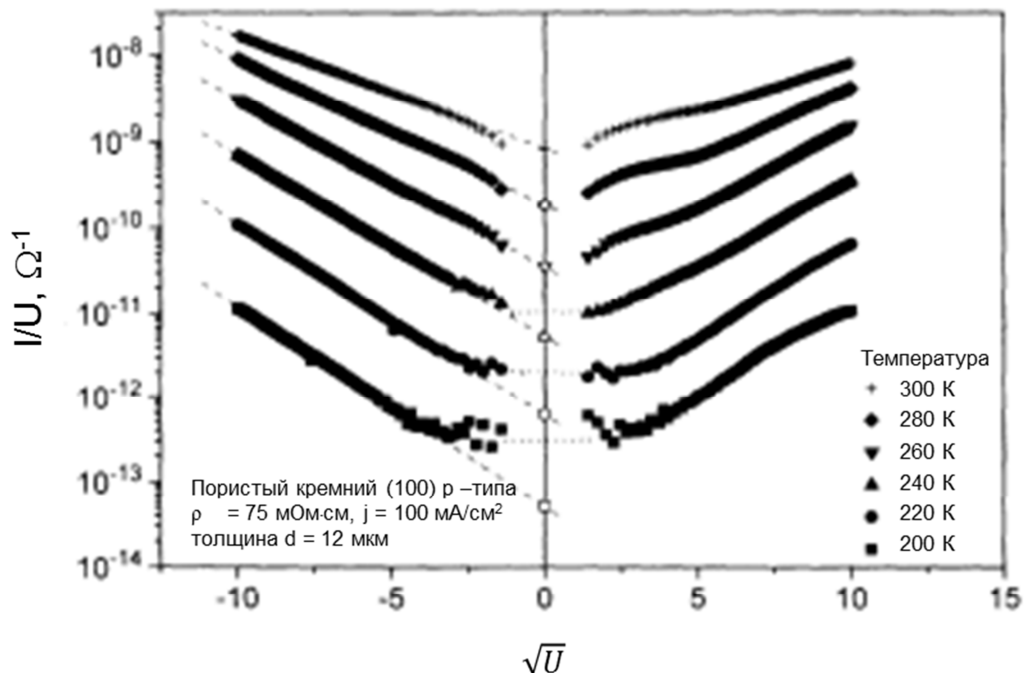


Рис. 6.2. Зависимость проводимости ПК от корня из приложенного напряжения [266].

Эффект Пула-Френкеля заключается в возрастании тепловой ионизации кулоновских центров в твердых телах под влиянием внешнего электрического поля и был впервые обнаружен Пулом в 1914 году и теоретически объяснен Я.И. Френкелем [267]. Идея Френкеля состоит в том, что электрическое поле E уменьшает высоту потенциального барьера на величину:

$$\Delta U = 2e(eE/\varepsilon)^{1/2},$$

где e – заряд электрона, E – напряженность электрического поля, ε – диэлектрическая проницаемость. В отсутствие электрического поля, число свободных носителей заряда, соответствующее тепловой ионизации атомов, пропорционально $\exp(-U_0/2kT)$, где U_0 – энергия ионизации. При наличии поля проводимость будет пропорциональна

$$\sigma_d \sim \exp\left(-\frac{U_0 - \Delta U}{2kT}\right)$$

Отсюда получается выражение для проводимости в присутствии электрического поля:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left[\frac{(e^3 E/\varepsilon)^{1/2}}{kT}\right]$$

или, применительно к ВАХ:

$$I \sim \exp(U)^{1/2}.$$

Электропроводность пористого кремния, как правило, значительно ниже, чем в c -Si и может достигать значений 10^{-10} Ом⁻¹см⁻¹ при комнатной температуре [268]. Это связано, во-первых, с удалением значительной части вещества в результате электрохимического травления. Во-вторых, в настоящее время доказано, что в процессе порообразования вокруг каждой поры могут возникать области, обедненные свободными носителями заряда [269, 270]. В качестве причин образования обедненных областей обычно рассматриваются три: захват носителей заряда ловушками на поверхности пор, уход примесных атомов в электролит или на стенки пор и пассивация примесных атомов водородом. Обеднение носителями заряда в рассматриваемых областях может быть значительным, вплоть до перехода к состоянию с собственной проводимостью. Обедненные области могут достаточно далеко распространяться вглубь кремниевой матрицы вследствие высоких значений коэффициента диффузии водорода. Перенос носителей заряда в ПК в значительной степени зависит от величины

пористости, диаметра пор, размеров обедненных областей, от эффективности процессов захвата носителей на ловушки и т.д.

В работах [262, 266] было показано, что температурные зависимости проводимости слоёв ПК имеют активационный характер и описываются формулой (3.1). В литературе встречаются значения энергии активации от 0.06 до 1 эВ.

Однако, в работе [271] было обнаружено, что зависимость проводимости от температуры может иметь различный характер в области низких и высоких температур. При высоких температурах проводимость носит активационный характер (3.1), а при низких температурах подчиняется закону:

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^n,$$

где σ_0 и T_0 - некоторые постоянные, что соответствует проводимости, наблюдаемой во многих разупорядоченных материалах. Величина T_0 характеризует степень разупорядоченности материала, а показатель степени n определяется размерностью системы.

Большинство работ по изучению переноса носителей заряда в ПК посвящены исследованию микро-ПК. В микро-ПК размер нанокристаллов мал и большое влияние на электропроводность оказывают квантово-размерные эффекты [264]. Вследствие этого механизм переноса носителей заряда в такой структуре может отличаться от механизма переноса в пористом кремнии с большим размером нанокристаллов (мезо-ПК). Результаты исследований показывают, что в микро-ПК преобладает прыжковый механизм проводимости. На это указывают и частотные зависимости проводимости ПК [272, 273]. В работе [272] была измерена проводимость в диапазоне частот от 1 Гц до 100 кГц (рис. 6.3). При высоких частотах проводимость зависит от частоты ω по степенному закону с показателем степени близким к 1. При меньших частотах проводимость пропорциональна $\omega^{1/2}$.

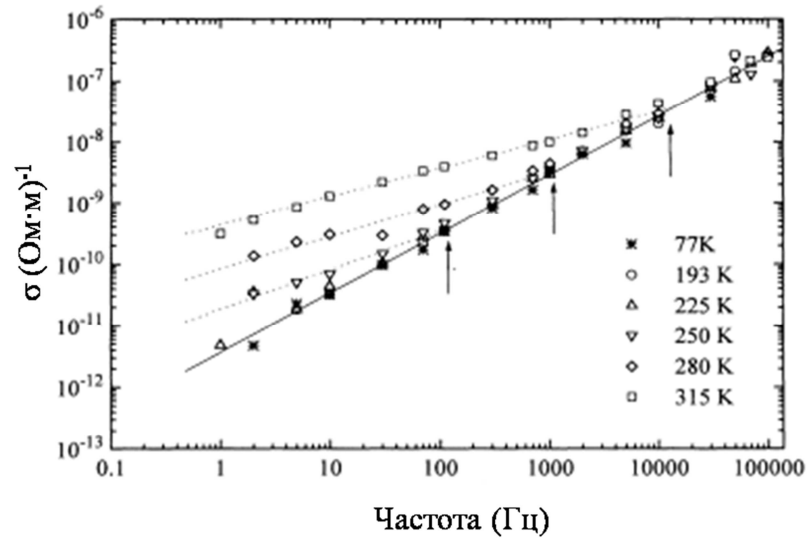


Рис. 6.3. Зависимость проводимости ПК от частоты, измеренная при различных температурах [272].

В результате исследования авторы [272] сделали вывод о том, что прыжки осуществляются по состояниям, расположенным вблизи уровня Ферми.

Сравнение электрических свойств ПК с разным размером нанокристаллов было выполнено в работе [274]. Авторы использовали два типа образцов с размерами нанокристаллов 4 и 10 нм. В образце с размером нанокристаллов 4 нм наблюдался квантово-размерный эффект, что подтвердили измерения спектров фотолюминесценции. В результате исследования было установлено, что перенос носителей заряда в образцах обоих типов происходит по делокализованным состояниям. Сравнивая экспериментальные результаты полученные в работе [274] с результатами других работ, авторы сделали вывод что в ПК возможны два механизма проводимости – прыжковый и проводимость по делокализованным состояниям. Каждому из этих механизмов соответствует своя группа данных на рисунке 6.4.

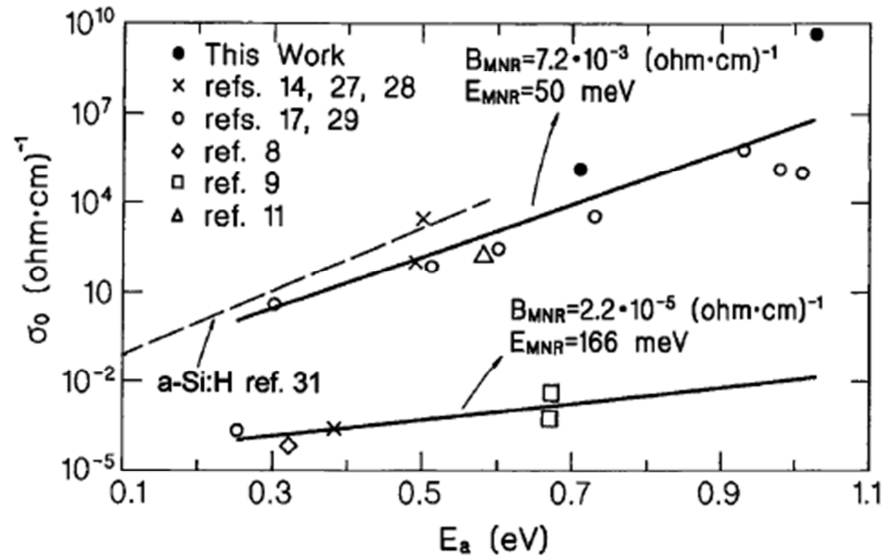


Рис. 6.4. Зависимость предэкспоненциального фактора от энергии активации проводимости [274]. Верхняя сплошная линия соответствует проводимости по делокализованным состояниям, нижняя – прыжковому механизму проводимости.

Следует также отметить, что полученные в работе [274] энергии активации для образцов обоих типов превышают половину ширины запрещенной зоны. Это может быть объяснено образованием щели подвижности, которая не равна оптической ширине запрещенной зоны. При этом предполагается, что проводимость определяется слоем аморфного сплава кремния с водородом и кислородом, расположенного на поверхности кристаллитов кремния в ПК. На это указывает сходство температурных зависимостей проводимости и фотопроводимости для ПК и аморфного кремния (a-Si:H). В то же время температурные зависимости сильно отличаются от аналогичных зависимостей в c-Si ($E_A=0,043$ эВ). Это свидетельствует о том, что c-Si практически полностью исключен из процессов проводимости.

При уменьшении энергии активации проводимости наблюдается расхождение между данными для ПК и a-Si:H, что свидетельствует об усилении влияния кристаллического ядра на проводимость. Можно полагать, что в таких образцах проводимость осуществляется вдоль множества извилистых путей в кораллоподобной кремниевой структуре [264]. Таким образом, следует выделить три возможных механизма проводимости в ПК: прыжковая проводимость, проводимость по аморфной фазе на поверхности нанокристаллов и проводимость по делокализованным состояниям кремниевой структуры.

Как видно из приведенных литературных данных, на данный момент не существует однозначного мнения о механизмах переноса носителей заряда в ПК. Более того, большинство исследований электрического транспорта выполнено на образцах микропористого кремния. В этом случае, поскольку размеры нанокристаллов малы, наблюдается квантование электронных уровней и перенос носителей заряда осуществляется посредством прыжков по локализованным состояниям нанокристаллов. В то же время проводимость мезо-ПК исследована в значительно меньшей степени. В мезо-ПК размеры нанокристаллов значительно больше (10-100 нм), чем в микро-ПК, и представляется возможным транспорт носителей заряда по делокализованным состояниям кремниевой структуры. Однако, в имеющейся на данный момент литературе, подробно не обсуждается вопрос о роли делокализованных состояний в механизмах переноса носителей в мезо-ПК.

Относительно недавно было обнаружено, что ПК, полученный в результате электрохимического травления пластин монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (110) обладает сильной оптической анизотропией, в частности проявляет свойства одноосного двулучепреломляющего отрицательного кристалла [275,276]. Оптическую анизотропию авторы указанных работ связывают с анизотропией формы нанокристаллов, которая наблюдается в таком ПК, а именно с тем, что нанокристаллы вытянуты вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. Эксперименты показали, что разность показателей преломления вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ достигает наибольшего значения для слоев ПК с размерами нанокристаллов 10-50 нм. Авторы объясняют оптическую анизотропию на основе модели эффективной среды [277].

В то же время, исследований анизотропии проводимости в таких материалах выполнено не было. В литературе отсутствуют также данные о влиянии частоты переменного сигнала на электропроводность и емкость ПК, обладающего анизотропией формы нанокристаллов.

Исходя из этого, целью настоящей главы являлось проведение систематических исследований темновой проводимости анизотропного мезо-ПК, выяснение влияния температуры, величины и частоты переменного сигнала на электрический транспорт в пористом кремнии, обладающем латеральной анизотропией формы нанокристаллов.

6.2. Методы формирования и структура пористого кремния

Впервые пористый кремний был получен в 1956 году группой ученых из США под руководством А. Uhlig в ходе исследований процесса электрохимической полировки поверхности кремния [278,279]. Такая операция необходима для придания рабочей поверхности идеально гладкого, зеркального состояния. В ходе травления было обнаружено, что при определенных режимах (низкой плотности анодного тока и высокой концентрации HF в электролите) вместо процесса электрополировки наблюдалось образование окрашенных пленок на поверхности кремния. Было установлено, что цветные слои имеют в своем объеме сеть мельчайших пор. Формирование пор начинается на поверхности пластины и с течением времени анодной обработки концы пор все дальше продвигаются вглубь кристалла. В результате этого толщина пленок пористого кремния в зависимости от времени травления может изменяться от единиц до сотен микрон. Электрохимическое травление до сих пор является одним из наиболее практических и доступных способов получения пленок ПК. В качестве электролитов обычно используют концентрированную плавиковую кислоту (HF) или ее водно-спиртовые смеси HF:H₂O:C₂H₅OH в различных пропорциях, в зависимости от условий эксперимента [259,280-282].

Для образования ПК необходима, во-первых, доставка ионов фтора (F⁻) в зону реакции, и, во-вторых, наличие положительных зарядов (дырок) на границе кремний-электролит. Из этого следует, что процессы травления кремния n- и p-типа будут отличаться из-за различной концентрации дырок в них. Для n-Si помимо подвода ионов F⁻ необходим какой-либо внешний фактор, стимулирующий генерацию дырок. Это может быть нагревание, освещение, ударная ионизация. Увеличение степени легирования, а также наличие структурных дефектов облегчают процесс порообразования. Доставка ионов фтора F⁻ в зону реакции определяется диффузионными, конвекционными и миграционными процессами.

Толщина пленки пористого кремния возрастает с увеличением времени травления t [281]. Сначала это соотношение линейное, причем наклон прямых увеличивается с ростом плотности тока j . При более длительной обработке толщина пленки в первом приближении пропорциональна $t^{1/2}$. Скорость роста пленки также увеличивается с увеличением плотности тока травления образца [283]. Данная зависимость представлена на рисунке 6.5.

Несмотря на то, что модельные представления о механизме порообразования начали формироваться с середины 1960-х годов, единой точки зрения до сих пор нет. Из всего многообразия моделей можно выделить три наиболее удачные [284].

1) **Модель Beale** [285] основывается на обнаруженном Beale и др. высоком удельном электрическом сопротивлении ПК ($\sim 10^6$ Ом·см). Столь большое сопротивление объясняется низкой концентрацией свободных носителей заряда в кремниевых остатках, что, в свою очередь, обусловлено перекрытием обедненных слоев, формируемых в процессе травления. Как следствие этого, ток направлен к вершинам пор.

2) **Модель ограниченной диффузии**, предложенная в работе Smith и др. [281], предполагает, что в основе механизма порообразования лежит процесс диффузии дырок/электронов к/от поверхности Si. К недостаткам модели следует отнести невнимание к специфике поверхностной химии, умолчание о роли дефектов, всегда имеющихся в кремнии;

3) **Квантово-размерная модель** Lehman и Gössele [286] объясняет формирование пористого слоя, предполагая увеличение ширины запрещенной зоны (E_g) в образующемся материале. Рост E_g вызван ограничением носителей заряда в пределах кремниевых остатков малых размеров, формируемых в процессе анодирования, что ведет к уменьшению концентрации подвижного заряда в кремниевом "скелете" и создает области обеднения, подобные описанным в модели Beale. Такой механизм представляется разумным для p-Si. Однако, для сильнолегированного пористого кремния p⁺-Si или n-Si он маловероятен ввиду значительного (~сотни нм) сечения получаемых кремниевых "нитей" и кластеров, что исключает заметное проявление квантово-размерного эффекта.

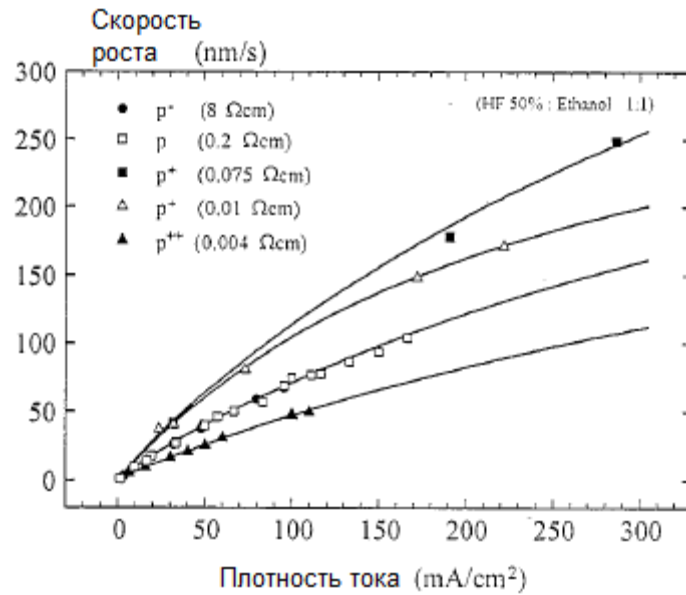


Рис. 6.5. Зависимость скорости роста пленки ПК от плотности тока для образцов, выращиваемых на подложках c-Si с различным удельным сопротивлением [283].

Существуют также методы получения ПК с использованием не электрохимического, а чисто химического травления. Для этого в состав раствора наряду с HF вводится сильный окислитель, например, KNO_2 , HNO_3 и т.п. [287,288]. Такой пористый кремний по сравнению со сформированным электрохимическим способом имеет ограниченную толщину слоя (от 100 нм до единиц мкм).

Для того чтобы описать структурные свойства ПК, обычно используют как интегральные, так и локальные (микроскопические) характеристики. Одной из основных интегральных характеристик ПК является пористость образца \mathcal{P} , определяемая соотношением:

$$\mathcal{P} = 1 - \frac{\rho_{\text{ПК}}}{\rho_{\text{Si}}},$$

где $\rho_{\text{ПК}}$ – плотность ПК, ρ_{Si} – плотность c-Si. Параметр \mathcal{P} представляет собой отношение удаленного вещества к его исходному количеству (до порообразования) и обычно выражается в процентах. Одним из основных способов оценки величины \mathcal{P} является гравиметрический способ. Он заключается во взвешивании пластины кремния до порообразования, после порообразования, а также после отслоения от подложки пленки ПК [289, 290]. Пористость можно вычислить по формуле:

$$\mathcal{P} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3}, \quad (6.1)$$

где m_1 – масса подложки c-Si до травления образца, m_2 – масса подложки вместе с выращенной на ней пленкой ПК, m_3 – масса подложки без образца (после отслаивания пленки ПК).

Пористость зависит от электрических параметров (типа проводимости и уровня легирования) исходной пластины c-Si, а также от условий электрохимической обработки (концентрации HF в электролите и плотности тока при анодировании) [259, 284]. Как правило, \mathcal{P} растет с увеличением концентрации HF в электролите [290]. На рисунках 6.6 и 6.7 представлены данные сканирующей электронной микроскопии границы раздела ПК/c-Si для образцов n- и p-типа, соответственно, характеризующихся различным уровнем легирования подложек c-Si и плотностями тока травления [259]. Из данных рисунков видна тенденция роста пористости \mathcal{P} при увеличении плотности тока травления и уровня легирования кремния для обоих типов образцов.

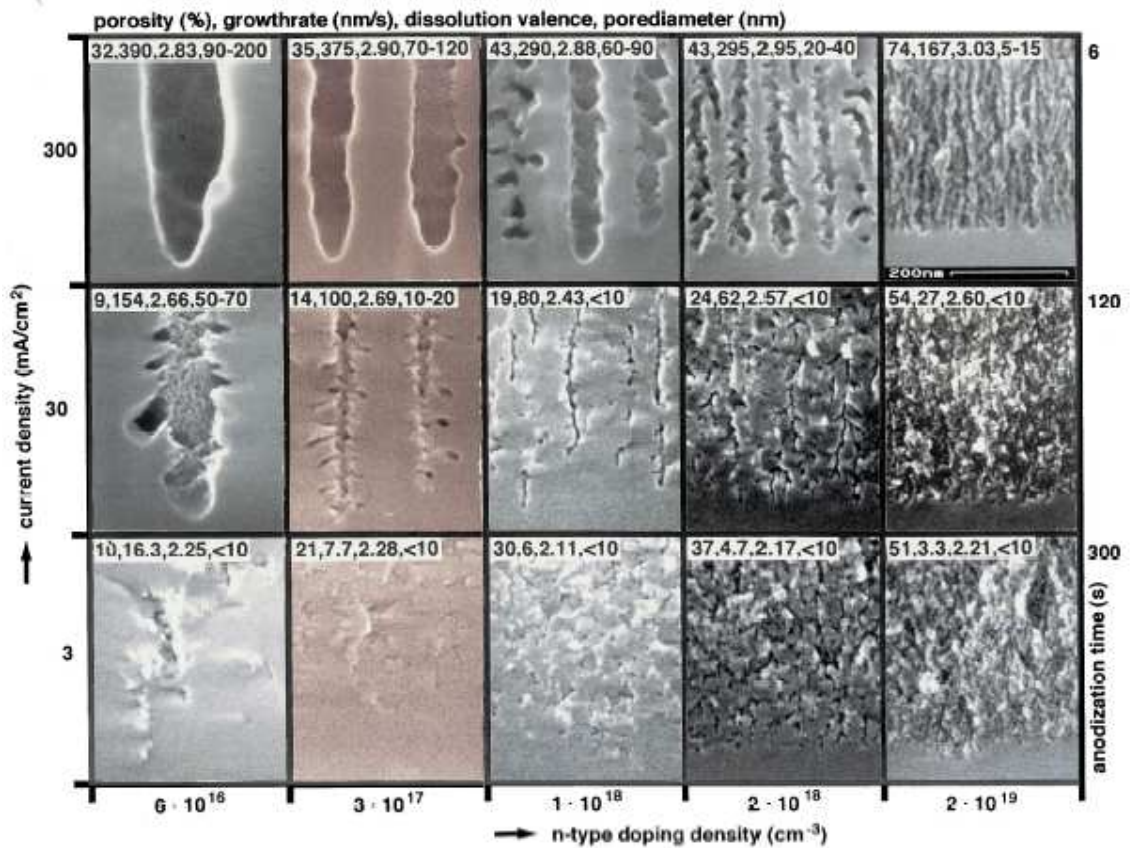


Рис. 6.6. Данные сканирующей электронной микроскопии границы c-Si/ПК для кремния n-типа с ориентацией поверхности (100) [259].

ПК принято классифицировать в соответствии с принципом IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), который определяет тип пористого материала в зависимости от размера пор [291] (таблица 6.2).

Установлено, что микропористый кремний при пористости около 80% характеризуется наименьшими размерами наноструктур (порядка нескольких нм). Возможно формирование микропористых слоев ПК и большей пористости (свыше 90%). Однако подобные слои механически весьма не прочны, а их получение требует использования сложной процедуры сверхкритического высушивания [292,293].

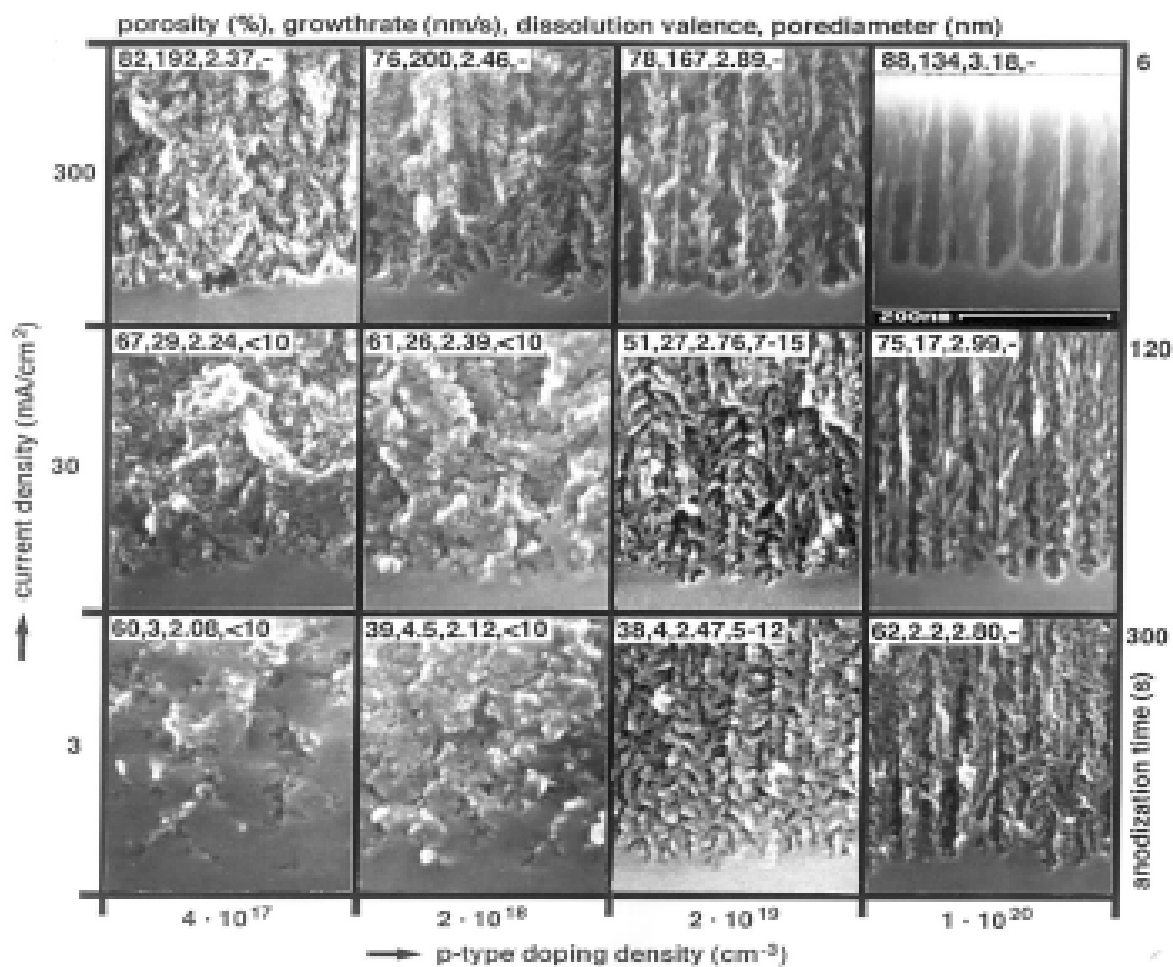


Рис. 6.7. Данные сканирующей электронной микроскопии границы с-Si/ПК для кремния р-типа с ориентацией поверхности (100) [259].

Таблица 6.2. Классификация пористого кремния по размерам пор [291].

Вид ПК	Размер пор
<i>Микропористый (нанопористый)</i>	≤ 2 нм
<i>Мезопористый</i>	2-50 нм
<i>Макропористый</i>	> 50 нм

Изображения дифракции электронов, полученные в геометрии “на прохождение” свидетельствуют о сохранении кристаллической структуры в ПК [294] (см. рис. 6.8). В электронно-дифракционной картине прослеживается периодическое расположение характерных пятен. Размытие пятен на снимке говорит об увеличении разупорядоченности ПК при увеличении его пористости (\mathcal{P} увеличивается от (a) к (d)). Такая разупорядоченность скорее всего связана с некоторой разориентацией различных элементов микроструктуры (кластеров и нитей), что вполне понятно, учитывая ее нанометрические размеры. Однако, порядок расположения атомов внутри кластеров и нитей, как и в кристаллической структуре c-Si сохраняется.

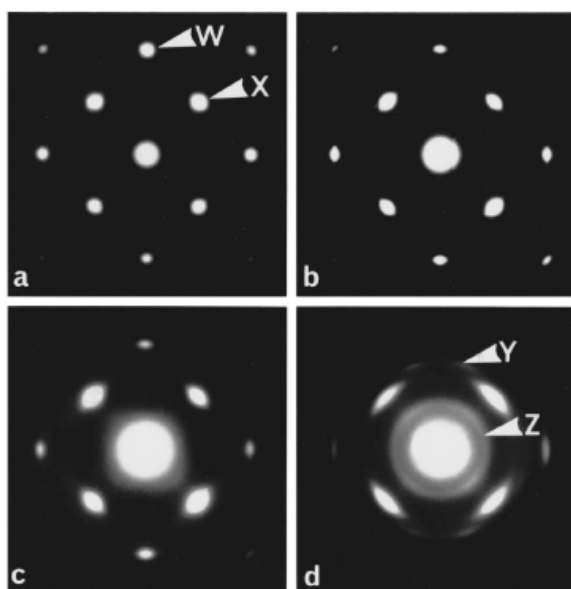


Рис. 6.8. Картины дифракции электронов для образцов ПК (001) различной пористости (пористость увеличивается от (a) к (d)) [294].

Наноструктурирование ПК приводит к возникновению анизотропии формы нанокристаллов. Исследование микроструктуры ПК показало, что в процессе электрохимического травления с-Si рост пор происходит преимущественно в направлениях (100) (см, например, [286-289, 292]). Данный фактор, по-видимому, обусловлен анизотропией скоростей травления в зависимости от кристаллографического направления. Отношение скоростей роста для разных кристаллографических направлений составляет (100):(110):(111)=15:10:1 [286]. Подобная анизотропия роста пор хорошо фиксируется для слоев на подложках из сильно легированного кремния р-типа проводимости (p^+ -Si).

Различие скоростей травления для различных кристаллографических направлений приводит к возникновению анизотропии формы нанокристаллов. В слое ПК, полученном на сильнолегированной ($\rho=1 - 5 \text{ мОм}\cdot\text{см}$) подложке (p^{++} -Si), поры и кремниевые остатки (нанокристаллы) ориентированы вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$, что подтверждает снимок в электронном микроскопе [275], представленный на рисунке 6.9.

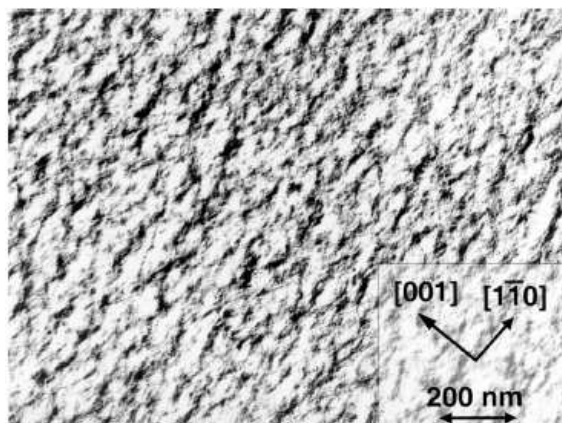


Рис. 6.9. Изображение поверхности ПК, сформированного на подложке (110) p^{++} -Si в просвечивающем электронном микроскопе [275].

Из представленных литературных данных видно, что анизотропный в латеральном направлении ПК получается при электрохимическом травлении пластин монокристаллического кремния p^+ -типа с ориентацией поверхности (110). В этом случае поры будут расти под углом к поверхности, и в результате получатся образцы, обладающие латеральной анизотропией формы нанокристаллов (анизотропный ПК). В

таких образцах нанокристаллы кремния вытянуты вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$. Структура анизотропных образцов схематично показана на рисунке 6.10.

Исследуемые в представляемой работе образцы анизотропного ПК формировались методом электрохимического травления пластин монокристаллического кремния р-типа проводимости (рис. 6.11). Для формирования образцов применялся раствор плавиковой кислоты и этанола $\text{HF}(48\%):\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Предварительно пластины кремния несколько минут выдерживались в 48% растворе HF с целью удаления поверхностного оксида. Отслаивание пленок ПК от подложки производилось кратковременным (~ 2 сек) увеличением тока до 900 мА/см^2 .

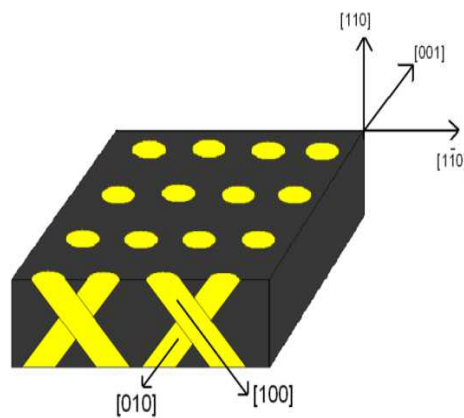


Рис. 6.10. Схематичное изображение структуры образцов анизотропного ПК. Светлым показаны поры.

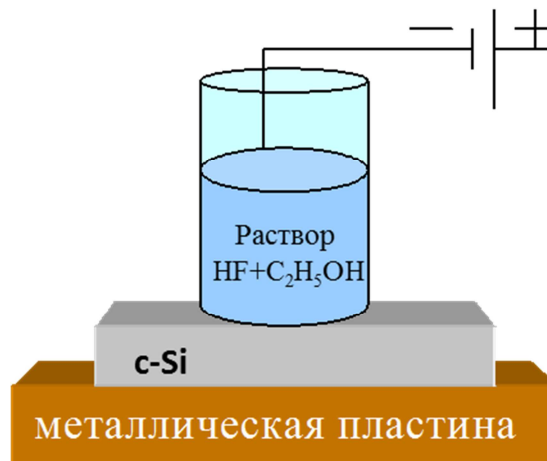


Рис. 6.11. Схема ячейки для формирования образцов ПК.

Пористость полученных образцов определялась гравиметрическим методом согласно формуле (6.1) и составляла 68 %. Толщина слоев анизотропного ПК контролировались с помощью оптического микроскопа и равнялась примерно 80 мкм.

6.3. Методика измерений электрических и фотоэлектрических свойств анизотропного пористого кремния

Для измерения электрических характеристик на поверхность образцов напылялись металлические контакты. В качестве металла использовались алюминий и золото. Контакты на поверхность образца напылялись таким образом, что бы можно было проводить измерения проводимости и фотопроводимости вдоль поверхности образца в двух перпендикулярных направлениях – $[001]$ и $[\bar{1}10]$ (рис 6.12).

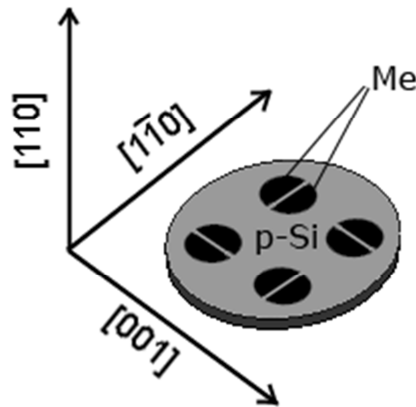


Рис. 6.12. Расположение контактов в случае анизотропного ПК.

Перед выполнением измерений образец ПК помещался в азотный криостат. Криостат был соединен с безмасляной вакуумной установкой фирмы Varian, состоящей из форвакуумного и турбомолекулярного насоса, что позволяло достигать вакуума $10^{-4} \div 10^{-5}$ Торр. После откачки вакуумной системой проводился температурный отжиг при $T=370$ К в течение 30 минут для стабилизации свойств. Охлаждение образца происходило с помощью жидкого азота. Регистрация температуры осуществлялась с помощью термопары, находящейся в непосредственной близости от образца. Заданная температура поддерживалась при помощи температурного контроллера, соединенного с криостатом. Измерения проводились в диапазоне температур от 170 до 370 К.

Проводимость слоёв ПК измерялась с помощью пикоамперметра Keithley 6487, обладающего высокой чувствительностью. Напряжение на образец подавалось с источника, встроенного в пикоамперметр.

При планарном расположении контактов предполагалось что ток идёт по всей толщине образца, т.к. расстояние между контактами значительно превышало толщину слоя ПК. Удельная проводимость при этом рассчитывалась по формуле:

$$\sigma_d = \frac{l}{HD} \sigma,$$

где σ – полная проводимость исследуемого образца, l – расстояние между контактами образца, H – длина контактов, D – толщина пленки.

Частотные характеристики образцов измерялись с помощью импеданс-анализатора HP 4192A в интервале частот от 5 Гц до 10 МГц. В приборе реализована четырехконтактная схема измерений (рис. 6.13).

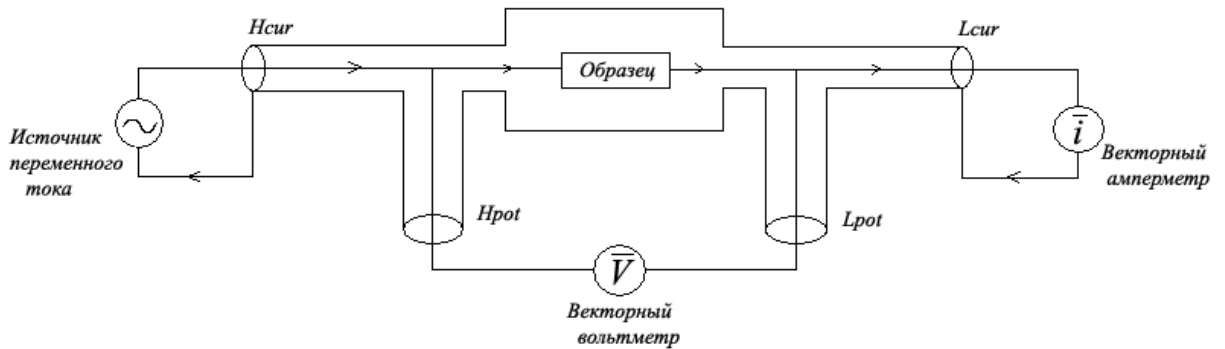
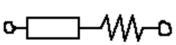
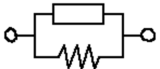


Рис. 6.13. Схема четырехконтактного метода измерений.

Импеданс-анализатор одновременно измеряет два независимых параметра, которые представляют резистивную и реактивную характеристики образца. Прибор может воспринимать образец как последовательную, либо параллельную цепочку. В режиме последовательной эквивалентной схемы импеданс-анализатор измеряет импеданс ($R + iX$), где i – мнимая единица. Если выбрать режим параллельной эквивалентной схемы, то прибор будет измерять адмиттанс ($G + iB$). Остальные параметры рассчитываются по формулам (таблица 6.4). Прибор полностью автоматизирован, все измерения проводились с помощью программы, написанной в программной среде LabView.

Таблица 3.1. Формулы для расчета основных параметров измерений на переменном сигнале

Параметр	Обозначение	Эквивалентная схема измерений	
			
Абсолютное значение импеданса	$ Z $	$\sqrt{R^2 + X^2}$	
Абсолютное значение адмиттанса	$ Y $		$\sqrt{G^2 + B^2}$

Угол сдвига фаз	θ	$\tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$	$\tan^{-1}\left(\frac{B}{G}\right)$
Индуктивность	L	$\frac{ X }{R}$	$\frac{ B }{G}$
Ёмкость	C	$\frac{R}{ X }$	$\frac{G}{ B }$

Фотопроводимость $\Delta\sigma_{ph}$ измерялась при освещении образца светом с энергией кванта $h\nu=1.3$ эВ и интенсивностью $I=4\cdot 10^{15}$ см⁻²с⁻¹, и определялась как разница проводимости при освещении и темновой проводимости.

6.4. Проводимость анизотропного мезопористого кремния на постоянном токе

Как было сказано выше, исследованные образцы ПК обладают анизотропией формы нанокристаллов в плоскости поверхности слоя. Нанокристаллы вытянуты вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$. В экспериментах использовалось планарное расположение контактов, при этом перенос носителей заряда осуществлялся вдоль поверхности образца. Измерения проводились вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. На рисунке 6.14 представлены вольтамперные характеристики слоёв ПК, измеренные при комнатной температуре на постоянном токе вдоль различных кристаллографических направлений: $[001]$ и $[1\bar{1}0]$. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных в работе температур. Из данных зависимостей видно, что ВАХ образцов являются симметричными относительно полярности приложенного напряжения. Видно также, что зависимости $I(U)$ для обоих исследованных направлений нелинейные. При этом для кристаллографического направления $[001]$ нелинейность ВАХ выражена значительно сильнее.

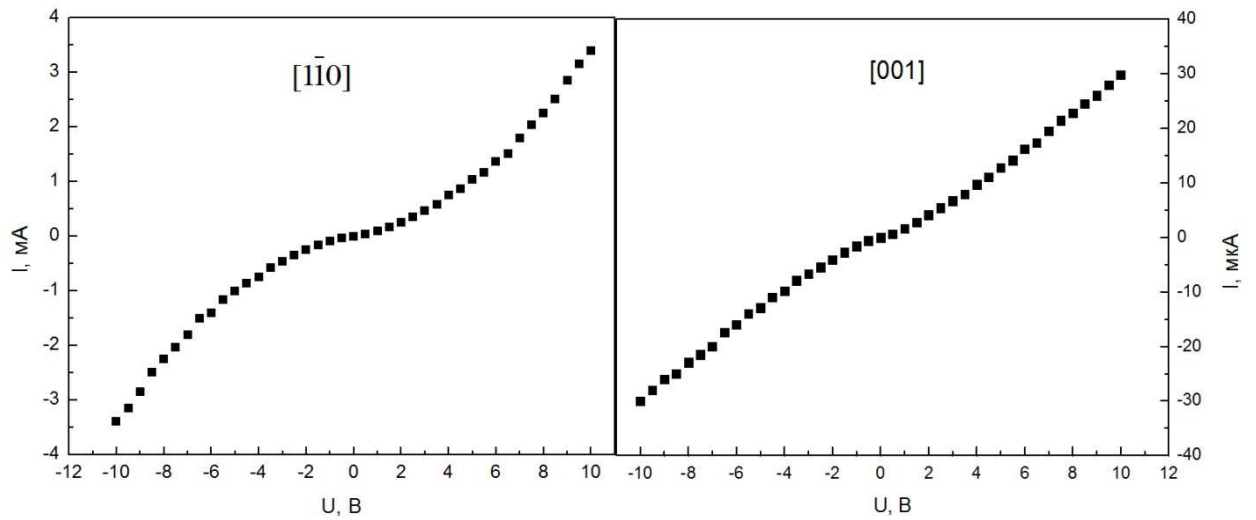


Рис 6.14. Вольтамперные характеристики слоев пористого кремния вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$, измеренные при комнатной температуре.

На рисунке 6.15 показана зависимость отношения силы тока вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (I_1) к силе тока вдоль направления $[001]$ (I_2) от приложенного напряжения. Видно, что величина I_1/I_2 увеличивается при повышении напряжения.

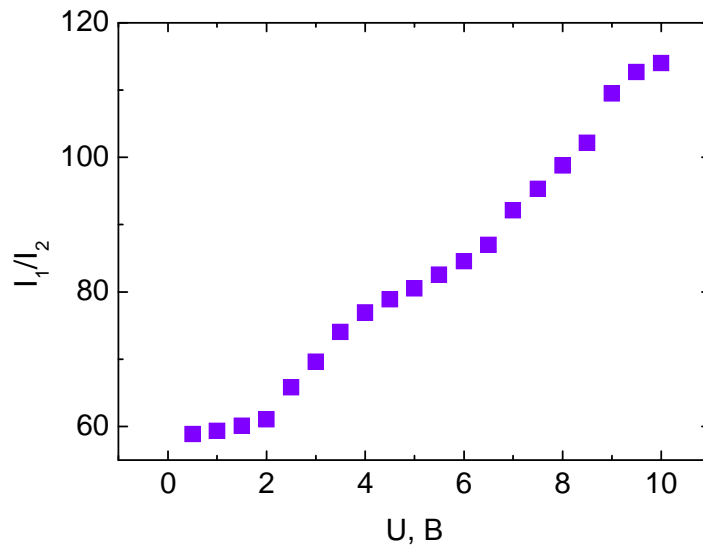


Рис. 6.15. Зависимость отношения силы тока вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (I_1) к силе тока вдоль направления $[001]$ (I_2) от приложенного напряжения.

Как сообщалось в обзоре литературных данных при описании электропроводности мезопористого кремния обычно считают, что носитель заряда движется по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов, преодолевая потенциальные барьеры на их границах. В случае не слишком низких температур возможен надбарьерный перенос носителей заряда. В полупроводниках с высокой

подвижностью, таких как кремний, процесс надбарьерного переноса может быть полностью описан в рамках теории термоэлектронной эмиссии [251].

В теории термоэлектронной эмиссии предполагается, что

- 1) высота потенциального барьера много больше kT ;
- 2) область, определяющая термоэлектронную эмиссию, находится в термодинамическом равновесии;
- 3) протекание полного тока не нарушает этого равновесия.

Схематично энергетическая зонная диаграмма для ПК р-типа приведена на рисунке 6.16. Здесь предполагается, что в каждом нанокристалле можно ввести зону проводимости и валентную зону, а на границах нанокристаллов существуют потенциальные барьеры для основных носителей заряда, которые образуются за счет захвата дырок на поверхностные состояния нанокристаллов.

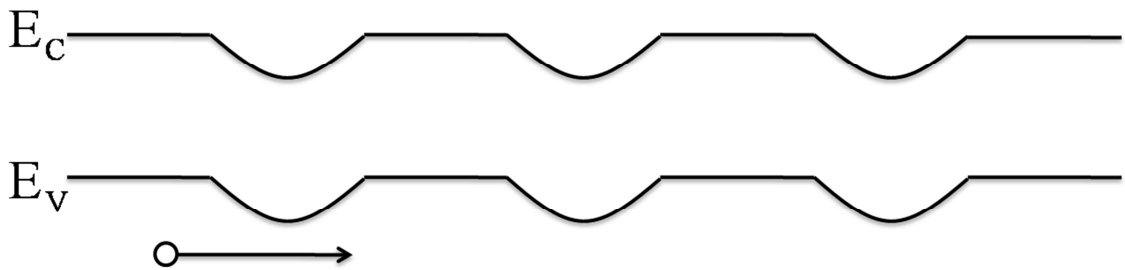


Рис. 6.16. Возможная энергетическая зонная диаграмма мезопористого кремния.

На рисунке 6.17 (а, б) схематично показана энергетическая зонная диаграмма для одного барьера (между двумя нанокристаллами) в отсутствии (а) и в присутствии (б) приложенного внешнего напряжения. Пусть высота потенциального барьера для дырок в отсутствии приложенного напряжения есть $e\varphi_B$ (где e - заряд электрона).

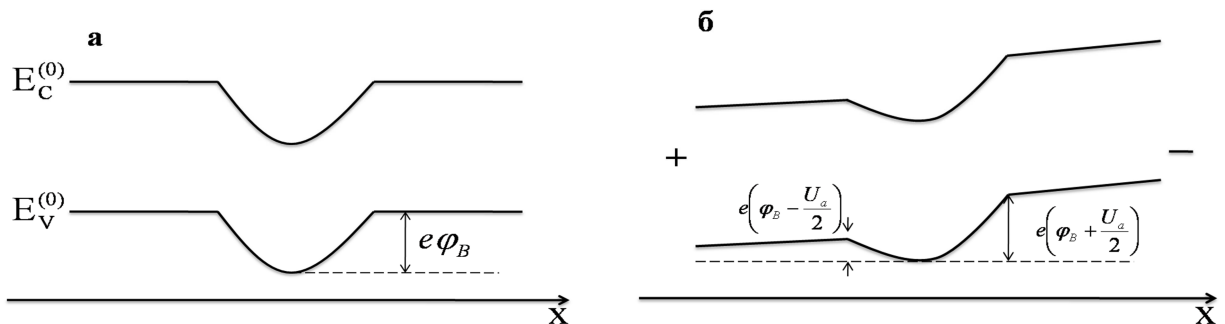


Рис. 6.17. Энергетическая зонная диаграмма для одного барьера в отсутствии приложенного внешнего напряжения (а) и при приложенном внешнем напряжении (б)

При приложении внешнего напряжения потенциал в области барьера, а, следовательно, и высота потенциального барьера изменяются. Пусть для определенности «плюс» приложен к левой части структуры, а «минус» - к правой, как показано на рисунке 6.17 (б). Пусть, далее, падение напряжения на одном потенциальном барьере есть U_a . В модели плавного искривления зон зависимости значений E_C и E_V от координаты определяются выражениями

$$E_C(x) = E_C^0 + e\mathcal{E}x,$$

$$E_V(x) = E_V^0 + e\mathcal{E}x,$$

где $\mathcal{E} = \frac{U}{d}$ (d - расстояние между контактами) – напряженность внешнего электрического поля. В результате барьер для дырок, движущихся слева направо уменьшается на $U_a/2$, а для дырок, движущихся справа налево, наоборот, увеличивается на $U_a/2$. При этом, плотность тока термоэлектронной эмиссии для дырок, движущихся слева направо есть [251]:

$$J_{l-n} = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} T^2 \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) \exp\left(\frac{eU_a}{2kT}\right),$$

где m^* - эффективная масса дырки, h – постоянная Планка, E_f – уровень Ферми.

Для дырок, движущихся справа налево:

$$J_{n-l} = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} T^2 \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{eU_a}{2kT}\right).$$

Полный ток:

$$J = J_{l-n} - J_{n-l} = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} T^2 \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{eU_a}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{eU_a}{2kT}\right)\right]. \quad (6.2)$$

Если предположить, что в основном напряжение падает на потенциальном барьере (границе между нанокристаллами), а в объеме нанокристалла падение напряжения мало, то $U_a = U/N$, где N - число потенциальных барьеров. Поскольку размеры нанокристаллов малы (порядка нескольких десятков нанометров), а расстояние между контактами относительно большое (0,1 мм), то величина N оказывается большой, и можно считать, что $eU_a \ll 2kT$. При этом, раскладывая в ряд экспоненты, содержащие U_a , в (6.2), и, ограничиваясь вторыми членами в разложении, получим

$$J = \frac{4\pi e^2 m^* kT}{h^3} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) U_a. \quad (6.3)$$

Заметим, что формула аналогичная (6.3) была получена в работе [295] для термоэмиссионного переноса носителей заряда в поликристаллическом кремнии.

При выводе формулы (6.3) мы совершенно не учитывали кристаллографическое направление, вдоль которого осуществляется перенос носителей заряда. Очевидно, что в силу разного размера нанокристаллов вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ значения U_a будут различными: $U_a = \frac{U}{N_1}$ – для направления $[1\bar{1}0]$ и $U_a = \frac{U}{N_2}$ для направления $[001]$ (здесь N_1 – число потенциальных барьеров вдоль направления $[1\bar{1}0]$, а N_2 – число потенциальных барьеров вдоль направления $[001]$).

Кроме того, в приведенных рассуждениях не учтено, что в случае эллипсоидальных нанокристаллов локальная напряженность электрического поля вдоль наибольшей оси эллипсоида будет больше напряженности вдоль наименьшей оси. Действительно, рассмотрим эллипсоид вращения с полуосями a, b, c ($a > b = c$) и с диэлектрической проницаемостью ε_1 , находящийся в однородном внешнем поле с напряженностью $\vec{\varepsilon}_0$. Диэлектрическая проницаемость окружающей эллипсоид среды ε_2 . В нашем случае $\varepsilon_2 \approx 1$, поскольку в порах находится воздушная среда. В случае, если напряженность электрического поля $\vec{\varepsilon}_0$ направлена вдоль наибольшей полуоси эллипсоида, то напряженность электрического поля внутри эллипсоида равна [296]

$$\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\varepsilon_1 - 1)n^{(x)}},$$

где

$$n^{(x)} = \frac{1 - l^2}{2l^2} \left(\ln \frac{1 + l}{1 - l} - 2l \right), \quad l = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}.$$

В случае поля, направленного вдоль малой полуоси, напряженность поля внутри эллипсоида равна [296]

$$\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\varepsilon_1 - 1)n^{(y)}},$$

где

$$n^{(y)} = \frac{1 - n^{(x)}}{2}.$$

Величины $n^{(x)}$ и $n^{(y)}$ называются коэффициентами деполяризации. Введем обозначения:

$$A_1 = \frac{1}{1 + (\varepsilon_1 - 1)n^{(x)}}$$

и

$$\Lambda_2 = \frac{1}{1 + (\varepsilon_1 - 1)n^{(y)}}.$$

Тогда

$$\varepsilon_1 = \Lambda_1 \varepsilon_0 = \Lambda_1 \frac{U}{d},$$

$$\varepsilon_2 = \Lambda_2 \varepsilon_0 = \Lambda_2 \frac{U}{d}.$$

С учетом всего сказанного выше формула (6.3) для плотности тока в направлении $[1\bar{1}0]$ принимает вид

$$J_1 = \frac{4\pi e^2 m^* kT}{h^3 d N_1} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) U \Lambda_1, \quad (6.4)$$

а для плотности тока в направлении $[001]$:

$$J_2 = \frac{4\pi e^2 m^* kT}{h^3 d N_2} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right) U \Lambda_2. \quad (6.5)$$

Как видно из формул (6.4), (6.5), они позволяют объяснить наблюдаемые различные значения силы тока, измеренные при одинаковых напряжениях, вдоль различных кристаллографических направлений. Причем, действительно, сила тока вдоль направления $[1\bar{1}0]$ будет больше, чем вдоль направления $[001]$, поскольку значение N_1 меньше значения N_2 , а величина Λ_1 , наоборот, превосходит Λ_2 . Однако полученные формулы не позволяют объяснить наблюдаемый в эксперименте нелинейный характер ВАХ. В связи с этим продолжим анализ механизмов переноса носителей заряда.

Используя (6.4) и (6.5), получаем выражения для проводимости вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ соответственно:

$$\sigma_d^1 = \frac{J_1}{U} l = \frac{4\pi e^2 m^* kT \Lambda_1}{h^3 N_1} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right), \quad (6.6)$$

$$\sigma_d^2 = \frac{J_2}{U} l = \frac{4\pi e^2 m^* kT \Lambda_2}{h^3 N_2} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e\varphi_B}{kT}\right). \quad (6.7)$$

На рисунке 6.18 показаны экспериментальные зависимости, построенные в полулогарифмическом масштабе (логарифмический масштаб отложен по оси ординат) σ_d^1 и σ_d^2 от \sqrt{U} . Из рисунка видно, что σ_d^1 и σ_d^2 (при больших напряжениях) экспоненциально зависят от \sqrt{U} .

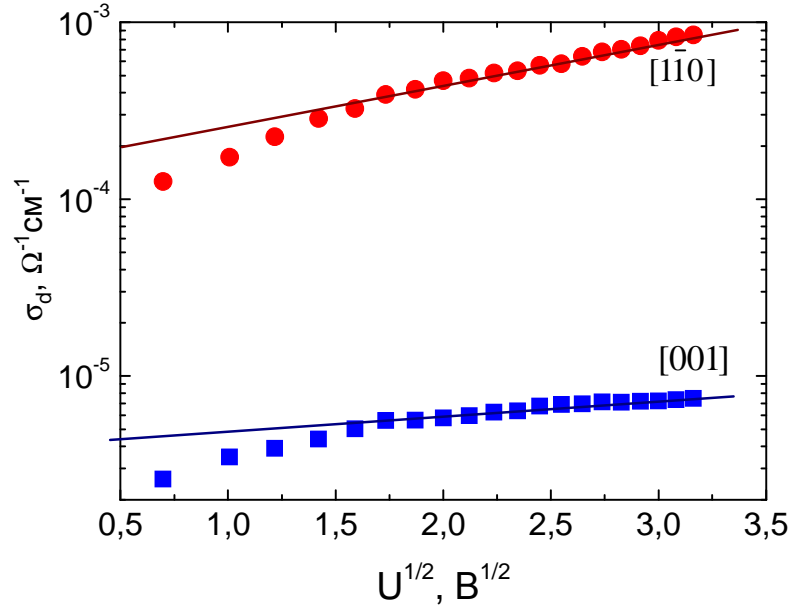


Рис. 6.18. Зависимости от корня квадратного из приложенного напряжения проводимости ПК, обладающего латеральной анизотропией формы нанокристаллов, вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$.

Как уже отмечалось в пункте 6.1 при обзоре литературных данных, такого типа зависимость проводимости от напряжения характерна для эффекта Пула-Френкеля и наблюдалась в сильно легированных образцах ПК [266]. Именно данным эффектом авторы объясняли наблюдаемую нелинейность ВАХ. Следует отметить, что проводимость также экспоненциально зависит от \sqrt{U} и при переносе носителей заряда через потенциальный барьер за счет эффекта Шоттки [251]. Поскольку в нашем случае имеется и сильно легированный ПК, и наблюдается перенос носителей заряда через потенциальный барьер, то возможны оба эффекта. В связи с тем, что рассматриваемая система многофазная (имеются нанокристаллы, поры, окисленные поверхности нанокристаллов, границы раздела между нанокристаллами), коэффициенты перед \sqrt{U} в экспоненте могут заметно отличаться от предсказываемых эффектами Пула-Френкеля и Шоттки. В основном это может быть связано с возникающими зарядами изображения и их влиянием на величину электрического взаимодействия. Поэтому мы учтем поправки за счет эффектов Пула-Френкеля и Шоттки в формулах (6.6) и (6.7), введением некоторых коэффициентов b_1 и b_2 . В результате получим:

$$\sigma_d^1 = \frac{4\pi e^2 m^* kT \Lambda_1}{h^3 N_1} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e(\varphi_B - b_1 \sqrt{U})}{kT}\right), \quad (6.8)$$

$$\sigma_d^2 = \frac{4\pi e^2 m^* kT \Lambda_2}{h^3 N_2} \exp\left[-\frac{E_f - E_V}{kT}\right] \exp\left(-\frac{e(\varphi_B - b_2 \sqrt{U})}{kT}\right). \quad (6.9)$$

Данные формулы описывают нелинейные ВАХ, и кроме того, как видно из (6.8) и (6.9), температурные зависимости проводимости образцов должны носить активационный характер. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили этот вывод. На рисунке 6.19 представлены температурные зависимости темновой проводимости σ_d , измеренной на постоянном токе, для указанных в работе кристаллографических направлений. Из рисунка видно, что наблюдается значительная анизотропия проводимости, т.е. проводимость вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ значительно выше проводимости вдоль направления $[001]$ во всей области исследованных температур. Однако, анизотропия проводимости уменьшается с ростом температуры. Из рисунка также видно, что зависимости $\sigma_d(T)$ имеют активационный характер, т.е. описываются уравнением (3.7).

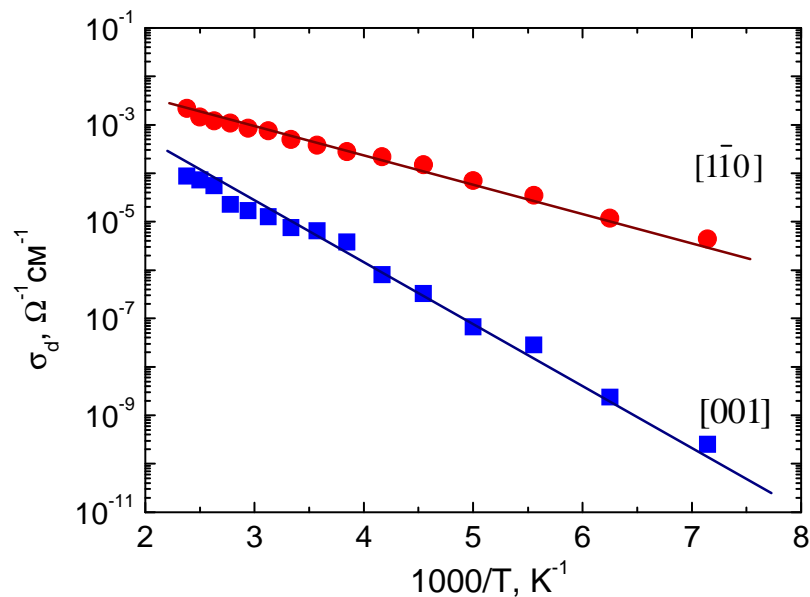


Рис 6.19. Температурные зависимости проводимости ПК с анизотропией формы нанокристаллов для кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$. К образцу приложено напряжение $U = 5\text{В}$.

Согласно (6.8) и (6.9) энергия активации температурной зависимости проводимости

$$E_a^{1,2} = (E_f - E_V) + (\varphi_B - b_{1,2} \sqrt{U}).$$

Наблюдаемое в эксперименте различие в значениях энергии активации получается в случае, если $b_1 - b_2 = 0.3 B^{1/2}$.

На рисунке 6.20 показана температурная зависимость анизотропии проводимости, т.е. отношения проводимостей вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ (σ_1) и $[001]$ (σ_2). Видно, что анизотропия проводимости уменьшается при повышении температуры. Однако даже при температурах значительно выше комнатной, анизотропия проводимости в слоях ПК остается достаточно высокой ($\sigma_1/\sigma_2 > 10$). Это свидетельствует о возможности использования данного эффекта в приборах, работающих при повышенных температурах.

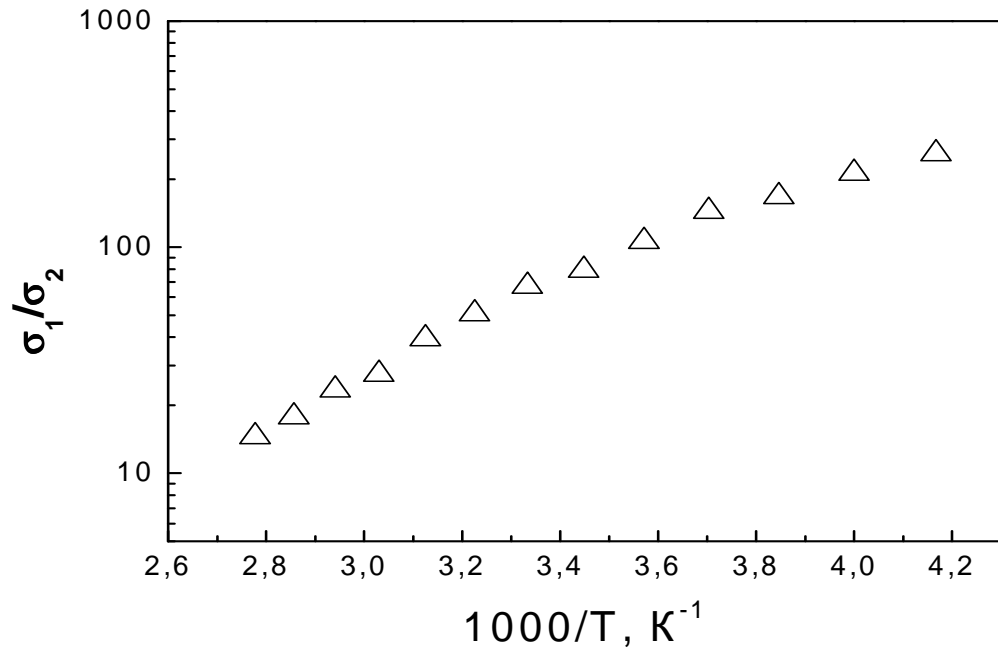


Рис. 6.20. Температурная зависимость отношения проводимости вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (σ_1) к проводимости вдоль направления $[001]$ (σ_2). Приложенное напряжение $U=5$ В.

6.5. Электропроводность и емкость анизотропного мезопористого кремния на переменном токе

На рис. 6.21 показаны зависимости мнимой части импеданса ($-ImZ$) от действительной (ReZ), измеренные при комнатной температуре, для переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$. Аналогичные зависимости были получены во всем интервале исследованных в работе температур.

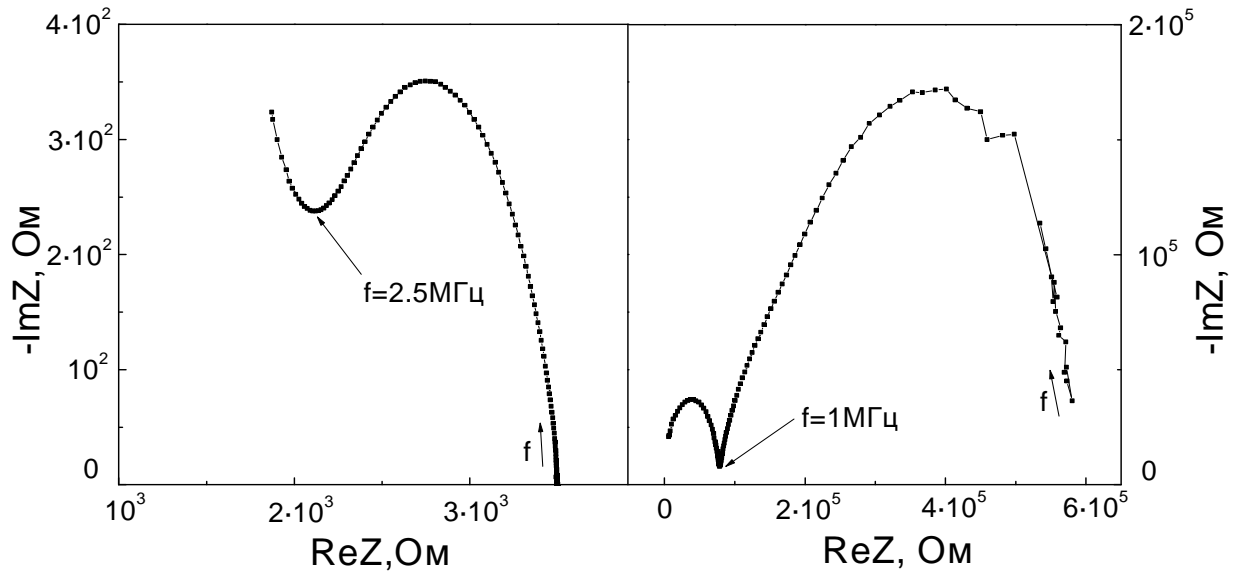


Рис 6.21. Зависимости мнимой ($-ImZ$) от действительной (ReZ) части импеданса, полученные при комнатной температуре, для кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$. Стрелками показано направление увеличения частоты.

Одна из возможных простейших эквивалентных схем, позволяющая описать представленные зависимости, приведена на рисунке 6.22.

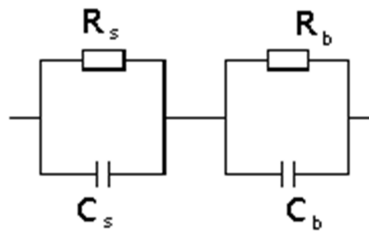


Рис. 6.22. Эквивалентная электрическая схема исследованной структуры.

На эквивалентной схеме имеются две параллельные RC-цепочки, соединенные последовательно между собой. Одна цепочка ($R_b C_b$) описывает влияние на перенос носителей заряда потенциальных барьеров. В этом случае R_b представляет собой сопротивление, а C_b - емкость потенциальных барьеров. Другую цепочку ($R_s C_s$) можно отождествить с сопротивлением (R_s) и емкостью (C_s) самой кремниевой структуры (объема нанокристалла), уже без учета потенциальных барьеров. Заметим, что сопротивление R_s может существенно превышает сопротивление монокристаллической подложки, из которой был получен ПК. Это связано со значительным уменьшением концентрации свободных дырок за счет захвата их на состояния ловушек, возникших в

результате травления. Импеданс представленной эквивалентной схемы, очевидно, определяется выражением:

$$Z = \frac{R_s}{1 + i2\pi f R_s C_s} + \frac{R_b}{1 + i2\pi f R_b C_b},$$

где f – частота, i – мнимая единица.

При низких частотах переменного сигнала электрический транспорт носителей заряда определяется главным образом сопротивлением потенциальных барьеров, поскольку $R_b \gg R_s$. С увеличением частоты сигнала сопротивление R_b начинает “шунтироваться” емкостью C_b . Это приводит к тому, что при больших частотах перенос носителей заряда определяется в основном $R_s C_s$ -цепочкой.

На рисунке 6.23 приведены ВАХ, измеренные при комнатной температуре, в случае переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$, полученные при двух значениях частоты переменного сигнала. Из рисунка видно, что ВАХ, являющиеся нелинейными при малых частотах переменного сигнала, приближаются к линейным с увеличением частоты. Тот факт, что ВАХ являются линейными при высоких частотах, может объясняться уменьшением с ростом частоты переменного сигнала роли потенциальных барьеров в процессах переноса носителей заряда. По-видимому, сопротивление потенциальных барьеров при высоких частотах переменного сигнала начинает “шунтироваться” емкостью.

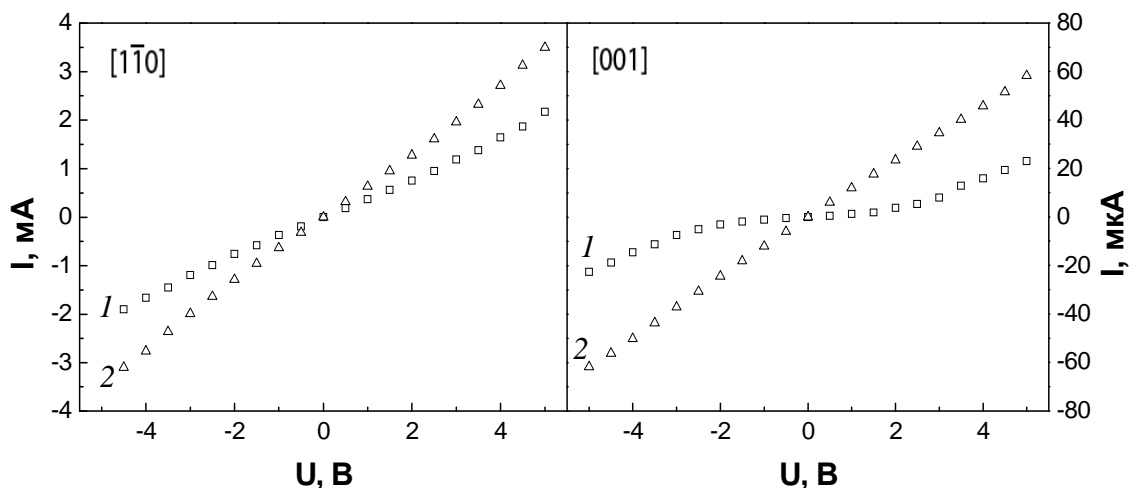


Рис. 6.23. Вольтамперные характеристики для случая переноса носителей заряда вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ измеренные при комнатной температуре. Цифры на графике соответствуют различным значениям частоты переменного сигнала: (1) – 5 Гц, (2) – 10 МГц.

Частотные зависимости удельной проводимости для двух указанных в работе кристаллографических направлений, измеренные при разных температурах, представлены на рисунке 6.24. Удельная проводимость рассчитывалась по формуле

$$\sigma_d = \frac{l}{HD} \operatorname{Re}\left(\frac{1}{Z}\right),$$

где l – расстояние между контактами образца, H – длина контактов, D – толщина пленки. В случае проводимости вдоль кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$, на частотной зависимости наблюдаются два участка. На первом участке, при частотах $f < 300$ кГц, проводимость практически не зависит от частоты во всем интервале исследованных температур. При больших частотах наблюдается второй участок, характеризующийся ростом проводимости с частотой. В случае проводимости вдоль кристаллографической оси $[001]$ характер частотной зависимости проводимости несколько иной. В частности, рост проводимости с частотой начинается при гораздо меньших значениях f , чем в случае проводимости вдоль оси $[1\bar{1}0]$.

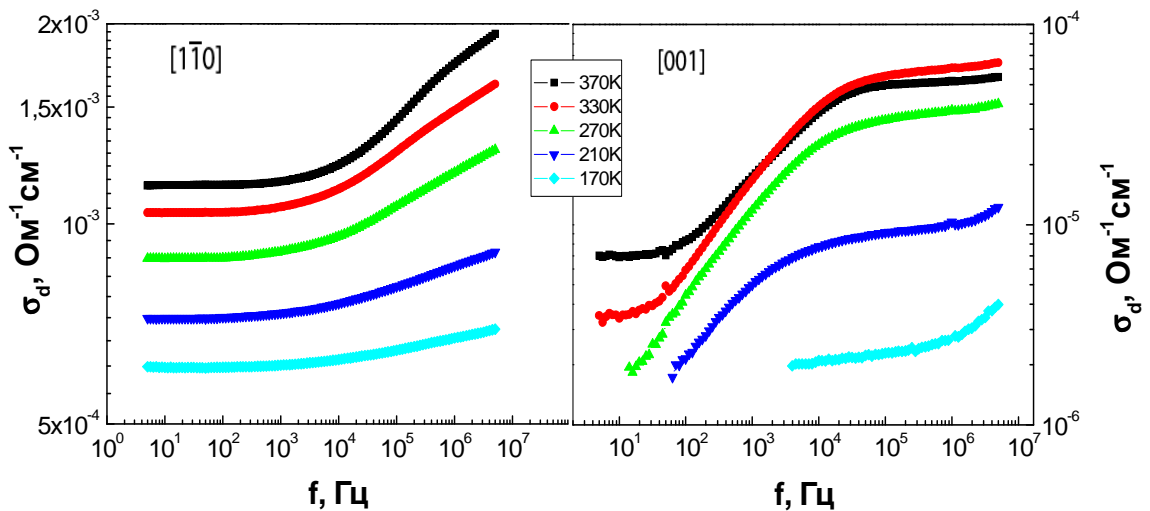


Рис. 6.24. Частотные зависимости проводимости для кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$, полученные при различных температурах.

При низких частотах переменного сигнала проводимость вдоль оси $[1\bar{1}0]$ практически не меняется с частотой. Отсутствие зависимости проводимости от частоты сигнала характерно для переноса носителей по делокализованным состояниям. Как уже было сказано, на низких частотах проводимость определяется главным образом сопротивлением потенциальных барьеров исследуемой структуры R_b . При увеличении частоты сопротивление R_b “шунтируется” емкостью C_b , что приводит к наблюдаемому

в эксперименте росту проводимости. Поскольку сопротивление R_b вдоль направления $[001]$ существенно больше, чем для направления $[1\bar{1}0]$, то “шунтирование” его соответствующей ёмкостью будет происходить при более низких частотах. Поэтому рост проводимости в случае электрического транспорта вдоль оси $[001]$ начнется при более низких частотах, чем в случае электрического транспорта вдоль направления $[1\bar{1}0]$.

Частотные зависимости емкости для различных кристаллографических направлений и температур показаны на рисунке 6.25. Как видно из рисунка, емкость структуры существенно уменьшается с увеличением частоты. В области низких частот емкость определяется зарядовой емкостью имеющихся в структуре барьеров. При больших частотах емкость системы, по-видимому, описывается в основном емкостью C_s и заметно слабее зависит от частоты.

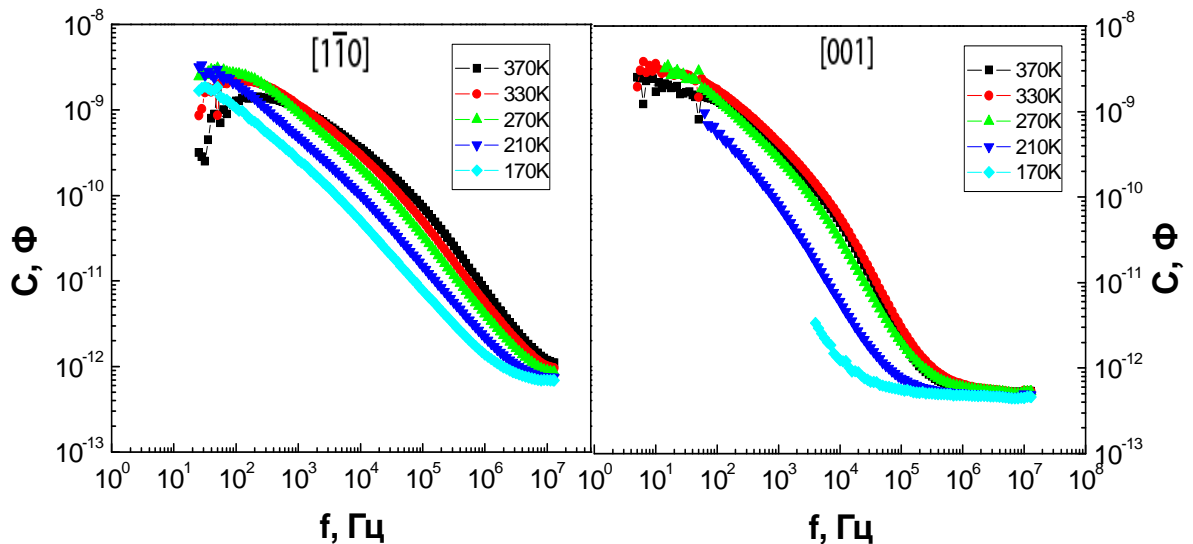


Рис. 6.25. Частотные зависимости емкости для кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$, полученные при различных температурах.

На рисунке 6.26 показаны частотные зависимости анизотропии проводимости, определяемой как отношение проводимости σ_1 (вдоль направления $[1\bar{1}0]$) к проводимости σ_2 (вдоль оси $[001]$), для различных температур.

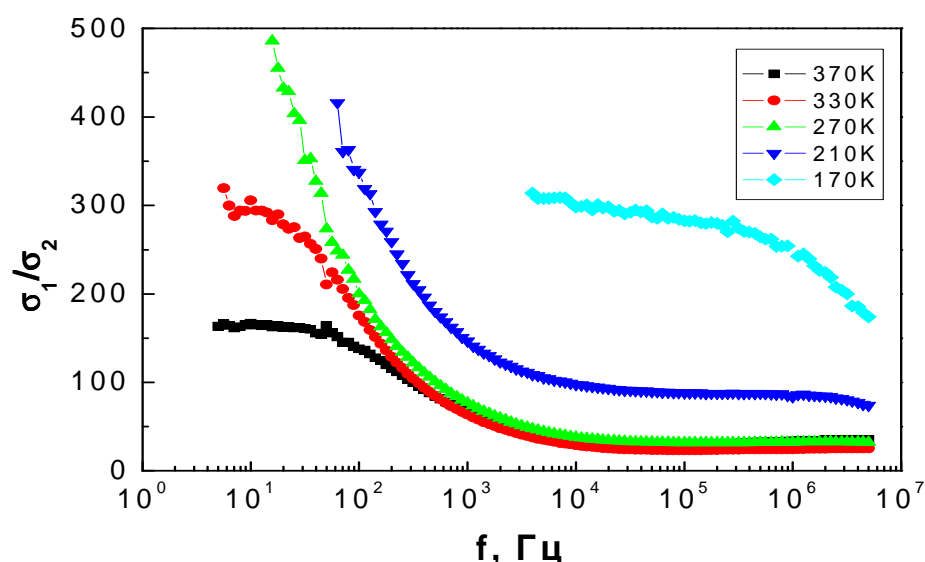


Рис. 6.26. Частотные зависимости анизотропии темновой проводимости (σ_1/σ_2), полученные при различных температурах.

Во всем исследованном интервале частот и температур выполняется соотношение $\sigma_1/\sigma_2 \gg 1$. В то же время, величина σ_1/σ_2 максимальна в области низких частот и температур. Как показано на рисунке 6.27, отношение σ_1/σ_2 демонстрирует сильный рост при $T < 270$ К. Напротив, при $T \geq 270$ К анизотропия проводимости практически перестает зависеть от температуры.

В случае низких частот основное влияние на перенос носителей заряда, по-видимому, оказывают потенциальные барьеры. Поэтому анизотропия проводимости может быть объяснена аналогично объяснению анизотропии на постоянном токе. При повышении частоты приложенного переменного сигнала, сопротивление барьеров R_b “шунтируется” емкостью C_b , что приводит к наблюдаемому ослаблению анизотропии проводимости. Из данных рисунка 6.26 видно, что значительная анизотропия проводимости сохраняется на частотах вплоть до 10 МГц.

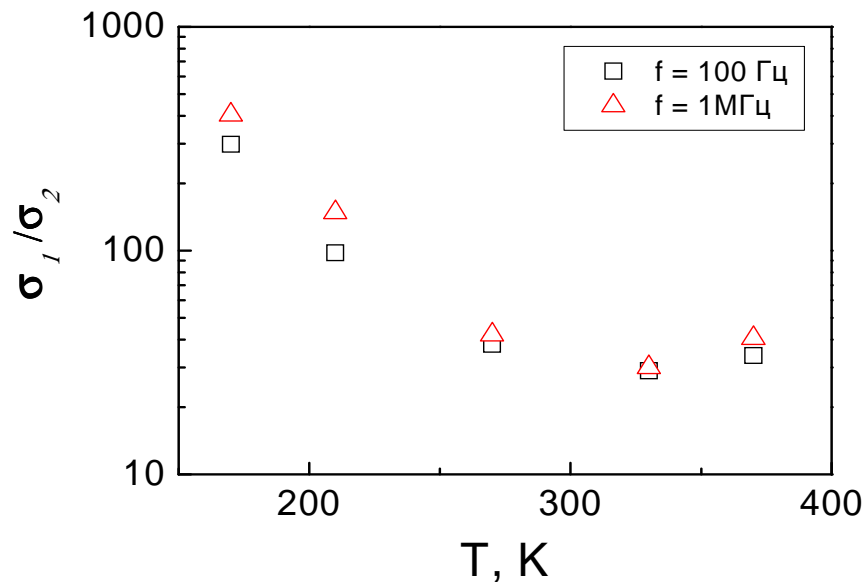


Рис. 6.27. Температурная зависимость анизотропии проводимости при двух частотах переменного сигнала.

На рисунке 6.28 показаны частотные зависимости анизотропии ёмкости, определяемой как отношение ёмкости вдоль направления $[1\bar{1}0]$ (C_1) и ёмкость вдоль направления $[001]$ (C_2). Как и в случае проводимости, существует значительная анизотропия ёмкости для данных кристаллографических направлений. Однако наблюдается немонотонное изменение анизотропии ёмкости с частотой переменного сигнала. При частотах порядка 10^5 Гц наблюдается максимальное значение анизотропии. Как видно из рисунка 6.28 значения ёмкости при низких частотах и при частотах ~ 1 МГц для различных кристаллографических направлений практически не отличаются. Возникновение значительной анизотропии в области средних частот может быть связано с различной скоростью изменения ёмкости при увеличении частоты переменного сигнала для различных кристаллографических направлений.

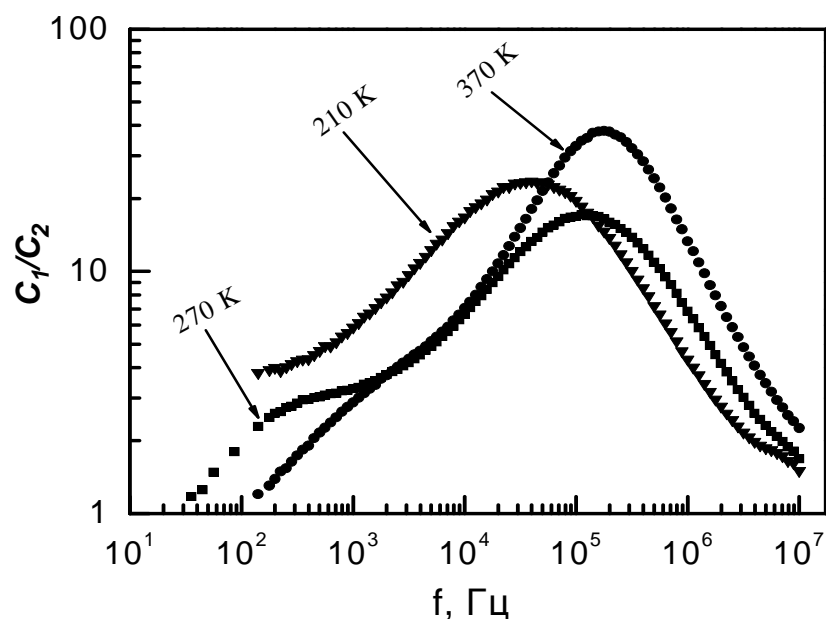


Рис. 6.28. Частотные зависимости анизотропии ёмкости (C_1/C_2), измеренные при различных температурах.

Таким образом, измерения электропроводности на постоянном и переменном токе указывают на существование потенциальных барьеров, которые вероятно находятся на границах нанокристаллов. При этом перенос носителей заряда осуществляется по делокализованным состояниям. Чтобы лучше понять роль потенциальных барьеров в мезо-ПК, в работе были проведены исследования электрических свойств ПК с различным поверхностным состоянием нанокристаллов, которое изменялось посредством адсорбции активных молекул и термического окисления. Эти исследования будут описаны в следующей главе.

6.6. Фотопроводимость анизотропного мезопористого кремния

Анализ литературы, посвященной исследованию ПК, показывает, что изучению фотопроводимости ПК уделено значительно меньше внимания, чем изучению электропроводности. В большинстве работ в качестве образцов используются слои микро-ПК [см., например, 297-299]. Проведенные нами исследования были направлены на определение влияния анизотропии формы нанокристаллов на фотопроводимость анизотропного ПК.

На рис 6.29 представлены температурные зависимости фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$ ПК, измеренной вдоль направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$. Из рисунка видно, что во всей области

исследованных температур величина фотопроводимости вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ выше, чем вдоль направления $[001]$. Относительное различие между величинами σ_{ph} вдоль кристаллографических направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$, так же как и между значениями темновой проводимости, уменьшается с повышением температуры.

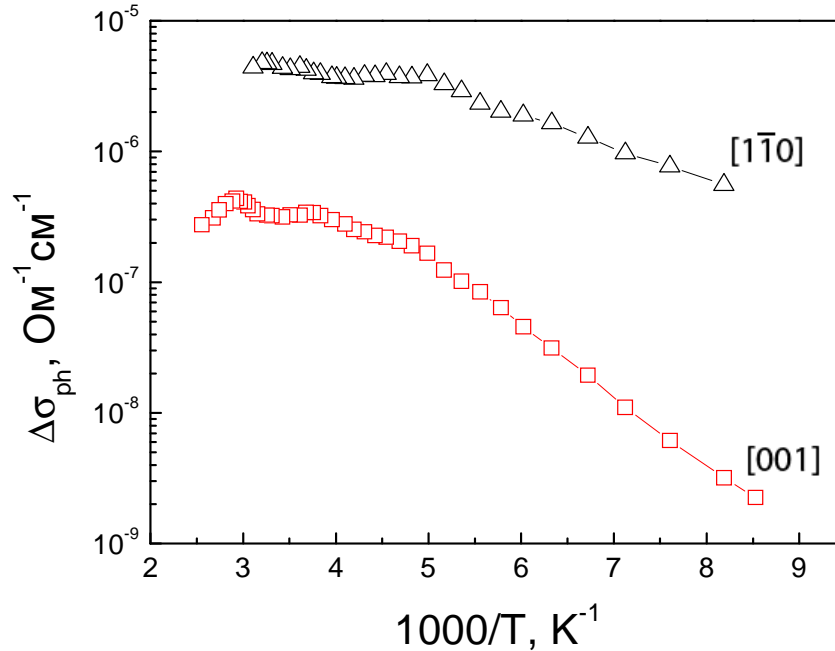


Рис 6.29. Температурные зависимости фотопроводимости слоев анизотропного ПК вдоль направлений $[001]$ и $[1\bar{1}0]$. К образцу приложено напряжение $U=5\text{В}$.

Согласно формуле (3.10) величина стационарной фотопроводимости определяется темпом генерации, стационарным временем рекомбинации и подвижностью дырок. Поскольку темп генерации G не может зависеть от кристаллографического направления, вдоль которого измеряется фотопроводимость (пространство между контактами освещается одинаково), то анизотропия фотопроводимости может быть связана с различными значениями τ_{cm} и μ_d .

Для того, чтобы выяснить, чем определяется время рекомбинации τ были выполнены исследования люкс-амперных характеристик, которые показали, что при всех используемых интенсивностях падающего на образец излучения, фотопроводимость σ_{ph} зависит от интенсивности света I по закону:

$$\Delta\sigma_{ph} = \alpha \cdot I^\gamma$$

где α – некоторая постоянная, а γ - показатель степени люкс-амперной характеристики. Напомним, что аналогичные ЛАХ наблюдались и для пленок nc-Si:H (см. пункт 3.4).

Полученные в работе люкс-амперные характеристики образцов анизотропного ПК в случае электрического транспорта вдоль направления $[1\bar{1}0]$ представлены на рис 6.30. Измерения были проведены при различных напряжениях смещения ($U=5\text{В}, 10\text{В}$) и при различных температурах ($T=300\text{К}, 200\text{К}$). Анализ люкс-амперных характеристик показал, что для всех зависимостей γ принимает аномально малые значения ($\gamma < 0.5$). Показатель степени $\gamma < 0.5$ был получен и в случае переноса носителей заряда вдоль кристаллографического направления $[001]$.

Как уже отмечалось (см. главу 3) значения показателя степени люкс-амперной характеристики может быть меньше 0.5 в случае туннельной рекомбинации с предварительной термической активацией носителей заряда. Основными рекомбинационными центрами в ПК являются оборванные связи кремния, которые в основном расположены на границах нанокристаллов друг с другом и на границах нанокристаллов с порами. Перенос носителей заряда осуществляется по нанокристаллам путем активационного преодоления потенциальных барьеров между ними. Однако, поскольку диффузионная длина носителей заряда в ПК более 500 нм, т.е. заметно превышает размер нанокристаллов, то рекомбинация носителей заряда может происходить на границах нанокристаллов друг с другом или порами. Как и в случае p-Si:H , можно предположить, что рекомбинация осуществляется посредством туннелирования дырки сквозь потенциальный барьер, находящийся на границе нанокристалла.

Анизотропия фотопроводимости может быть связана как с различным значением подвижности носителей заряда, так и с различным их временем жизни. Последнее может меняться за счет различного уменьшения потенциальных барьеров на границах нанокристаллов вдоль различных кристаллографических направлений под действием приложенного напряжения (как это описано в пункте 6.4), что может приводить к различной вероятности туннелирования носителей заряда сквозь барьер.

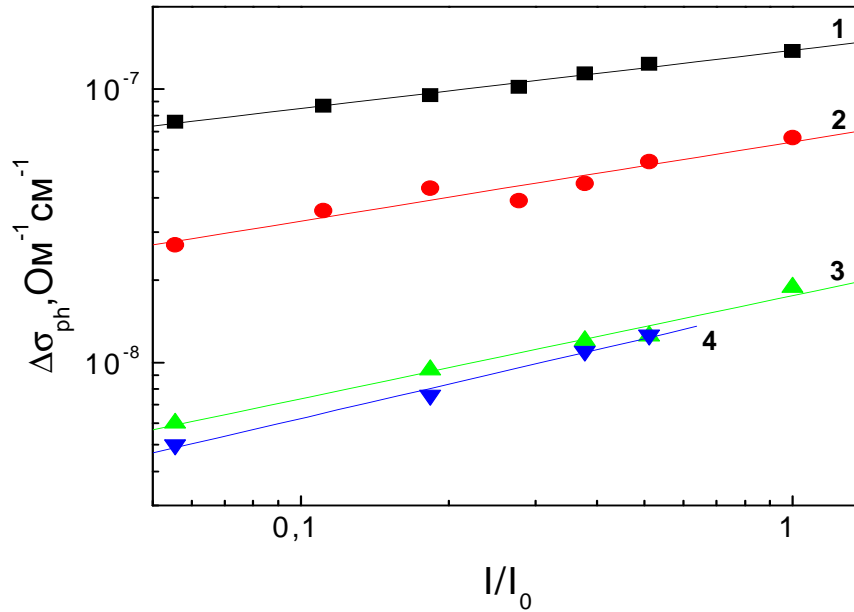


Рис 6.20. Люкс-амперные характеристики слоёв ПК. 1 – $U=10$ В, $T=300$ К; 2 – $U=5$ В, $T=300$ К; 3 – $U=10$ В, $T=200$ К; 4 – $U=5$ В, $T=200$ К.

6.7. Выводы по главе 6.

1. Обнаружено, что электропроводность слоев анизотропных ансамблей кремниевых нанокристаллов (пористого кремния) вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$ (анизотропия электропроводности). Энергия активации температурной зависимости электропроводности для направления $[1\bar{1}0]$ меньше, чем для направления $[001]$. Предположено, что перенос носителей заряда в исследованных образцах ПК (с размером нанокристаллов 10-100 нм) происходит по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов. Энергия активации электропроводности определяется положением уровня Ферми относительно края соответствующей зоны (валентной или проводимости) и высотой потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов. Предложена модель, объясняющая наблюдаемую анизотропию электропроводности.

2. Методом импеданс-спектроскопии обнаружено, что отношение значений проводимости ансамблей кремниевых нанокристаллов вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ уменьшается с увеличением частоты переменного сигнала,

однако, остаётся достаточно большим (много больше единицы) даже при частотах ~ 10 МГц.

3. Предложена эквивалентная схема исследованных структур анизотропного ПК, позволяющая объяснить наблюдаемые частотные зависимости проводимости пористого кремния. На эквивалентной схеме имеются две параллельные RC-цепочки, соединенные последовательно между собой. Одна цепочка ($R_b C_b$) описывает влияние на перенос носителей заряда потенциальных барьеров. В этом случае R_b представляет собой суммарное сопротивление, а C_b - суммарную зарядовую емкость всех имеющихся в структуре потенциальных барьеров. Другую цепочку ($R_s C_s$) можно отождествить с сопротивлением (R_s) и емкостью (C_s) самой кремниевой структуры, уже без учета потенциальных барьеров.

4. Показано, что механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в анизотропном ПК носит туннельный характер, а основными рекомбинационными центрами могут быть состояния на границах нанокристаллов. Обнаружено, что фотопроводимость вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$ (анизотропия фотопроводимости). Показано, что анизотропия фотопроводимости может быть связана как с различным значением подвижности, так и с различным стационарным временем жизни носителей заряда. Последнее может меняться за счет разного уменьшения потенциальных барьеров на границах нанокристаллов вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ под действием приложенного напряжения, что может приводить к различной вероятности туннелирования носителей заряда сквозь барьер.

ГЛАВА 7. ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ АКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ И ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ АНСАМБЛЕЙ СВЯЗАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

В данной главе исследовано влияние адсорбции активных молекул и термического окисления на электрофизические свойства связанных ансамблей нанокристаллов с характерным размером порядка нескольких десятков нанометров на примере мезопористого кремния. Исследования влияния адсорбции активных молекул на электрические свойства мезопористого кремния представляют интерес как с прикладной точки зрения – использования пористого кремния в качестве активного материала газовых сенсоров, так и с точки зрения фундаментальной – выяснения вопроса влияния на транспорт носителей заряда изменения поверхностного покрытия нанокристаллов. При изучении вопроса об изменении проводимости в результате адсорбции активных молекул целесообразно разделить вклады от изменения концентрации носителей заряда и их подвижности. С этой целью концентрация носителей заряда в пористом кремнии определялась из спектров ИК-поглощения (в случае заметного поглощения на свободных носителях заряда). Описанию этой методики посвящены два первых раздела главы. Совместное измерение проводимости и концентрации свободных носителей заряда из спектров ИК-поглощения позволяет оценить величину подвижности по проводимости носителей заряда в ПК и влияние на нее адсорбции активных молекул. Часть параграфа посвящена исследованию влияния термического окисления пористого кремния на механизмы переноса носителей заряда вдоль и перпендикулярно поверхности пленки.

7.1. Инфракрасная спектроскопия пористого кремния

Важным методом изучения свойств слоев пористого кремния является ИК спектроскопия. При прохождении электромагнитных волн инфракрасного диапазона через пленку ПК происходит поглощение излучения как на различных связях между атомами, так и на свободных носителях заряда.

Фурье-спектроскопия является оптимальным методом исследования поглощения инфракрасного излучения. Данный метод обладает такими важными преимуществами как быстродействие и высокое разрешение. И если высокое разрешение особенно важно

в молекулярной спектроскопии, то возможность быстро исследовать малые образцы является приоритетной в адсорбционных исследованиях, где в течение некоторого промежутка времени образец может существенно менять свои свойства.

Характерной особенностью пористого кремния является его большая удельная поверхность, достигающая величины $900 \text{ м}^2/\text{см}^3$ [300]. Поэтому его электронные и оптические свойства во многом определяются состоянием поверхности. Учитывая, что формирование слоев ПК происходит в химической среде, естественно предположить, что на его поверхности будут присутствовать химические элементы, входящие в состав электролита. Действительно, на поверхности свежеприготовленного образца зафиксировано присутствие большого количества кремний – водородных связей $\text{Si} - \text{H}_x$ ($x=1, 2, 3$). Иными словами, поверхность свежеприготовленного пористого кремния гидрогенизирована. Пики поглощения от 2140 до 2087 см^{-1} приписывают валентным $\text{Si} - \text{H}$, $\text{Si} - \text{H}_2$ и $\text{Si} - \text{H}_3$ связям, входящим в состав различных атомных композиций, например, $\text{Si}_3 - \text{SiH}$, $\text{Si}_2\text{H} - \text{SiH}$. Зоны поглощения на частотах $948 - 980 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным $\text{Si} - \text{H}$ модам в $\text{Si}_2\text{H} - \text{SiH}$, а на частотах 624 см^{-1} – деформационным $\text{Si} - \text{H}$ в комплексе $\text{Si}_3 - \text{SiH}$ [283,301-303].

Широкая полоса поглощения от 3200 до 3800 см^{-1} является суперпозицией двух линий: первая (3650 см^{-1}) – обусловлена валентной $\text{O} - \text{H}$ модой в Si-OH комплексе, вторая (3500 см^{-1}) соответствует $\text{O} - \text{H}$ связи молекулы воды (т.е. на поверхности свежеприготовленного ПК присутствуют молекулы H_2O) [301, 304].

Широкий пик от 1050 до 1120 см^{-1} приписывается валентным $\text{Si} - \text{O}$ связям в группах Si-O-Si [283, 304]. Полоса поглощения на 617 см^{-1} соответствует $\text{Si} - \text{Si}$ связям [283].

Данные работ [283, 300-308] по интерпретации основных полос поглощения и типов колебаний в ПК обобщены и представлены в таблице 7.1.

Таблица 7.1. Полосы поглощения и типы колебаний в ПК по данным ИК-спектроскопии [283, 300-308].

Максимум полосы поглощения, (см⁻¹)	Тип колебаний
3745	Si-OH
3610	O-H валентные (в SiOH)
3452	O-H валентные (в H ₂ O)
2958	C-H валентные (в CH ₃)
2927	C-H валентные (в CH ₂)
2856	C-H валентные (в CH)
2248	Si-H валентные (в O ₃ -SiH)
2197	Si-H валентные (в SiO ₂ -SiH)
2140	Si-H ₃ валентные (в SiH ₂ -SiH)
2136	Si-H валентные (в Si ₂ O-SiH)
2116	Si-H ₂ валентные (в Si ₂ H-SiH)
2087	Si-H валентные (в Si ₃ -SiH)
1720	C=O
1230	SiCH ₃ деформационные
1056-1160	Si-O валентные (в Si-O-Si и C-Si-O)
980	Si-F валентные
979	Si-H деформационные (в Si ₂ H-SiH)
950	Si-F валентные
948	Si-H деформационные (в Si ₂ H-SiH)
906	SiH ₂ ножничные
850	SiH ₃ антисимметричные-деформационные
827	Si-O деформационные (в Si-O-Si)
800	Si-CH ₃
624	Si-H деформационные (Si ₃ -SiH)
617	Si-Si

При выдержке отслоенных пленок ПК на воздухе в течение уже нескольких часов (или после напуска кислорода) по данным ИК спектроскопии наблюдается резкое

увеличение содержания кислорода в ПК, тогда как интенсивность водородных пиков заметно падает [305, 308]. При длительном выдерживании в окисляющей атмосфере или в процессе термического окисления при температуре $T \geq 1100$ К последние исчезают полностью, и в результате формируется пленка SiO_2 . Кроме того, в ИК спектрах появляются новые полосы поглощения при 2250, 2200 и 870 см^{-1} [309]. Первые две обусловлены окислением обратных по отношению к SiH_x кремниевых связей с образованием O_2SiH_x групп, а последняя соответствует образованию Si – O связей.

Как считают авторы [310], полное окисление пленок пористого кремния возможно только для образцов с пористостью более 56%, так как при меньшей пористости на начальном этапе окисления поры закупориваются оксидом, что делает невозможным поступление кислорода вглубь образца.

Вакуумные прогревы пленок ПК приводят к десорбции водорода с поверхности образцов уже начиная с $T=450$ К, и к полному его удалению при температурах от 570 до 670 К [311, 312]. При обработке прогретых образцов ПК в растворе HF кислородный пик исчезает за счет растворения SiO_2 в плавиковой кислоте, а водородные пики частично восстанавливаются, при этом интенсивность их гораздо слабее, чем у свежеприготовленных образцов [313]. Хотя данный факт в работе не обсуждается, возможно, это связано с замыканием образующихся в результате десорбции водорода оборванных связей кремния.

На основании вышеизложенного материала можно сделать вывод, что поверхность свежеприготовленного пористого кремния покрыта преимущественно водородом и очень чувствительна ко всякого рода внешним воздействиям и влиянию окружающей среды. Следовательно, ПК представляется «удобным» объектом для выяснения влияния поверхностного окружения нанокристаллов на свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов.

7.2. Определение концентрации свободных носителей заряда с помощью ИК-спектроскопии

На начальных этапах исследования пористого кремния, как правило, изучались его свойства, не связанные с наличием свободных носителей заряда (СНЗ). Более того, до последнего времени считалось, что в этом материале в силу различных причин происходит практически полное обеднение СНЗ (см., например, [314, 315]). Такое

обеднение хорошо объяснимо для, так называемого, микропористого кремния, полученного на слабо легированных подложках и имеющего размер пор и кремниевых нанокристаллов порядка нескольких нанометров [292]. В этом случае электронный спектр носителей заряда претерпевает значительные изменения вследствие квантового размерного эффекта [292]. Однако, в мезопористом кремнии (мезо-ПК), сформированном на сильно легированных пластинах кремния р-типа, минимальный размер нанокристаллов может превышать десять нанометров [308], и, следовательно, квантовый размерный эффект пренебрежимо мал. Кроме того, концентрация легирующей примеси в слоях мезо-ПК может достигать уровня, сравнимого с подложкой [315].

В работе [316] методом ИК-спектроскопии впервые было установлено наличие СНЗ в слоях мезо-ПК, сформированных на подложке р-типа проводимости. В работе [317] исследовано поглощение инфракрасного излучения в диапазоне $500 - 4500 \text{ см}^{-1}$, связанное со СНЗ в слоях мезо-ПК. Спектры пропускания исследуемых образцов представлены на рисунке 7.1. В спектре мезо-ПК хорошо видны полосы поглощения на поверхностных колебательных состояниях, связанных с водородом (валентные моды Si-H_x связей на $2050-2200 \text{ см}^{-1}$, Si-H₂ ножничная мода на 915 см^{-1} , веерные моды Si-H_x на $620-715 \text{ см}^{-1}$). В то же время полностью отсутствуют линии поглощения на $1070-1190 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания Si-O-Si), а также на 1650 см^{-1} (ножничные колебания O-H₂). Таким образом, поверхность свежеприготовленных образцов мезо-ПК покрыта преимущественно водородом и полностью свободна от воды. Также, помимо полос поглощения на химических связях, наблюдается понижение общего уровня пропускания мезо-ПК с уменьшением волнового числа ИК излучения.

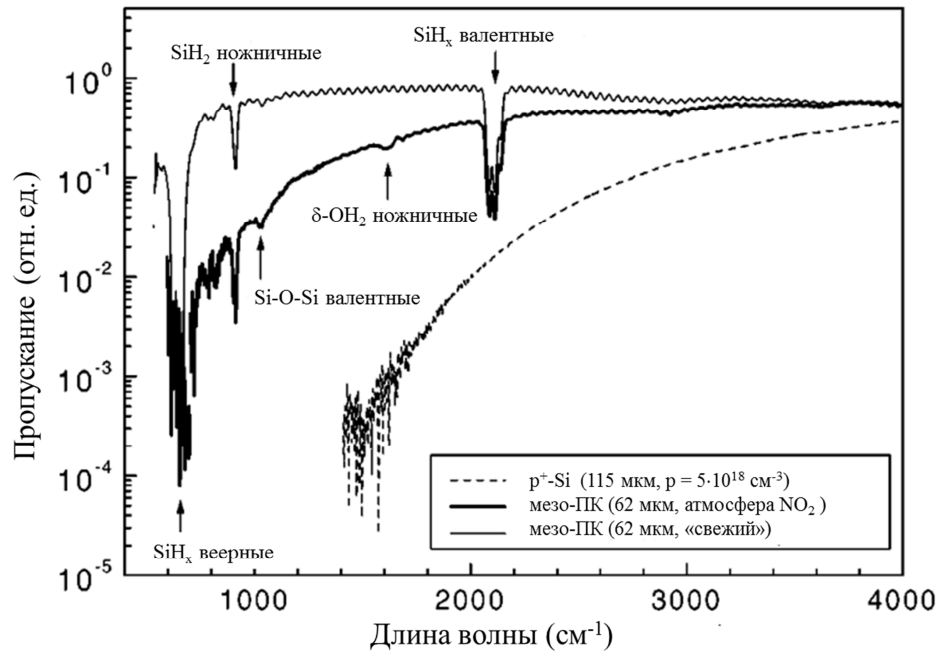


Рис. 7.1. Спектр ИК пропускания исходной монокристаллической пластины кремния (концентрация легирующей примеси $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), пленки мезо-ПК в вакууме и в атмосфере молекул NO_2 ($P_{\text{NO}_2} \approx 0.1$ мбарр) [317].

Схожее, но более ярко выраженное поведение имеет спектр монокристаллической p^+ -Si подложки. Уменьшение пропускания с уменьшением волнового числа ИК излучения объясняется поглощением света СНЗ (дырками).

Для проверки данной гипотезы на поверхность исследуемых образцов адсорбировались молекулы диоксида азота. Молекулы NO_2 при адсорбции на поверхность кремния проявляют свойства акцепторов [318], поэтому наблюдаемое увеличение поглощения можно объяснить ростом концентрации свободных дырок в образцах мезо-ПК. Аналогичные зависимости поглощения ИК излучения для слоев мезо-ПК были зафиксированы в работе [319].

Зависимость поглощения на СНЗ от длины волны падающего на пленку ПК ИК излучения (λ) хорошо описывается с помощью модели Друде [283], предполагающей постоянное время рассеяния свободных носителей с теми же константами рассеяния, что и для исходной монокристаллической подложки. В то же время, следует ожидать влияния размеров кремниевых нанокристаллов и их большой удельной поверхности на концентрацию СНЗ ($N_{\text{CHЗ}}$) и характерные времена рассеяния СНЗ в мезо-ПК. Оба отмеченных параметра можно получить, анализируя одновременно спектры поглощения и отражения свободных носителей заряда [320].

Согласно классической модели Друде коэффициент поглощения $\alpha \sim \lambda^\gamma$, причем, для различных механизмов рассеяния показатель степени может принимать значения 1.5, 2.5 и 3 (при рассеянии на акустических, оптических фононах или ионизованных примесях соответственно). Зависимость $\alpha \sim \lambda^2$ свидетельствует о наличии нескольких механизмов рассеяния без доминирования одного из них.

Концентрация СНЗ для образцов ПК, как и для с-Si, обычно рассчитывается по частоте плазменного минимума в спектре отражения [114, 283]. На рисунке 7.2 представлен типичный спектр отражения сильнолегированного образца ПК.

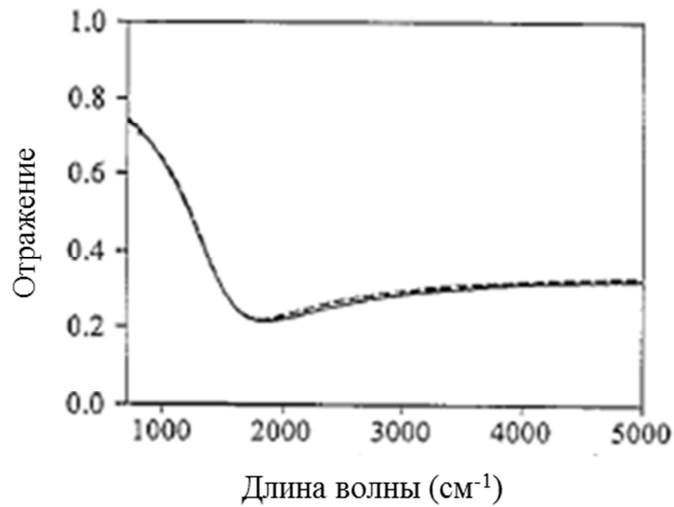


Рис. 7.2. Типичные спектр отражения пленки ПК, выращенной на p^{++} с-Si [283].

Частота, соответствующая минимуму в спектре отражения ν_{min} связана с частотой плазменного минимума ω_p с помощью следующего выражения [114, 321, 322]:

$$\omega_p = \omega_{min} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty}} = 2\pi c \nu_{min} \sqrt{\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty}}, \quad (7.1)$$

где c – скорость света в вакууме, ϵ_∞ – высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость полупроводника ($\epsilon_\infty = 11.7$ для Si).

В свою очередь ω_p напрямую связана с $N_{снз}$ (см. например [321]):

$$N_{снз} = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}{e^2},$$

где m^* – эффективная масса (для свободных дырок в с-Si $m^* = m_p^* = 0.37m_0$, для свободных электронов $m^* = m_e^* = 0.26m_0$ [320]); $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг; $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл. С учетом (7.1) получаем:

$$N_{\text{снз}} = \frac{(v_{\text{min}})^2 (\varepsilon_{\infty} - 1)}{\left(\frac{e}{2\pi c \sqrt{m^* \varepsilon_0}} \right)^2},$$

Для пленок ПК, выращенных на подложках слаболегированного с-Si $N_{\text{снз}}$ обычно рассчитывается из спектров пропускания. Для этого строят график зависимости коэффициента поглощения α от квадрата длины волны $\alpha = k\lambda^2$, и

$$\alpha(\nu) = \frac{-\ln \left[\frac{T(\nu)}{(1-r)^2} \right]}{D},$$

где D – толщина пленки ПК, T – коэффициент пропускания, r – коэффициент отражения. Из этой зависимости, зная тангенс угла наклона экспериментальной кривой k , по классической модели Друде, используя выражение [321]:

$$\alpha = \frac{N_{\text{снз}} e^3 \lambda^2}{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 n m^{*2} \mu}, \quad (7.2)$$

рассчитывают концентрацию свободных носителей заряда [321]:

$$N_{\text{снз}} = \frac{4\pi^2 c^3 \varepsilon_0 n m^{*2} \mu k}{e^3},$$

где $k = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\lambda^2}$, μ – микроскопическая подвижность равновесных носителей заряда.

Поверхность свежеприготовленного мезо-ПК покрыта водородом [283, 301-303], который пассивирует оборванные связи кремния. Водородное покрытие неустойчиво к внешним воздействиям. В частности, при экспозиции на воздухе происходит частичная замена атомов водорода на атомы кислорода, и образуется оксидное покрытие. Начальная стадия окисления сопровождается появлением большого количества дефектов типа оборванных связей, на которые могут захватываться свободные дырки. На это указывает и тот факт, что поглощение ИК излучения, обусловленное свободными носителями заряда, уменьшается по мере окисления образца.

Для образцов ПК р-типа, выдерживавшихся длительное время на воздухе, происходит резкое уменьшение вклада свободных носителей заряда по сравнению со свежеприготовленными слоями. Это указывает на то, что в процессе естественного окисления поверхности кремниевых нанокристаллов происходит снижение концентрации свободных дырок в слоях ПК. Такое снижение числа свободных дырок можно объяснить их захватом на поверхностные состояния, возникающие при

естественном окислении поверхности кремниевых нанокристаллов. Эти состояния могут быть инициированы разрывом поверхностных Si-Si связей, т.е. образованием, так называемых, оборванных кремниевых связей в обратной (к O-Si) связи или P_b -центров [283, 323]. Кроме того, дырки могут быть захвачены на донорные состояния, связанные с адсорбированной на поверхности пор водой [323].

Таким образом, из выше изложенного можно сделать вывод, что в слоях ПК, полученных на подложках с высоким уровнем легирования, наблюдается высокая концентрация равновесных свободных носителей заряда. Экспериментальные данные свидетельствуют о существенном влиянии СНЗ на оптические характеристики слоев ПК. Концентрация СНЗ уменьшается для естественно окисленных образцов, что связано с их захватом на возникающие поверхностные состояния. Кроме того, было обнаружено увеличение концентрации свободных носителей заряда для высокопористых слоев ПК, что связано с ростом относительной концентрации легирующей примеси [315]. Все это указывает на возможность достижения высоких концентраций равновесных СНЗ в слоях ПК и управления этой концентрацией путем контроля условий формирования ПК и диэлектрического окружения кремниевых нанокристаллов.

Измерение спектров пропускания инфракрасного излучения исследованных в работе образцов ПК осуществлялось с использованием ИК-спектрометра с обратным Фурье – преобразованием Bruker IFS 66v/S в спектральном диапазоне $370 - 7500 \text{ см}^{-1}$ и разрешением 2 см^{-1} . При измерении спектров пропускания ИК излучение падало нормально к поверхности образца. Спектры были получены путём усреднения в 50-100 сканирований для достижения требуемого соотношения сигнал/шум.

Как говорилось выше, в случае поглощения на свободных носителях заряда коэффициент поглощения напрямую связан с их концентрацией. Зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\nu)$ слоев мезо-ПК определялись на основе измеренных спектров пропускания согласно соотношению (в пренебрежении отражением):

$$\alpha(\nu) \approx -D^{-1} \ln [T(\nu)].$$

Характер поглощения исследуемых образцов (характерные размеры нанокристаллов которых больше 5 нм, и, следовательно, проявление квантово-размерного эффекта незначителен) можно описать с помощью классической модели Друде в условиях слабого рассеяния. В этом случае для частот порядка и больше плазменной частоты зависимость $\alpha(\nu)$ может быть описана формулой (7.2).

Известно [316], что времена рассеяния дырок τ в *nc-Si* с характерными размерами, при которых отсутствует проявление квантово-размерного эффекта, близки к значениям времен рассеяния в объеме монокристалла. Учитывая все вышесказанное, концентрацию свободных носителей заряда в мезо-ПК можно вычислить, используя для нормировки зависимость $\alpha(\nu)$ исходной монокристаллической подложки, на которой была выращена пленка. Тогда, используя выражение (7.2) и данные работы [114], можно записать для кристаллического кремния

$$N_{\text{CHЗ}}(c - Si) = \frac{A\alpha_{c-Si}n_{c-Si}\tau}{\lambda^2}, \quad (7.3)$$

а для пористого кремния

$$N_{\text{CHЗ}}(\text{ПК}) = \frac{A\alpha_{\text{ПК}}n_{\text{ПК}}\tau}{\lambda^2(1-P)}, \quad (7.4)$$

где $A = 4\pi^2 c^3 \epsilon_0 m^* / e^2$ - постоянная величина, P - пористость образца, α_{c-Si} , $\alpha_{\text{ПК}}$ - коэффициенты поглощения кристаллического и пористого кремния, измеренные на одной длине волны λ , n_{c-Si} , $n_{\text{ПК}}$ - коэффициенты преломления кристаллического и пористого кремния, соответственно. Используя (7.3) и (7.4) для расчета концентрации СНЗ в ПК, получаем:

$$N_{\text{CHЗ}}(\text{ПК}) = \frac{\alpha_{\text{ПК}}n_{\text{ПК}}N_{\text{CHЗ}}(c - Si)}{(1 - P)\alpha_{c-Si}n_{c-Si}},$$

где n_{c-Si} , $N_{\text{CHЗ}}(c-Si)$ - известные величины [324, 325], пористость P рассчитывается гравиметрическим способом, $n_{\text{ПК}}$ - рассчитывается из интерференционных осцилляций спектра пропускания ПК, α_{c-Si} , $\alpha_{\text{ПК}}$ - определяются из спектров коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ на одной длине волны λ (см. поясняющий рис. 7.3).

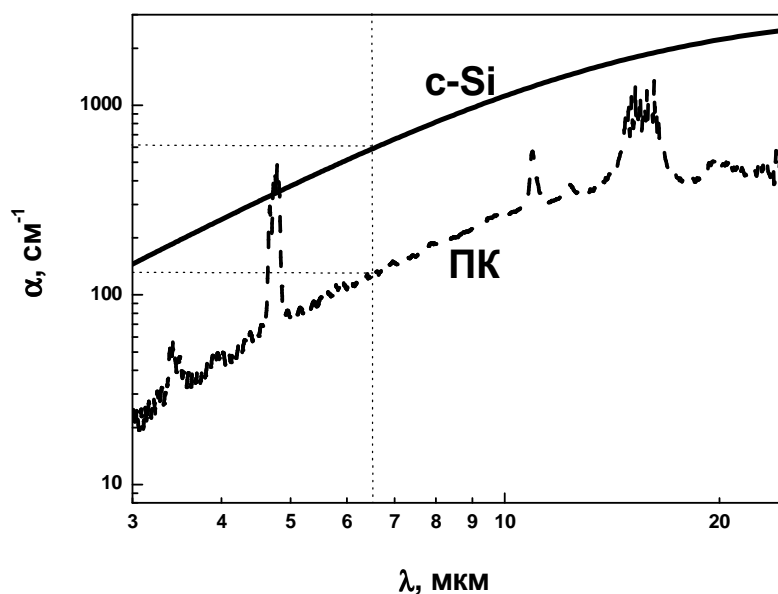


Рис. 7.3. Определение коэффициентов поглощения c-Si и ПК (поясняющий рисунок).

7.3. Проводимость мезопористого кремния n- и p-типа при адсорбции активных молекул

Нами были исследованы образцы мезопористого кремния p- и n-типа проводимости, полученные электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния в соответствии с методикой, описанной в главе 6 (п. 6.2). Обозначение и параметры полученных образцов приведены в таблице 7.2.

Таблица 7.2. Параметры приготовления, характеристики и обозначения образцов ПК.

Тип подложки	HF (48%): C ₂ H ₅ OH	Удельное сопротивление подложки, Ом·см	Плотность тока травления, мА/см ²	Время травления, мин	Пористость образца, %	Образец
КДБ (100)	1:1	0.003-0.006	30	20	70	I
КЭМ (100)	3:2	0.001-0.005	40	20	70	II

На рис. 7.4, в качестве примера, показаны типичные спектры пропускания $T(\nu)$ для слоев ПК p-типа (образец I из таблицы 7.2), полученные в вакууме (кривая 1) и в случае адсорбции йода при различных давлениях (кривые 2 и 3).

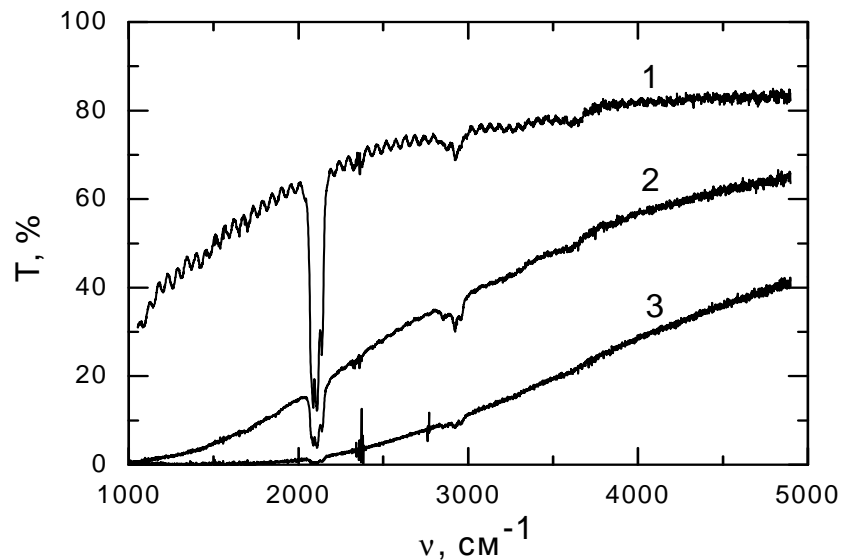


Рис. 7.4. Типичные спектры пропускания для образцов ПК р-типа в вакууме (1) и при адсорбции молекул I_2 при давлении $P=0.03$ Торр. (2) и при давлении $P=0.13$ Торр. (3).

Как уже отмечалось, монотонное уменьшение пропускания обусловлено поглощением ИК излучения на свободных носителях заряда. Видно, что при адсорбции молекул I_2 наклон монотонной составляющей зависимости $T(\nu)$ увеличивается, что говорит об увеличении концентрации свободных носителей заряда. Спектральные зависимости коэффициента пропускания, имеющие аналогичные монотонные составляющие, были получены и при адсорбции молекул NH_3 на образцы ПК n-типа (образец II из таблицы 7.2).

Характер поглощения в области монотонной составляющей спектра пропускания для исследованных образцов ПК может быть описан классической моделью Друде в условиях слабого рассеяния. В этом случае из спектров $\alpha(\nu)$ можно оценить концентрацию свободных носителей заряда в образцах согласно методике, описанной в предыдущем пункте.

На рис. 7.5 (А,Б) приведены зависимости удельной электропроводности σ_h и σ_e для ПК р- и n-типа, соответственно, от рассчитанной из спектров ИК поглощения концентрации свободных дырок p и электронов n . Погрешности определения концентрации свободных носителей заряда приведены на графике. Погрешности измерений электропроводности не превышают размера точек. Из графика видно, что величина электропроводности резко (сильнее, чем линейная зависимость) увеличивается с ростом концентрации свободных носителей заряда. Последнее свидетельствует об изменении в результате адсорбции не только концентрации свободных носителей

заряда, но и их подвижности. Изменение подвижности носителей заряда в ПК р-типа при заполнении пор насыщенными парами жидкостей с различными диэлектрическими проницаемостями было зафиксировано в работе [317]. Авторы объяснили увеличение подвижности носителей заряда в результате адсорбции, изменением эффективной диэлектрической проницаемости ПК, которое приводит к изменению напряженности электрического поля, действующего на свободные носители заряда. В нашем случае подобное объяснение не может быть использовано. При адсорбции молекул I_2 и NH_3 диэлектрическая проницаемость меняется пренебрежимо слабо, т.к. в результате адсорбции не наблюдается значительного изменения показателя преломления n , который напрямую связан с диэлектрической проницаемостью.

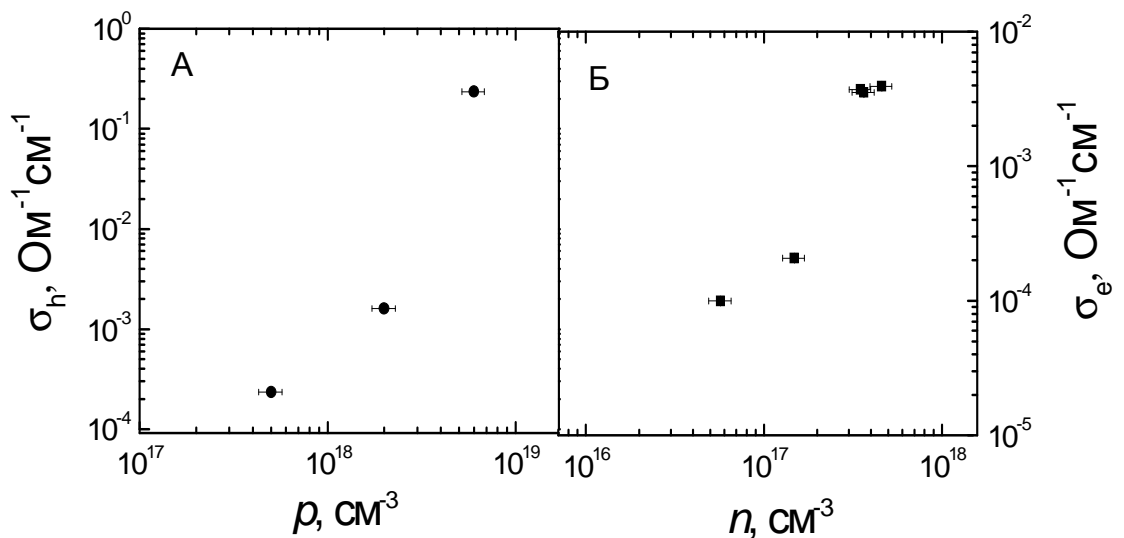


Рис. 7.5. Зависимости удельной электропроводности от концентрации свободных носителей заряда, определяемой из спектров пропускания, для образцов ПК р-типа (А) и n-типа (Б).

7.4. Подвижность свободных носителей заряда в мезопористом кремнии n- и p-типа

Величину подвижности по проводимости для дырок (μ_h) и электронов (μ_e) можно оценить по формулам [325]:

$$\mu_h = \frac{\sigma_h}{e\rho},$$

$$\mu_e = \frac{\sigma_e}{en},$$

где e – элементарный заряд. Заметим, что по своему физическому смыслу величина подвижности по проводимости не отличается от микроскопической подвижности.

Зависимости подвижности по проводимости от концентрации свободных дырок и электронов для образцов ПК р- и n-типа представлены на рис. 7.6 (А, Б).

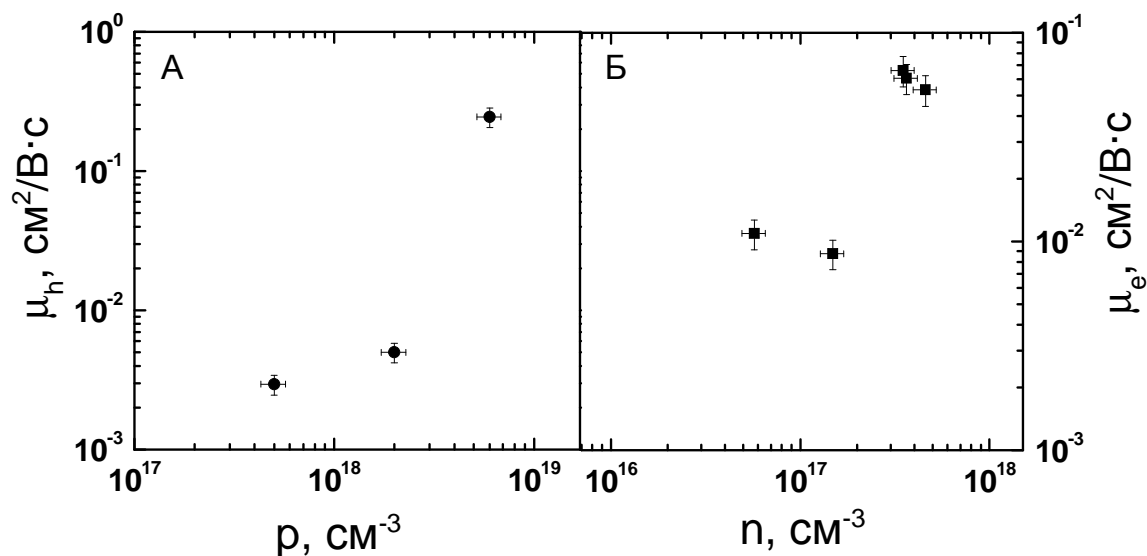


Рис. 7.6. Зависимости величины микроскопической подвижности от концентрации свободных носителей заряда, определяемой из спектров пропускания, для образцов ПК р-типа (А) и n-типа (Б).

Величина микроскопической подвижности дырок в исследованных образцах ПК р-типа в вакууме составляет $\sim 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, что по порядку величины согласуется со значениями дрейфовой подвижности дырок в ПК, полученными в работах [326, 327] с помощью время-пролетной методики. Произведенные авторами оценки величины микроскопической подвижности электронов в образцах ПК n-типа показали, что $\mu_e \approx 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Авторы работы [328] получили такое же значение ($\mu_e = 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$) для дрейфовой подвижности электронов в ПК n-типа. Необходимо отметить, что в работах [326-328] использовался ПК, полученный из более высокоомных пластин c-Si, чем у нас. Следовательно, исследованные в этих работах образцы обладали меньшими размерами пор и кремниевых нанокристаллов. Кроме того, дрейфовая подвижность учитывает захват носителей заряда на состояния ловушек, в то время как микроскопическая подвижность определяется для заряда, движущегося по зоне делокализованных состояний, без учета его захвата на ловушки [325].

Из рис. 7.6 видно, что микроскопическая подвижность носителей заряда значительно возрастает в результате адсорбции. Величина микроскопической подвижности, в случае наличия потенциальных барьеров на границах нанокристаллов,

должна зависеть от высоты данных потенциальных барьеров. При адсорбции активных молекул высота потенциальных барьеров может изменяться за счет перезарядки поверхностных состояний. В случае уменьшения высоты потенциальных барьеров микроскопическая подвижность будет возрастать и приводить к нелинейной зависимости электропроводности от концентрации свободных носителей заряда (см. рис. 7.5).

На рис. 7.7 приведены температурные зависимости электропроводности образцов ПК р-типа (А) и n-типа (Б), измеренные в вакууме (кривые 1) и после адсорбции активных молекул при давлении насыщенных паров (кривые 2). Видно, что температурные зависимости электропроводности имеют активационный характер и описываются выражением (3.1). Тот факт, что в результате адсорбции характер температурной зависимости электропроводности не изменяется, указывает на наличие одного и того же механизма проводимости до и после адсорбции. Поскольку в исследованных образцах размеры нанокристаллов велики (средний размер превышает 10 нм) и, следовательно, кантово-размерный эффект пренебрежимо мал, перенос носителей заряда по делокализованным состояниям кремниевых нанокристаллов, по-видимому, является определяющим. Этот факт также подтверждают исследования частотных зависимостей электропроводности в анизотропном мезо-ПК.

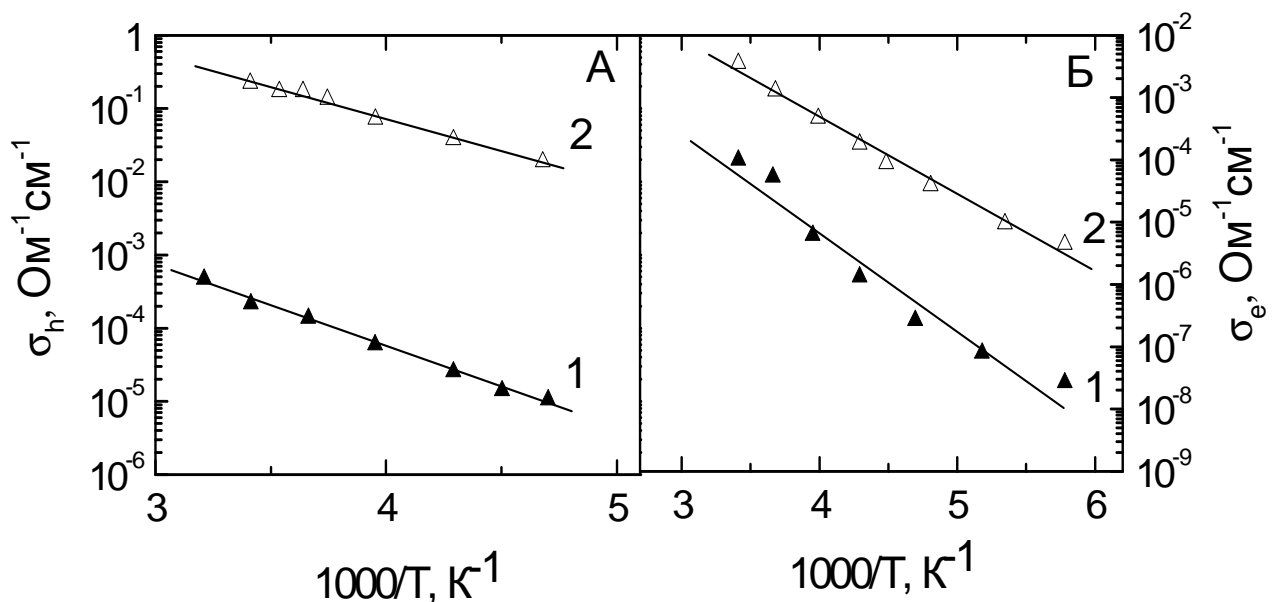


Рис. 7.7. Температурные зависимости удельной электропроводности для образцов ПК р-типа (А) и n-типа (Б), полученные в вакууме (кривые 1) и при адсорбции молекул I_2 (кривая 2 на рис. (А)) и NH_3 (кривая 2 на рис. (Б)).

Из рис. 7.7 видно, что энергии активации температурных зависимостей электропроводности до и после адсорбции различаются. Для ПК р-типа они составляют значения $E_a=0.22$ эВ и $E_a=0.17$ эВ до и после адсорбции, соответственно. Для образцов n-типа в вакууме $E_a=0.31$ эВ, а после адсорбции $E_a=0.25$ эВ. Изменение энергии активации может происходить за счет смещения уровня Ферми к краям зон при увеличении концентрации свободных носителей заряда и за счет изменения высоты потенциальных барьеров на границах кремниевых нанокристаллов.

7.5. Модификация электрофизических свойств изотропного ПК при термическом окислении

В данном разделе приводятся сведения о проводимости изотропных образцов ПК, полученных из кремниевой пластины р-типа, с ориентацией поверхности (100). Под изотропным ПК будем понимать ПК, в котором отсутствует анизотропия формы нанокристаллов в плоскости поверхности образца. Измерения проводимости проводились при двух ориентациях контактов (планарного и типа сэндвич). Для этого металлические контакты напылялись в двух различных конфигурациях (рис. 7.8). Для измерения электропроводности вдоль поверхности слоя ПК на поверхности формировались два металлических контакта, с расстоянием между ними 0.2-0.3мм (рис. 7.8 а). Чтобы исследовать электропроводность в направлении перпендикулярном слою ПК использовалась структура типа «сэндвич» (рис. 7.8 б).

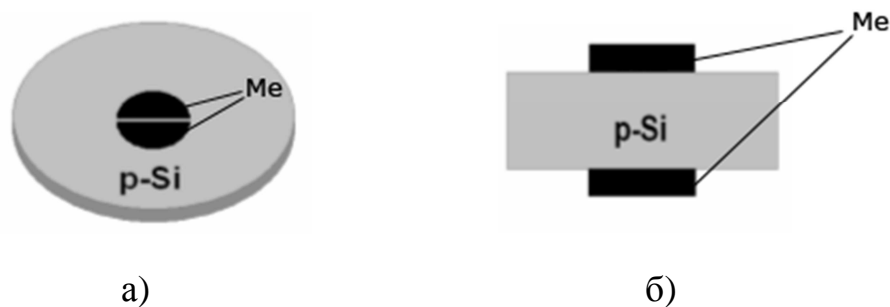


Рис. 7.8. Расположение контактов в случае изотропного ПК а) планарное расположение; б) расположение типа «сэндвич».

Слои ПК, оставленные на воздухе при комнатной температуре начинают достаточно быстро окисляться. Как показывают исследования, уже после первых суток нахождения на воздухе электропроводность образцов может уменьшиться на 2-3 порядка (рис. 7.9). Поэтому в дальнейшем под свежеприготовленными образцами будут

пониматься образцы, на которых измерения были выполнены непосредственно в день приготовления.

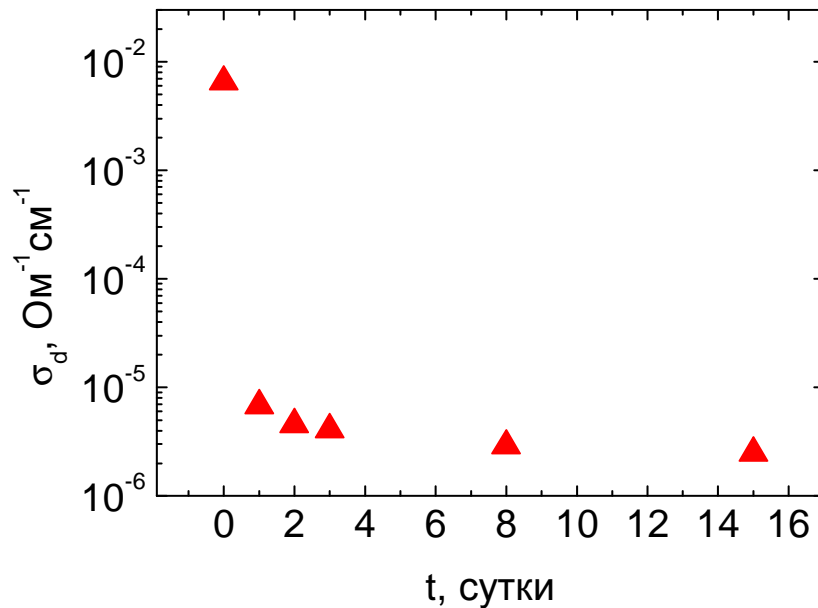


Рис. 7.9. Изменение электропроводности ПК при окислении на воздухе при комнатной температуре.

На рис. 7.10 представлены ИК спектры пропускания $T(\nu)$ для слоев изотропного ПК р-типа, полученные в вакууме при комнатной температуре. Отчетливо видно, что на поверхности свежеприготовленного кремния присутствуют кремний-водородные связи (Si-H_x ($x=1, 2, 3$)). Иными словами, поверхность свежеприготовленного образца гидrogenизирована. При отжиге образцов водородное покрытие уменьшается, и появляются пики поглощения, соответствующие связям Si-O и Si-OH. На спектре ИК-пропускания, полученного для свежеприготовленного ПК, видна монотонная составляющая, которая соответствует поглощению ИК излучения на свободных носителях заряда. Отсутствие монотонной зависимости на ИК спектрах пропускания отожженных образцов говорит об уменьшении концентрации основных носителей заряда, которые захватываются на дефекты, непременно возникающие при формировании окисла.

Из ИК спектров пропускания методом, описанным в предыдущем разделе была рассчитана концентрация свободных носителей заряда в исследуемых «свежеприготовленных» образцах при комнатной температуре. Она оказалась равной $6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

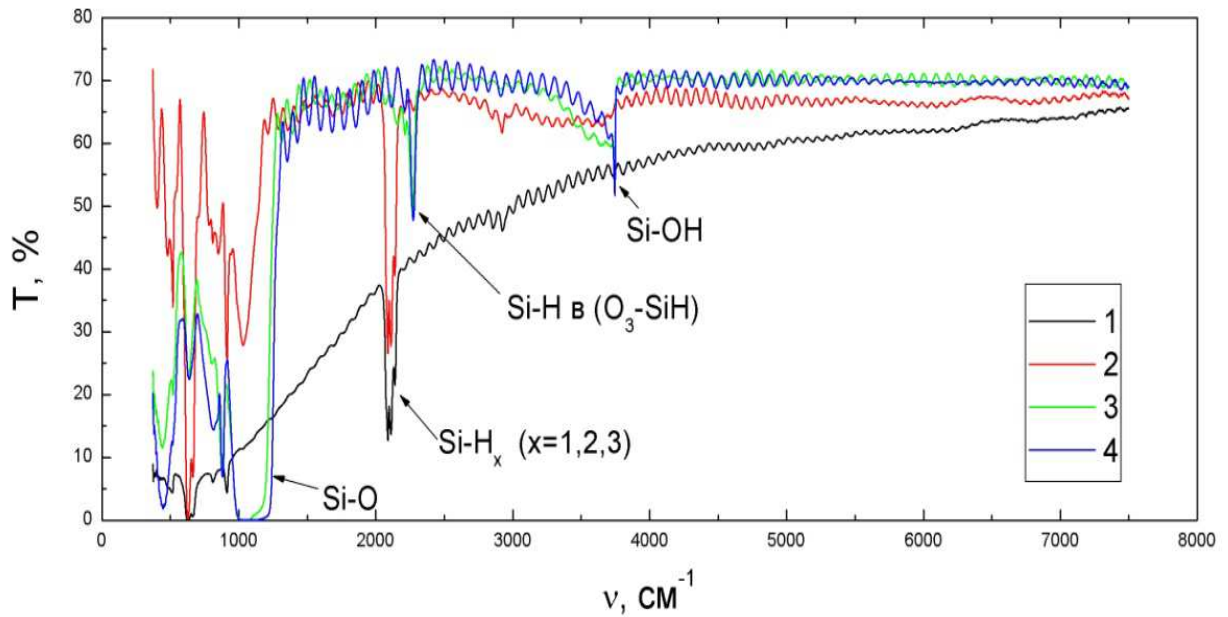


Рис. 7.10. ИК-спектры пропускания для образцов изотропного ПК р-типа в вакууме. 1 - свежеприготовленный образец, 2, 3, 4 – образцы, отожжённые при температурах 150, 300, 450°C соответственно.

На рис. 7.11 представлены вольтамперные характеристики слоёв изотропного «свежеприготовленного» ПК, измеренные при комнатной температуре на постоянном токе. Аналогичные зависимости были получены для всех исследованных в работе образцов. Измерения проводились при двух конфигурациях контактов – планарного и типа «сэндвич». Из представленного рисунка видно, что в случае планарного расположения контактов мы имеем линейную ВАХ, в случае «сэндвича» - слабо нелинейную. Термическое окисление не приводило к качественным изменениям ВАХ.

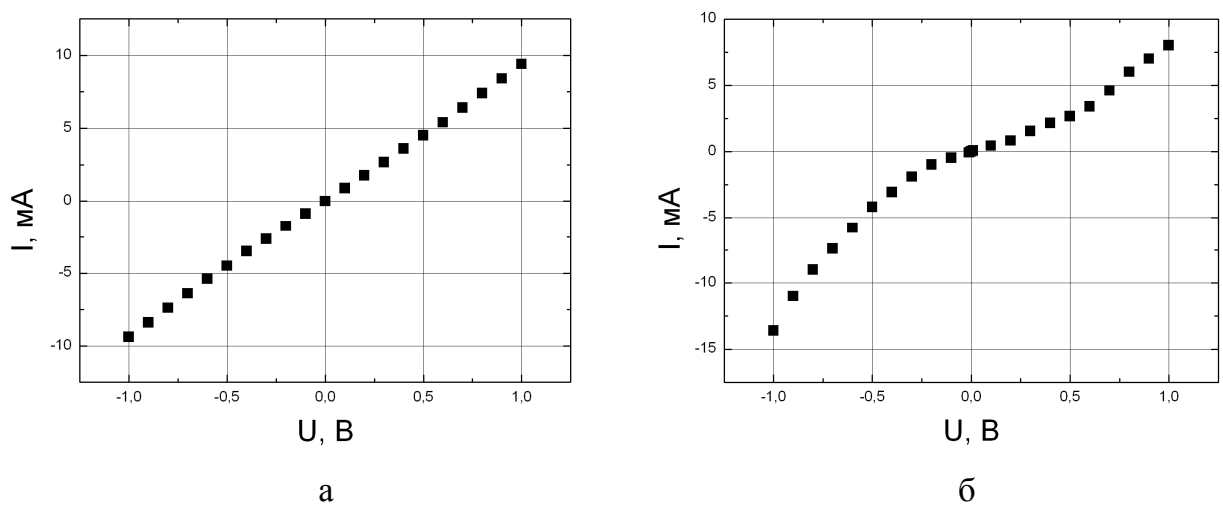


Рис. 7.11. Вольтамперные характеристики слоёв изотропного «свежеприготовленного» ПК: а) планарное расположение контактов; б) расположение контактов типа «сэндвич».

На рис. 7.12 представлены температурные зависимости проводимости слоев ПК вдоль поверхности образцов. Из рисунка видно, что, во-первых, все зависимости имеют активационный характер и могут быть описаны выражением (3.1). Во-вторых, проводимость слоев с отжигом уменьшается, а энергия активации растет. Уменьшение величины электропроводности и увеличение энергии активации в результате термического окисления образцов может быть связано как с увеличением высоты барьеров на границе кремниевых нанокристаллов, так и с уменьшением концентрации свободных носителей заряда.

На рис. 7.13 представлены температурные зависимости проводимости слоев ПК в перпендикулярном направлении (расположение контактов типа «сэндвич»). Из него видно, что проводимость свежеприготовленного образца высока и очень слабо зависит от температуры, т.е. он проявляет свойства вырожденного полупроводника. При отжиге же проводимость уменьшается, но является одинаковой для образцов 2, 3 и 4. Энергия активации возрастает от 0.004 эВ для первого образца до 0.24 эВ для последнего.

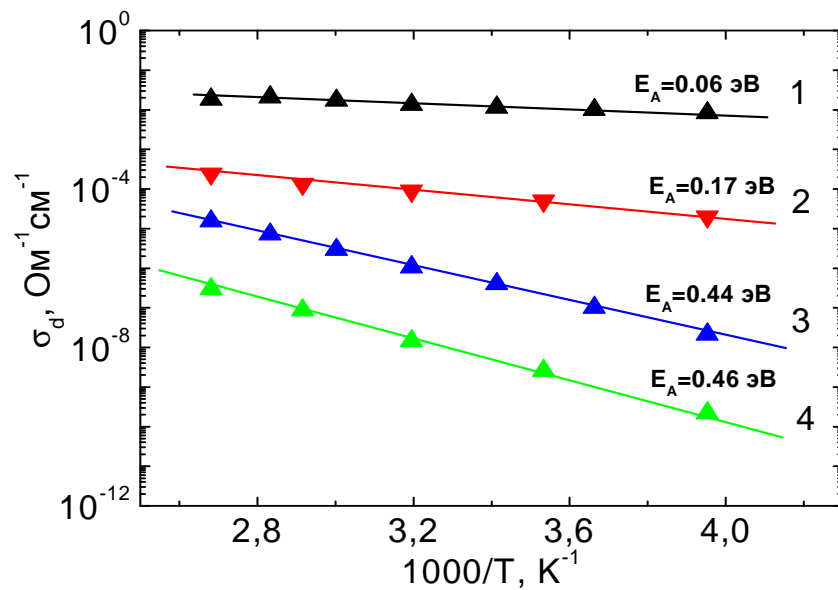


Рис. 7.12. Температурные зависимости проводимости слоёв ПК при планарном расположении контактов: 1 - свежеприготовленный образец, 2, 3, 4 – образцы, отожжённые при температурах 150, 300, 450°C соответственно.

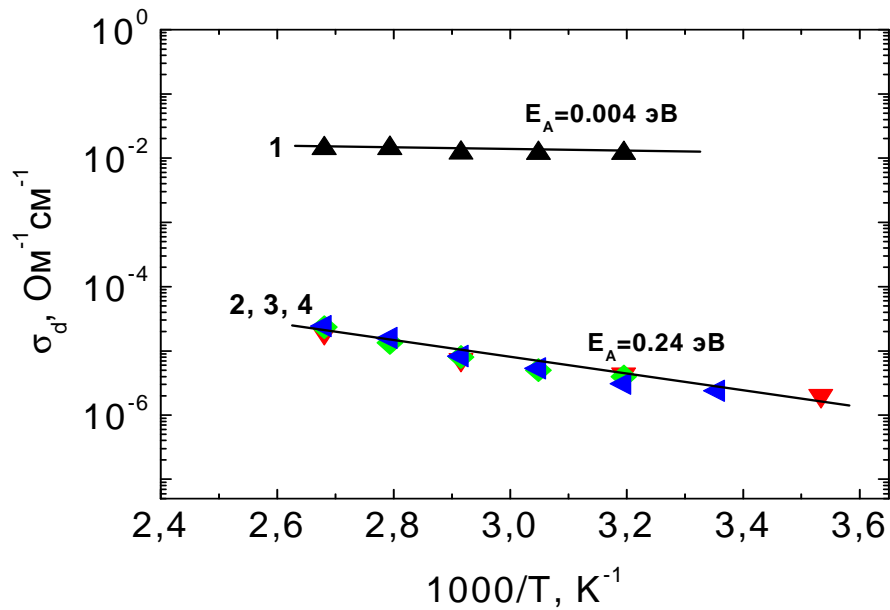


Рис. 7.13. Температурные зависимости проводимости слоёв ПК при расположении контактов типа «сэндвич»: 1 - свежеприготовленный образец, 2, 3, 4 – образцы, отожжённые при температурах 150, 300, 450°C соответственно.

Такой вид температурных зависимостей может быть объяснен тем, что потенциальные барьеры на границах нанокристаллов возрастают только до температуры отжига 150 °С. При достижении данной температуры высота их перестает меняться, и электропроводность остается постоянной.

На рис. 7.14 представлен сравнительный график температурных зависимостей проводимостей для обеих конфигураций контактов.

Из этого рисунка видно, что в свежеприготовленном образце планарная проводимость ниже, чем при расположении контактов в конфигурации типа «сэндвич». Зная удельную проводимость ПК в двух различных направлениях (вдоль и перпендикулярно поверхности), концентрацию СНЗ, рассчитанную по ИК спектрам пропускания и используя формулу (3.5), связывающую подвижность СНЗ с проводимостью образцов, для подвижности по проводимости в этих направлениях получим следующие значения:

$$\mu_{пл} = 0.2 \frac{см^2}{В \cdot с}, \quad \mu_{сэнд} = 0.9 \frac{см^2}{В \cdot с}$$

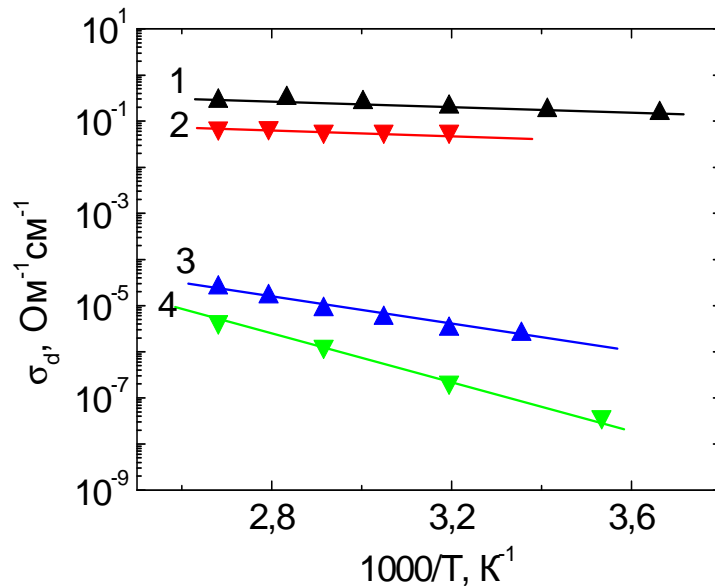


Рис. 7.14. Сравнительный график температурных зависимостей проводимостей для обеих конфигураций контактов: 1 – «свежеприготовленный» образец, контакт типа «сэндвич»; 2 – «свежеприготовленный» образец, планарный контакт; 3 - образец, отожженный при 450 °С, контакт типа «сэндвич», 4 – образец, отожженный при 450 °С, планарный контакт.

Такое различие подвижности может быть обусловлено более значительным влиянием потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль поверхности пленки. Если предположить, что свежеприготовленные образцы вырождены, то значения энергии активации и представляют собой высоты потенциальных барьеров для двух указанных направлений. Кроме того, отличие в значениях подвижностей может определяться не только высотой потенциальных барьеров в разных направлениях, но и их количеством. Исходя из морфологии ПК можно предположить, что количество барьеров в перпендикулярном поверхности пленки направлении меньше.

При отжиге значения проводимости как вдоль, так и перпендикулярно поверхности образца существенно уменьшаются, а анизотропия электропроводности значительно увеличивается. Графики температурной зависимости анизотропии электропроводности до и после окисления представлены на рис. 7.15. Увеличение анизотропии электропроводности можно объяснить только различным изменением подвижности носителей заряда вдоль исследованных направлений. Поскольку, как было установлено гравиметрическим методом, пористость изотропных образцов довольно высока, ~70 %, то в результате окисления на границах практически всех нанокристаллов формируются кислородосодержащие комплексы. Известно, что при окислении ПК уменьшается

концентрация свободных дырок за счет захвата их на поверхностные состояния на границах нанокристаллов. В результате этого увеличивается положительный заряд на поверхности нанокристаллов, что приводит к увеличению потенциальных барьеров для дырок. В связи с этим подвижность дырок заметно уменьшается. Как было показано в главе 6, высоты потенциальных барьеров при приложении напряжения могут существенно зависеть от формы нанокристаллов. В направлениях максимального размера нанокристаллов потенциальные барьеры наименьшие. В нашем случае, нанокристаллы вытянуты в направлении перпендикулярном поверхности образца и поэтому здесь потенциальные барьеры меньше, а проводимость выше. При окислении роль потенциальных барьеров возрастает и анизотропия проводимости увеличивается.

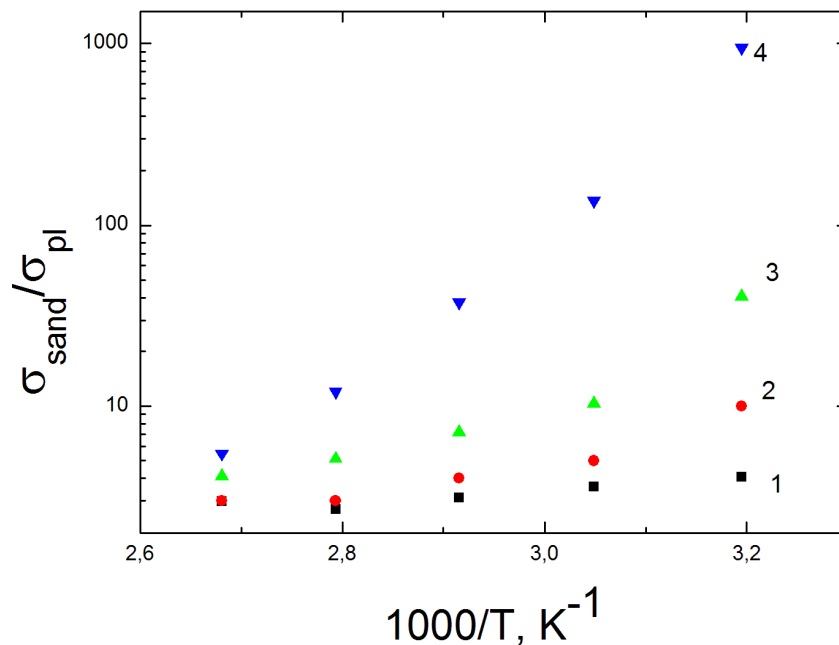


Рис. 7.15. Графики температурной зависимости анизотропии электропроводности до и после окисления: 1- «свежеприготовленные» образцы, 2, 3, 4, - образцы, отожженные при 150, 300 и 450 °С.

Таким образом, в результате термического окисления уменьшается как концентрация свободных дырок, так и их подвижность.

7.6. Выводы по главе 7

1. Благодаря совместному измерению концентрации свободных носителей заряда из ИК-спектров пропускания и электропроводности пористого кремния получена величина подвижности по проводимости основных свободных носителей заряда. Для пористого кремния р-типа значения подвижности по проводимости $\mu_h = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, а для пористого кремния n-типа $\mu_e = 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

2. Установлено, что подвижность по проводимости носителей заряда в ПК увеличивается при адсорбции активных молекул за счет изменения высоты потенциальных барьеров на границах нанокристаллов. Продемонстрирована возможность увеличения на несколько порядков значений концентрации и подвижности свободных носителей заряда посредством адсорбции.

3. Установлено, что в свежеприготовленном образце ПК планарная проводимость ниже, чем при расположении контактов в конфигурации типа «сэндвич». Определено, что подвижности по проводимости носителей заряда в планарной конфигурации контактов и в конфигурации типа «сэндвич» равны $0,2 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ и $0,9 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ соответственно. Такое различие подвижности может быть обусловлено более значительным влиянием потенциальных барьеров на перенос носителей заряда вдоль поверхности пленки.

4. При высокотемпературном отжиге ПК на воздухе значения проводимости как вдоль, так и перпендикулярно поверхности ПК существенно уменьшаются, а анизотропия электропроводности значительно увеличивается. Увеличение анизотропии электропроводности можно объяснить различным изменением подвижности носителей заряда вдоль исследованных направлений (параллельного и перпендикулярного поверхности ПК).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы оптические, электрические и фотоэлектрические свойства систем, содержащих ансамбли кремниевых нанокристаллов. Проведены исследования влияния на указанные свойства объемной доли нанокристаллов, анизотропии формы и поверхностного покрытия нанокристаллов. Получены следующие основные результаты:

1. Предложены механизмы оптической генерации носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H , позволяющие объяснить наблюдаемые спектральные зависимости коэффициента поглощения в них. Выявлено, что при объемной доле кристаллической фазы менее $\sim 50\%$ спектральные зависимости коэффициента поглощения nc-Si/a-Si:H имеют вид характерный для аморфного гидрированного кремния. Это указывает на то, что процессы генерации неравновесных носителей заряда в таких пленках определяются главным образом аморфной матрицей. Увеличение объемной доли кристаллической фазы в матрице a-Si:H до 50% приводит к возрастанию коэффициента поглощения в области энергий кванта $h\nu < 1.2$ эВ, что может быть связано с образованием дополнительных дефектов типа «оборванных» связей. В пленках nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80%) характер спектральной зависимости коэффициента поглощения близок к аналогичной зависимости для c-Si и практически не зависит от уровня легирования. Оптическая ширина запрещенной зоны такой системы, полученная из анализа спектральной зависимости коэффициента поглощения в области $h\nu > 1.2$ эВ, равна 1.12 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны c-Si . Коэффициент поглощения в области $h\nu < 1.2$ эВ определяется состояниями дефектов, основная часть которых находится на границах колонн нанокристаллов.

2. Методом ЭПР спектроскопии в пленках nc-Si/a-Si:H с малой объемной долей кристаллической фазы (примерно 10%) обнаружен сигнал, приписываемый электронам, захваченным в хвост зоны проводимости. Обнаруженное кардинальное изменение спектров ЭПР при введении небольшой доли кремниевых нанокристаллов в аморфную матрицу, делает ЭПР-спектроскопию уникальным инструментом экспресс-анализа наличия нанокристаллов в наномодифицированных образцах аморфного кремния.

3. Предложена модель переноса носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H. В случае пленок nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %) носители заряда движутся по делокализованным состояниям колонн нанокристаллов, преодолевая потенциальные барьеры на границах колонн. Энергия активации темновой проводимости пленок nc-Si/a-Si:H определяется положением уровня Ферми и высотой потенциальных барьеров на границах колонн нанокристаллов. С уменьшением доли кристаллической фазы пропадает перколяционный путь, формируемый кремниевыми нанокристаллами, и перенос носителей заряда происходит по аморфной фазе. При этом наблюдается резкое уменьшение проводимости. Установлено, что значение объемной доли кристаллической фазы в пленках nc-Si/a-Si:H, при которой возникает перколяционный путь из кремниевых нанокристаллов, сильно зависит от метода и условий получения пленок.

4. Разработана модель рекомбинации неравновесных носителей заряда в пленках nc-Si/a-Si:H. Показано, что в области температур $T < 210-230$ К для пленок nc-Si/a-Si:H с большой объемной долей кристаллической фазы (более 80 %) имеет место туннельный механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда через состояния на границах нанокристаллов. С увеличением температуры рекомбинация также происходит через состояния на границах колонн нанокристаллов, но при этом не носит туннельного характера. Изменение фотопроводимости при варьировании объемной доли кристаллической фазы в структурах nc-Si/a-Si:H имеет немонотонный характер и определяется изменением подвижности и времени жизни носителей заряда, однако при любой объемной доле кристаллической фазы основными рекомбинационными центрами выступают оборванные связи на границах нанокристаллов с аморфной фазой и порами.

5. Обнаружено увеличение проводимости и фотопроводимости пленок nc-Si/a-Si:H p-типа, содержащих большую объемную долю кристаллической фазы (более 80 %), при их освещении в атмосфере сухого воздуха. Установлено, что уменьшение давления остаточных газов в камере приводит к уменьшению наблюдаемых эффектов, и при освещении пленок в вакууме ($P=10^{-3}$ Па) указанные эффекты пропадают. Полученные

результаты объясняются влиянием адсорбированного на границах нанокристаллов и внешней поверхности пленки nc-Si/a-Si:H кислорода.

6. Предложена модель переноса носителей заряда в структурах Au – nc-Si/SiO₂ – c-Si. Показано, что на границе подложки c-Si с оксидной матрицей существует потенциальный барьер для электронов, которым определяется проводимость структур с малым количеством слоев nc-Si/SiO₂. При увеличении числа слоев нанокристаллов и SiO₂ значительно возрастает сопротивление области nc-Si/SiO₂ и проводимость контролируется, в основном, данной областью, при этом в области низких температур электронный транспорт осуществляется путем последовательных прыжков между соседними кремниевыми нанокристаллами, а с повышением температуры вклад в проводимость начинает давать перенос носителей заряда по локализованным состояниям в SiO₂.

7. Обнаружено, что анизотропия формы ансамблей кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния приводит к анизотропии его проводимости. Проводимость слоев пористого кремния вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$. Энергия активации температурной зависимости проводимости для направления $[1\bar{1}0]$ меньше, чем для направления $[001]$. Методом импеданс-спектроскопии обнаружено, что отношение значений проводимости вдоль кристаллографических направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ уменьшается с увеличением частоты переменного сигнала, однако, остаётся достаточно большим ($\gg 1$) даже при частотах ~ 10 МГц. Предложена эквивалентная схема исследованных структур, позволяющая объяснить наблюдаемые частотные зависимости проводимости слоев анизотропного пористого кремния. Разработана модель переноса носителей заряда в анизотропном ПК, позволяющая объяснить наблюдаемую анизотропию проводимости.

8. Показано, что механизм рекомбинации неравновесных носителей заряда в ПК с анизотропией формы нанокристаллов, носит туннельный характер (вплоть до комнатных температур), а основными рекомбинационными центрами являются

состояния на границах нанокристаллов. Обнаружено, что фотопроводимость ансамблей кремниевых нанокристаллов в слоях пористого кремния вдоль кристаллографического направления $[1\bar{1}0]$ (вдоль которого вытянуты нанокристаллы) существенно выше, чем вдоль кристаллографического направления $[001]$. Приведено объяснение наблюдаемой анизотропии фотопроводимости в анизотропном ПК.

9. Благодаря совместному измерению концентрации свободных носителей заряда из ИК-спектров пропускания и проводимости ПК получена величина подвижности основных носителей заряда в данном материале. Установлено, что изменение поверхностного покрытия нанокристаллов в ПК за счет адсорбции активных молекул, приводит к значительному изменению как концентрации носителей заряда, так и их подвижности. Продемонстрирована возможность увеличения на несколько порядков значений концентрации и подвижности свободных носителей заряда в ансамблях связанных кремниевых нанокристаллов посредством адсорбции активных молекул. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые изменения концентрации свободных носителей заряда и их подвижности в ПК, в результате варьирования поверхностного покрытия нанокристаллов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовая микроскопия;

КРС – комбинационное рассеяние света;

ПК – пористый кремний;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

РЭМ – растровая электронная микроскопия;

СНЗ – свободные носители заряда;

ФЛО – фемтосекундное лазерное облучение;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

СРМ – метод постоянного фототока (Constant Photocurrent Method);

ECRCVD - метод химического осаждения из плазмы, возбуждаемой в условиях циклотронного резонанса (Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition);

PDS – фотоотклоняющая спектроскопия (Photodeflection Spectroscopy);

PECVD - метод плазмохимического осаждения из газовой фазы (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition);

a-Si:H – аморфный гидрированный кремний;

c-Si – кристаллический кремний;

nc-Si – нанокристаллы кремния;

nc-Si/a-Si:H – аморфный кремний, содержащий кремниевый нанокристаллы;

nc-Si:H – нанокристаллический кремний - nc-Si/a-Si:H с большой (от 80 % и выше) объемной долей кристаллической фазы (в литературе также распространено название микрокристаллический кремний и обозначение $\mu\text{c-Si:H}$);

nc-Si/SiO₂ – нанокристаллы кремния в матрице диоксида кремния;

pc-Si:H – протокристаллический кремний - nc-Si/a-Si:H с малой (не более 15 %) объемной долей кристаллической фазы;

d_{nc-Si} – размер нанокристалла кремния;

f – частота переменного электрического поля;

l – расстояние между контактами;

n – концентрация электронов;

n_{c-Si} – коэффициент преломления кристаллического кремния;

$n_{ПК}$ – коэффициент преломления пористого кремния;

p – концентрация дырок;

r – коэффициент отражения;

D – толщина пленки;

E_a – энергия активации проводимости;

E_b – энергетическая высота потенциального барьера;

E_c – дно зоны проводимости;

E_f – уровень Ферми;

E_v – потолок валентной зоны;

H – длина контактов;

J – плотность тока;

L_d – длина экранирования Дебая;

$N_{сиз}$ – общее обозначение для концентрации свободных носителей заряда (как электронов, так и дырок);

P – давление;

\mathcal{P} – пористость;

R – содержание водорода в газовой смеси ($R=[H_2]/([H_2]+[SiH_4])$);

T – коэффициент пропускания;

W_0 – плотность энергии падающих на образец лазерных импульсов;

X_c – объемная доля кристаллической фазы;

Z – импеданс;

α – коэффициент поглощения;

$\alpha_{срт}$ – коэффициент поглощения, определенный методом постоянного фототока;

γ – показатель степени люкс-амперной характеристики;

μ – микроскопическая подвижность;

μ_e – подвижность по проводимости (определенная путем деления удельной проводимости на заряд электрона и концентрацию свободных электронов) электронов;

μ_d – дрейфовая подвижность;

μ_h – подвижность по проводимости (определенная путем деления удельной проводимости на заряд электрона и концентрацию свободных дырок) дырок;

ρ – удельное сопротивление;

σ_d – темновая проводимость (в тексте диссертации, в тех местах, где это не может привести к неоднозначности в трактовке, часто называется просто проводимость);

σ_{ill} – полная проводимость при освещении;

$\Delta\sigma_{ph}$ – фотопроводимость;

τ_{mgn} – мгновенное время жизни;

τ_{ph} – время фотоответа.

В заключение выражаю искреннюю благодарность своим Учителям: Павлу Константиновичу Кашкарову и Андрею Георгиевичу Казанскому, многолетняя совместная деятельность с которыми явилась залогом создания настоящей работы. Я глубоко признателен своим научным коллегам по кафедре: Елизавете Александровне Константиновой, Виктору Юрьевичу Тимошенко, Михаилу Николаевичу Мартышову, Любове Андреевне Осминкиной за постоянную поддержку, помощь в проведении некоторых экспериментов и плодотворные дискуссии, а также всему коллективу кафедры общей физики и молекулярной электроники физического факультета МГУ. Считаю своим приятным долгом выразить благодарность сотрудникам кафедры физики полупроводников физического факультета МГУ, в кооперации с которыми происходило выполнение данной работы. Признательность за стимулирующие дискуссии и интерес к работе хочу выразить заместителю генерального директора НТЦ «Тонкопленочных технологий в энергетике при ФТИ им. А.Ф. Иоффе» Евгению Ивановичу Терукову. Слова искренней благодарности за предоставленные образцы для исследований выражаю Х. Меллу и В. Фусу из Марбургского университета (Германия); сотрудникам Института полупроводников Китайской Академии Наук (Китай) и группе под руководством М. Захариес из Института физики микроструктур (Германия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Zhou, J.H., Ikuta, K., Yasuda, T., Umeda, T., Yamasaki, S., Tanaka, K. Control of crystallinity of microcrystalline silicon film grown on insulating glass substrates // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. - V. 227-230. – P. 857-860.
- 2 Summonte, C., Rizolli, R., Desalvo, A., Zignani, F., Centurioni, E., Pinghini, R., Bruno, G., Losurdo, M., Capezzuto, P., Gemmi, M. Plasma-enhanced chemical vapour deposition of microcrystalline silicon: on the dynamics of the amorphous-microcrystalline interface by optical methods // *Philos. Mag. B.* – 2000. – V. 80. - № 4. – P. 459-473.
- 3 Fujiwara, H., Toyoshima, Y., Kondo, M., Matsuda, A. Structural study of initial layer for $\mu\text{c-Si:H}$ growth using real time in situ spectroscopic ellipsometry and infrared spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 38-42.
- 4 Hapke, P., Finger, F. High deposition rates for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapour deposition processes // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 861-866.
- 5 Vetterl, O., Hapke, P., Houben, L., Luysberg, M., Wagner, H. Growth of microcrystalline silicon using the layer-by-layer technique at various plasma excitation frequencies // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 866-870.
- 6 Hong, J.P., Kim, C.O., Nahm, T.U., Kim, C.M. Structural and electrical characterization by a layer-by-layer technique with a plasma-enhanced chemical-vapor deposition system // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. - №4. – P. 1676-1680.
- 7 Alpuim, P., Chu, V., Conde, J.P. Low substrate temperature deposition of amorphous and microcrystalline silicon films on plastic substrates by hot-wire chemical vapor deposition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 110-114.
- 8 Niikura, C., Guillet, J., Brenot, R., Equer, B., Bouree, J.E., Voz, C., Peiro, D., Asensi, J.M., Bertomeu, J., Andreu, J. Comparative study of microcrystalline silicon films prepared in low or high pressure regime by hot-wire chemical vapor deposition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 385-390.
- 9 Beckers. I., Nickel, N.H., Pilz, W., Fuhs, W. Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. - V. 227-230. – P. 847-851.

- 10 Wohllebe, A., Carius, R., Houben, L., Klatt, A., Hapke, P., Klomfa, J., Wagner, H. Crystallization of amorphous Si films for thin film solar cells // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 925-929.
- 11 Szekeres, A., Gartner, M., Vasiliu, F., Marinov, M., Beshkov, G. Crystallization of a-Si:H films by rapid thermal annealing // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 954-957.
- 12 Adikaari, A.A.D.T., Silva, S.R.P. Thickness dependence of properties of excimer laser crystallized nano-polycrystalline silicon // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. –P. 114305-1-7.
- 13 Palani, I.A., Vasa, N.J., Singaperumal, M., Okada, T. Investigation on laser-annealing and subsequent laser-nanotexturing of amorphous silicon (a-Si) films for photovoltaic application // *JLMN.* – 2010. – V. 5. - № 2. – P. 150-155.
- 14 Ефремов, М.Д., Болотов, В.В., Володин, В.А., Кочубей, С.А., Кретинин, А.В. Образование нанокристаллов кремния с выделенной ориентацией (110) в аморфных пленках Si:H на стеклянных подложках при наносекундных воздействиях ультрафиолетового излучения // *ФТП.* – 2002. - Т. 36(1). – С. 109-116.
- 15 Kleider, J.P., Longeaud, C., Bruggemann, R., Houze, F. Electronic and topographic properties of amorphous and microcrystalline silicon thin films // *Thin Solid Films.* – 2001. - V.383. - P.57-60.
- 16 Cabarrocas, P.R. Plasma enhanced chemical vapor deposition of amorphous, polymorphous and microcrystalline silicon films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. - V. 266-269. - P. 31-37.
- 17 Cabarrocas, P.R., Layadi, N., Drevillak, B., Solomon, I. Microcrystalline silicon growth by the layer-by-layer technique: long term evolution and nucleation mechanisms // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V.198-200. – P. 871-874.
- 18 Alpuim, P., Chu, V., Conde, J.P. Amorphous and microcrystalline silicon films grown at low temperatures by radio-frequency and hot-wire chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* – 1999. –V. 86. - №7. – P. 3812-3821.
- 19 Shirai, H., Arai, T. Role of hydrogen in the growth of hydrogenated microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V. 198-200. – P.931-934.

- 20 Hamma, S., Cabarrocas, P.R. Low temperature growth of highly crystallized silicon thin films using hydrogen and argon dilution // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 852-856.
- 21 Demichelis, F., Pirri, C.F., Tresso, E., Dellamea, G., Rigato, V., Rava, P. Physical properties of undoped and doped microcrystalline SiC:H deposited by PECVD // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1991. – V. 219. – P. 413-418.
- 22 Mishima, Y., Hamasaki, T., Kurata, H., Hirose, M., Osaka, Y. Nucleation of microcrystallites in phosphorus-doped Si:H films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1981. – V. 20. - №2. – P. L121-L123.
- 23 Hu, Z., Liao, X., Diao, H., Cai, Y., Zhang, S., Fortunato, E., Martins, R. Hydrogenated p-type nanocrystalline silicon in amorphous silicon solar cells. // *J. Non-Cryst. Solids.* - 2006. – V. 352. - № 9-20. – P. 1900-1903.
- 24 Fujiwara, H., Kondo, M., Matsuda, A. Nucleation mechanism of microcrystalline silicon from the amorphous phase // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 97–101
- 25 Kasout, S., Damon-Lacoste, J., Vanderhaghen, R., Cabarrocas, P.R. Contribution of plasma generated nanocrystals to the growth of microcrystalline silicon thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 86–90.
- 26 Kail, F., Hadjadj, T.A., Cabarrocas, P.R. Hydrogen diffusion and induced-crystallization in intrinsic and doped hydrogenated amorphous silicon films // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 487. – P. 126– 131.
- 27 Trofimov, V.I., Trofimov, I.V., Kim, J.-I. The effect of finite film thickness on the crystallization kinetics of amorphous film and microstructure of crystallized film // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 495. – P. 398 – 403.
- 28 Bailat, J., Vallat-Sauvain, E., Vallat, A., Shah, A. Simulation of the growth dynamics of amorphous and microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 32–36.
- 29 Binetti, S., Acciarri, M., Bollani, M., Fumagalli, L., von Känel, H., Pizzini, S. Nanocrystalline silicon films grown by low energy plasma enhanced chemical vapor deposition for optoelectronic applications // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 487. – P. 19– 25.

- 30 Chaabane, N., Cabarrocas, P.R., Vach, H. Trapping of plasma produced nanocrystalline Si particles on a low temperature substrate // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 51–55.
- 31 Pereira, L., Zhang, S., Ferreira, I., Águas, H., Fortunato, E., Martins, R. Characterization of the density of states of polymorphous silicon films produced at 13.56 and 27.12 MHz using CPM and SCLC techniques // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 206–210.
- 32 Butte, R., Vignoli, S., Meaudre, M., Meaudre, R., Marty, O., Saviot, L., Cabarrocas, R.P. Structural, optical and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at 150°C // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 263.
- 33 Cabarrocas, R.P., Hamma, S., Sharma, S.N., Viera, G., Bertran, E., Costa, J. Nanoparticle formation in low-pressure silane plasmas: bridging the gap between a-Si:H and $\mu\text{c-Si}$ films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 871-875.
- 34 Ferreira, G.M., Ferlauto, A.S., Chen, C., Koval, R.J., Pearce, J.M., Ross, C., Wronski, C.R., Collins, R.W. Kinetics of silicon film growth and the deposition phase diagram // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2004. – V. 338–340. – P. 13–18.
- 35 Rojas-López, M., Orduña-Díaz, A., Delgado-Macuil, R., Gayou, V.L., Pérez-Blanco, R.E., Torres-Jacome, A., Olvera-Hernández, J. Morphological transformation and kinetic analysis in the aluminum-mediated a-Si:H crystallization // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 281-284.
- 36 Shim, J.-H., Im, S., Kim, Y.J., Cho, N.-H. Nanostructural and optical features of hydrogenated nanocrystalline silicon films prepared by aluminium-induced crystallization // *Thin Solid Films.* – 2006. – V. 503. – P. 55 – 59.
- 37 Hsieh, I.-C., Wu, B.-R., Lien, S.-Y., Wu, D.-S. Thickness effects on microstructural evolution of low-pressure-chemical-vapor-deposited amorphous silicon films during excimer-laser-induced crystallization // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 493. – P. 185 – 191
- 38 Geohegan, D.B., Poretzky, A.A., Duscher, G., Pennycook, S. J. Photoluminescence from gas-suspended SiO_x nanoparticles synthesized by laser ablation // *Appl. Phys. Lett.* – V. 73. - №4. – P. 438-440.
- 39 Sameshima, T., Watakabe, H., Andoh, N., Higashi, S. Pulsed laser crystallization of very thin silicon film // *Thin Solid Films.* – 2005. – V. 487. – P. 63– 66.

- 40 Sameshima, T., Watakabe, H., Andoh, N., Higashi, S. Pulsed laser crystallization of silicon–germanium films // *Thin Solid Films*. – 2005. - V. 487. – P. 67– 71.
- 41 Park, S.J., Ku, Y.M., Kim, E.H., Jang, J., Kim, K.H., Kim, C.O. Selective crystallization of amorphous silicon thin film by a CW green laser // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2006. – V. 352. - № 9-20. – P. 993-997.
- 42 Baia Neto, A.L., Lambertz, A., Carius, R., Finger, F. Relationships between structure, spin density and electronic transport in ‘solar-grade’ microcrystalline silicon films // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2002. – V. 299-302. – P.274-279.
- 43 Hapke, P., Luysberg, M., Carius, R., Tzolov, M., Finger, F., Wagner, H. Structural investigation and growth of n-type microcrystalline silicon prepared at different plasma excitation frequencies // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – V.198-200. – P.927-930.
- 44 Otobe, M., Kanai, T., Ifuku, T., Yajima, H., Oda, S. Nanocrystalline silicon formation in a SiH₄ plasma cell // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. –V.198-200. – P.875-878.
- 45 Ikuta, K., Toyoshima, Y., Yamasaki, S., Matsuda, A., Tanaka, K. STM and Raman study of the evolution of the surface morphology in $\mu\text{c-Si:H}$ // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – V. 198-200. – P.863-866.
- 46 Lips, K., Kanschat, P., Will, D., Lerner, C., Fuhs, W. ESR and transport in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1998. – V. 227-230. – P.1021-1025.
- 47 Ruff, D., Mell, H., Toth, L., Sieber, I., Fuhs, W. Charge transport in microcrystalline silicon films // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1998. – V.227-230. – P.1011-1015.
- 48 Krankenhagen, R., Schmidt, M., Grebner, S., Poschenrieder, M., Henrion, W., Sieber, I., Koynov, S., Schwarz, R. Correlation between structural, optical and electrical properties of $\mu\text{c-Si}$ films // *J. Non-Cryst. Solids*. – 1996. – V. 198-200. – P. 923-926.
- 49 Schubert, M.B., Merz, R. Flexible solar cells and modules // *Phil. Mag.* – 2009. – V. 89. – P. 2623-2644.
- 50 Collins, R.W., Koh, J., Ferlauto, A., Rovira, P., Lee, Y., Koval, R., Wronski, C.R. Real time analysis of amorphous and microcrystalline silicon film growth by multichannel ellipsometry // *Thin Solid Films*. – 2000. – V. 364. – P. 129-137.
- 51 Ganguly, G., Matsuda, A. Defect formation during growth of hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. B*. – 1993. – V. 47. – P. 3661-3670.

- 52 Cabarrocas, P.R. Deposition of intrinsic, phosphorus-doped, and boron-doped hydrogenated amorphous silicon films at 50 °C // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65. – P. 1674 – 1676.
- 53 Morral, A.F., Brenot, R., Hamers, E.A.G., Vanderhaghen, R., Cabarrocas, P.R. In situ investigation of polymorphous silicon deposition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 48- 53.
- 54 Veprek, S., Sarott, F.A., Ruckschlos, M. Temperature dependence of the crystallite size and crystalline fraction of microcrystalline silicon deposited from silane by plasma CVD // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 137-138. – P. 733-736.
- 55 Finger, F., Carius, R., Hapke, P., Houben, L., Luysberg, M., Tzolov, M. Growth and structure of microcrystalline silicon prepared with glow discharge at various plasma excitation frequencies // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 452. – P. 725-736.
- 56 Tanaka, K. Recent progress in microcrystalline semiconductor thin films // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 452. –P. 3-16.
- 57 Kondo, M., Nasuno, Y., Mase, H., Wada, T., Matsuda, A. Low-temperature fabrication of microcrystalline silicon and its application to solar cells // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. –V. 299-302. – P. 108-112.
- 58 Suzuki, S., Kondo, M., Matsuda, A. Growth of microcrystalline silicon films using deuterium dilution // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 93-97.
- 59 Wronski, C.R., Pearce, J.M., Deng, J., Vlahos, V., Collins, R.W. Intrinsic and light induced gap states in a-Si:H materials and solar cells – effects of microstructure // *Thin Solid Films.* – 2004. – V. 451-452. – P. 470-475.
- 60 Garcia-Caurel, E., Niikura, C., Kim, S.Y., Drevillon, B., Bouree, J.E. FTIR phase-modulated ellipsometry measurements of microcrystalline silicon films deposited by hot-wire CVD // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 215-219.
- 61 Kumeda, M., Yonezawa, Y., Nakazawa, K., Ueda, S., Shimizu, T. Hydrogen incorporation scheme in amorphous-microcrystalline mixed-phase Si:H films // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1983. -V. 22. - №3. – P. L194-L196.
- 62 Wronski, C.R., Collins, R.W. Phase engineering of a-Si:H solar cells for optimized performance // *Sol. Energy.* – 2004. – V. 77. – P. 877-885.
- 63 Maley, N., Beeman, D., Lannin, J.S. Dynamics of tetrahedral networks: Amorphous Si and Ge // *Phys. Rev. B.* – 1988. – V. 38. – P. 10611-10622.

- 64 Richter, H. Wang, Z.P., Ley, L. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon // *Solid State Commun.* – 1981. – V. 39(5). – P. 625-629.
- 65 Liao, N.M., Li, W., Jiang, Y.D., Kuang, Y.J., Qi, K.C., Wu, Z.M., Li, S.B. Raman study of a-Si:H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge // *Appl. Phys. A.* – 2008. – V. 91. - P. 349-352.
- 66 Kaneko, T., Wagashi, M., Onisawa, K., Minemura, T. Change in crystalline morphologies of polycrystalline silicon films prepared by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition using SiF₄+H₂ gas mixture at 350 °C // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 64. – P. 1865-1867.
- 67 Gogoi, P., Dixit, P.N., Agarwal, P. Amorphous silicon films with high deposition rate prepared using argon and hydrogen diluted silane for stable solar cells // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* – 2007. – V. 91. – P. 1253-1257
- 68 Campbell, I.H., Fauchet, P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Commun.* – 1986. – V. 58(10). – P. 739-741.
- 69 Голубев, В.Г., Давыдов, В.Ю., Медведев, А.В., Певцов, А.Б., Феокистов, Н.А. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39. – С. 1348-1353.
- 70 Zi, J., Buscher, H., Falter, C., Ludwig, W., Zhang, K., Xie, X. Raman shifts in Si nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 69. - P. 200-202.
- 71 Viera, G., Huet, S., Boufendi, L. Crystal size and temperature measurements in nanostructured silicon using Raman spectroscopy // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90. - P. 4175 - 4183.
- 72 Soro, M.Y., Gueunier-Farret, M.E., Kleider, J.P. Structural and electronic properties of hydrogenated polymorphous silicon films deposited at high rates // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 109. – P. 023713-1-10.
- 73 Brinza, M., Adriaenssens, G.J., Cabarrocas P.R. Time-of-flight measurements of carrier drift mobilities in polymorphous silicon // *Thin Solid Films.* – 2003. – V. 427. –P. 123-126.

- 74 Kleider, J.P., Cabarrocas, P.R. Reverse bias annealing of Schottky diodes: evidence for the lower defect density and better stability of polymorphous silicon compared to amorphous silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 599-604.
- 75 Voutsas, A.T., Hatalis, M.K., Boyce, J., Chiang, A. Raman spectroscopy of amorphous and microcrystalline silicon films deposited by low-pressure chemical vapor deposition // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 78. – P. 6999-7006.
- 76 Smit, C., van Swaaij, R.A.C.M.M., Donker, H., Petit, A.M.H.N., Kessels, W.M.M., van de Sanden, M.C.M. Determining the material structure of microcrystalline silicon from Raman spectra // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 3582-3588.
- 77 Chen, C.-Z., Qiu, S.-H., Liu, C.-Q., Wu, Y.-D., Li, P., Yu, C.-Y., Lin, X.-Y. Low temperature fast growth of nanocrystalline silicon films by rf-PECVD from SiH_4/H_2 gases: microstructural characterization // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – V.41. – P. 195413-1-6.
- 78 Fogarassy, E., Pattyn, H., Ellyq, M., Slaoui, A., Prevot, B., Stuck, R., de Unamuno, S., Mathé, E.L. Pulsed laser crystallization and doping for the fabrication of high-quality poly-Si TFTs, *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – V. 69. – P. 231-241.
- 79 Hong, L., Wang, X., Rusli, Wang, H., Zheng, H., Yu, H. Crystallization and surface texturing of amorphous-Si induced by UV laser for photovoltaic application // *J. Appl. Phys.* – 2012. – V. 111. – P. 043106-1-6.
- 80 Fork, D.K., Anderson, G.B., Boyce, J.B., Johnson, R.I., Mei, P. Capillary waves in pulsed excimer laser crystallized amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68. – P. 2138-2140.
- 81 McCulloch, D.J., Brotherton, S.D. Surface roughness effects in laser crystallized polycrystalline silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66. – P. 2060-2062.
- 82 Marmorstein, A., Voutsas, A.T., Solanki, R. A systematic study and optimization of parameters affecting grain size and surface roughness in excimer laser annealed polysilicon thin films // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – P. 4303-4309.
- 83 Bruines, J.J.P., van Hal, R.P.M., Koek, B.H., Vieggers, M.P.A., Boots, H.M.J. Between explosive crystallization and amorphous regrowth: inhomogeneous solidification upon pulsed laser annealing of amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1987. – V. 50. – P. 507-509.

- 84 Carluccio, R., Stoemenos, J., Fortunato, G., Meakin, D.B., Bianconi, M. Microstructure of polycrystalline silicon films obtained by combined furnace and laser annealing // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66. – P. 1394-1396.
- 85 Gontad, F., Conde, J.C., Filonovich, S., Cerqueira, M.F., Alpuim, P., Chiussi, S. Study on excimer laser irradiation for controlled dehydrogenation and crystallization of boron doped hydrogenated amorphous/nanocrystalline silicon multilayers // *Thin Solid Films.* – 2013. – V. 536. – P. 147-151.
- 86 Sundaram, S.K., Mazur, E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses // *Nature Materials.* – 2002. – V. 1. – P. 217-224.
- 87 Saeta, P., Wang, J.-K., Siegal, Y., Bloembergen, N., Mazur, E. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs // *Phys. Rev. Lett.* 1991. – V. 67. – P. 1023-1026.
- 88 Володин, В.А., Качко, А.С. Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов // *ФТП.* – 2011. – Т. 45. – С. 268-273.
- 89 Zhou, M., Zeng, D.Y., Kan, J.P., Zhang, Y.K., Cai, L., Shen, Z.H., Zhang, X.R., Zhang, S.Y. Finite element simulation of the film spallation process induced by the pulsed laser peening // *J. Appl. Phys.* – 2003. – V. 94. – P. 2968-2975.
- 90 Wang, X.C., Zheng, H.Y., Tan, C.W., Wang, F., Yu, H.Y., Pey, K.L. Femtosecond laser induced surface nanostructuring and simultaneous crystallization of amorphous thin silicon film // *Optics Express.* – 2010. – V. 18. - № 18. – P. 19379-19385.
- 91 Her, T.H., Finlay, R.J., Wu, C., Deliwala, S., Mazur, E. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 73(12). – P. 1673-1675.
- 92 Her, T.H., Finlay, R.J., Wu, C., Mazur, E. Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2000. – V. 70(4). – P. 383-385.
- 93 Nayak, B.K., Gupta, M.C. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films, *Appl. Phys. A.* – 2007. – V. 89. – P. 663-666.
- 94 Wang, H., Kongsuwan, P., Satoh, G., Yao, Y. L. Femtosecond laser-induced surface texturing and crystallization of a-Si:H thin film // *Proceedings of the 2010 International*

- Manufacturing Science and Engineering Conference, Pennsylvania, USA. - 2010. – P. 1-10.
- 95 Daminelli, G., Kruger, J., Kautek, W. Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 467. – P. 334-341.
- 96 McCulloch, D.J., Brotherton, S.D. Surface roughness effects in laser crystallized polycrystalline silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V. 66. – P. 2060-2062.
- 97 Asai, I., Kato, N., Fuse, M., Hamano, T. Poly-Silicon Thin-Film Transistors with Uniform Performance Fabricated by Excimer Laser Annealing // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1993. – V. 32. – P. 474-481.
- 98 Choi, T.Y., Hwang, D.J., Grigoropoulos, C.P. Ultrafast laser-induced crystallization of amorphous silicon films // *Opt. Eng.* – 2003. – V. 42(11). – P. 3383-3388.
- 99 Ma, Z., Liao, X., Kong, G., Chu, J. Raman scattering of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂ // *Science in China (series A)*. - 2000. – V. 43(4). – P. 414-420.
- 100 Köster, U. Crystallization of amorphous silicon films // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 1978. – V. 48(2). – P. 313-321.
- 101 Grunthaner, F.J., Grunthaner, P.J., Vasquez, R.P., Lewis, B.F., Maserjian, J., Madhukar, A. High-resolution X-Ray photoelectron spectroscopy as a probe of local atomic structure: application to amorphous SiO₂ and the Si-SiO₂ interface // *Phys. Rev. Lett.* - 1979. – V.43. – P. 1683–1686.
- 102 Hoh, K., Koyama, H., Uda, K., Miura, Y. Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation // *Jpn. J. Appl. Phys.* - 1980. – V. 19. – P. L375-L378.
- 103 Finger, F., Muller, J., Malten, C., Carius, R., Wagner, H. Electronic properties of microcrystalline silicon investigated by electron spin resonance and transport measurements // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – V. 266-269. – P. 511-518.
- 104 Finger, F., Muller, J., Malten, C., Wagner, H. Electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon // *Phil. Mag. B*. – 1998. – V. 77. - №3. – P. 805-830.
- 105 Vanecek, M., Poruba, A., Remes, Z., Rosa, J., Kamba, S., Vorlicek, V., Meier, J., Shah, A. Electron spin resonance and optical characterization of defects in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – V. 266-269. – P. 519-523.
- 106 Finger, F., Malten, C., Hapke, P., Carius, R., Fluckiger, R., Wagner, H. Free electrons and defects in microcrystalline silicon studied by electron spin resonance // *Phil. Mag. B*. – 1998. – V. 70. - №4. – P. 247-254.

- 107 Muller, J., Finger, F., Carius, R., Wagner, H. Electron spin resonance investigation of electronic states in hydrogenated microcrystalline silicon // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 60. - №16. – P.11666-11677.
- 108 Boulitrop, F., Chenevas-Paule, A., Dunstan, D.J. Luminescence and magnetic resonance in post-hydrogenated microcrystalline silicon // *Solid State Commun.* 1983. – V. 48(2). – P. 181-184.
- 109 Lips, K., Kanschat, P., Brehme, S., Fuhs, W. An ESR study of bandtail states in phosphorus doped microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 350-354.
- 110 Stegner, A.R., Pereira, R.N., Klein, K., Wiggers, H., Brandt, M.S., Stutzmann, M. Phosphorus doping of Si nanocrystals: interface defects and charge compensation // *Physica B.* – 2007. – V. 401-402. – P. 541-545.
- 111 Lima, Jr., M.M., Taylor, P.C., Morrison, S., LeGeune, A., Marques, F.C. ESR observations of paramagnetic centers in intrinsic hydrogenated microcrystalline silicon // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 65. – P. 2353241-2353246.
- 112 Zhou, J.H., Baranovskii, S.D., Yamasaki, S., Ikuta, K., Tanaka, K., Kondo, M., Matsuda, A., Thomas, P. On the transport properties of microcrystalline silicon at low temperatures // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 1998. – V. 205. – P. 147-150.
- 113 Beck, N., Meier, J., Fric, J., Remes, Z., Poruba, A., Fluckiger, R., Pohl, J., Shah, A., Vanecek, M. Enhanced optical absorption in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V. 198-200. – P. 903-906.
- 114 Уханов, Ю. И. Оптические свойства полупроводников. // М.: Наука, 1977. – 368 С.
- 115 Meier, J., Fluckiger, R., Keppner, H., Shah, A. Complete microcrystalline p-i-n solar cell – crystalline or amorphous cell behavior? // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – V. 65. - № 7. –P. 860-862.
- 116 Siebke, F., Yata, S., Hishikawa, Y., Tanaka, M. Correlation between structure and optoelectronic properties of undoped microcrystalline silicon // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 37. - №4A. –P. 1730-1735.
- 117 Beck, N., Torres, P., Fric, J., Remes, Z., Poruba, A., Stuchlicova, H.A., Fejfar, A., Wyrsh, N., Vanecek, M., Kocka, J., Shah, A. Optical and electrical properties of undoped microcrystalline silicon deposited by the VHF-GD with different dilutions of silane in hydrogen // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 452. – P. 761-766.

- 118 Poruba, A., Vanecek, M., Meier, J., Shah, A. Fourier transform infrared photocurrent spectroscopy in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 536-540.
- 119 Diehl, F., Scheib, M., Schroder, B., Oechsner, H. Enhanced optical absorption in hydrogenated microcrystalline silicon: an absorption model // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 973-976.
- 120 Ambrico, M., Schiavulli, L., Ligonzo, T., Cicala, G., Capezzuto, P., Bruno, G. Optical absorption and electrical conductivity measurements of microcrystalline silicon layers grown by SiF_4/H_2 plasma on glass substrates // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 383. – P. 200-202.
- 121 Liu, H.N., He, Y.L., Wang, F., Grebner, S. Effect of grain boundary states on CPM spectra of hydrogenated nanocrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – V. 164-166. – P. 1005-1008.
- 122 Ito, M., Koch, C., Svrcek, V., Schubert, M.B., Werner, J.H. Silicon thin film solar cells deposited under 80°C // *Thin Solid Films.* – 2001. – V. 383. – P. 129-131.
- 123 Wyrsh, N., Finger, F., McMahon, T.J., Vanecek, M. How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in a-Si:H // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 137-138. – P. 347-350.
- 124 Vanecek, M., Kocka, J., Stuchlik, J., Triska, A. Direct measurement of the gap states and band tail absorption by constant photocurrent method in amorphous silicon // *Solid State Commun.* – 1981. – V. 39. - №11. – P. 1199-1202.
- 125 Гордеев, С.Н., Зарифьянц, Ю.А., Казанский, А.Г. О форме кривой спектрального распределения фототока в аморфном гидрогенизированном кремнии // *ФТП.* – 1982. – Т. 16. – С. 182-184.
- 126 Pierz, K., Fuhs, W., Mell, H. Correlation between defect density and Fermi-level position in a-Si:H // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1989. – V. 114. – P. 651-653.
- 127 Kocka, J., Mates, T., Ledinsky, M., Stuchlikova, H.H., Stuchlik, J., Fejfar, A. Transport properties of microcrystalline silicon, prepared at high growth rate // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2006. – V. 352. – P. 1097-1100.
- 128 Wyrsh, N., Finger, F., McMahon, T.J., Vanecek, M. How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in a-Si:H // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1991. – V. 137-138. – P. 347-350.

- 129 Klein, S., Finger, F., Carius, R., Dylla, T., Klomfass, J. Relationship between the optical absorption and the density of deep gap states in microcrystalline silicon // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V. 102. – P. 103501-1-5.
- 130 Han, D., Yue, G., Lorentzen, J.D., Lin, J., Habuchi, H., Wang, Q. Optical and electronic properties of microcrystalline silicon as a function of microcrystallinity // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – P. 1882-1888 .
- 131 Kamei, T., Stradins, P., Matsuda, A. Effects of embedded crystallites in amorphous silicon on light-induced defect creation // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 1707-1709.
- 132 Astakhov, O., Carius, R., Finger, F., Petrusenko, Y., Borysenko, V., Barankov, D. Relationship between defect density and charge carrier transport in amorphous and microcrystalline silicon // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – P. 104205-1-14.
- 133 Guha, S., Yang, J., Williamson, D.L., Lubianiker, Y., Cohen, J.D., Mahan, A.H. Structural, defect, and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcrystallinity *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 74. – P. 1860-1862.
- 134 Jones, D.I., Gibson, R.A., Le Comber, P.G., Spear, W.E. Hydrogen content, electrical properties and stability of glow discharge amorphous silicon // *Sol. Energ. Mater.* – 1979. – V. 2. – P. 93-106.
- 135 Kazanskii, A.G., Kong, G., Zeng, X., Hao, H., Liu, F. Peculiarity of constant photocurrent method for silicon films with mixed amorphous-nanocrystalline structure // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2008. – V. 354. – P. 2282-2285.
- 136 Wu, C., Crouch, C.H., Zhao, L., Mazur, E. Visible luminescence from silicon surfaces microstructured in air // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 81. - P. 1999-2001.
- 137 Chen, T., Si, J., Hou, X., Kanehira, S., Miura, K., Hirao, K. Luminescence of black silicon fabricated by high-repetition rate femtosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. - P. 073106-1-4.
- 138 Hoh, K., Koyama, H., Uda, K., Miura, Y., Incorporation of Oxygen into Silicon during Pulsed-Laser Irradiation // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1980. – V.19. – P. L375-L378.
- 139 Zhigunov, D.M., Seminogov, V.N., Timoshenko, V.Yu., Sokolov, V.I., Glebov, V.N., Malyutin, A.M., Maslova, N.E., Shalygina, O.A., Dyakov, S.A., Akhmanov, A.S., Panchenko, V.Ya., Kashkarov, P.K. Effect of thermal annealing on structure and

- photoluminescence properties of silicon-rich silicon oxides // *Physica E.* – 2009. – V. 41. – P. 1006-1009.
- 140 Kenyon, A.J., Trwoga, P.F., Pitt, C.W., Rehm, G. The origin of photoluminescence from thin films of silicon-rich silica // *J. Appl. Phys.*. – 1996. – V. 79. – P. 9291-9300.
- 141 Ledox, G., Gong, J., Huisken, F., Guillois, O., Reinaud, C. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 4834-4836.
- 142 Бурдов, В.А. Зависимость ширины оптической щели кремниевых квантовых точек от их размера // *ФТП.* – 2002. – Т. 36. – С. 1233-1236.
- 143 Street, R.A. Luminescence in a-Si:H // *Journal de Physique.* – 1981. – V. 42. – P. C4-283-291.
- 144 Street, R.A. Recombination in a-Si:H: Defect luminescence // *Phys. Rev. B.* – 1980. – V. 21. – P. 5775-5784.
- 145 Collins, R.W., Paul, W. Model for the temperature dependence of photoluminescence in a-Si:H and related materials // *Phys. Rev. B.* – 1982. – V. 25. – P. 5257-5262.
- 146 Collins, R.W., Paesler, M.A., Paul, W. The temperature dependence of photoluminescence in a-Si:H alloys // *Solid State Comm.* – 1980. – V. 34. – P. 833-836.
- 147 Paesler, M.A., Paul, W. Photoluminescence in sputtered amorphous silicon-hydrogen alloys, // *Philos. Mag. B.* – 1980. – V. 41(4). – P. 393-417.
- 148 Yue, G., Han, D., Williamson, D.L., Yang, J., Lord, K., Guha, S. Electronic states of intrinsic layers in n-i-p solar cells near amorphous to microcrystalline silicon transition studied by photoluminescence spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 77. – P. 3185-3187.
- 149 Бродски, М. Аморфные полупроводники // М.: Мир, 1982. – 419 С.
- 150 Al-Dallal, S. Mechanism of photoluminescence in hydrogenated and chlorinated amorphous silicon prepared by glow discharge // *J. Luminescence.* – 1984. – V. 31-32. – P. 406-408.
- 151 Tsang, C. Street, R.A. Luminescence decay in glow-discharge deposited amorphous silicon // *Phil. Mag. B.* – 1978. – V. 37. – P. 601-608
- 152 Fluckiger, R., Meier, J., Goetz, M., Shah, A. Electrical properties and degradation kinetics of compensated hydrogenated microcrystalline silicon deposited by very high-frequency-glow discharge // *J. Appl. Phys.* – 1995. – V. 77. - №2. – P. 712-716.

- 153 Martins, R., Macarico, A., Ferreira, I., Nunes, R., Bicho, A., Fortunato, E. Correlation between electrical-optical and structural properties of microcrystalline silicon n-type films // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1996. – V. 420. – P. 807-812.
- 154 Vetterl, O., Grob, A., Jana, T., Ray, S., Lambertz, A., Carius, R., Finger, F. Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 772-777.
- 155 Ram, S.K., Kumar, S., Vanderhaghen, R., Cabarrocas, P.R. Investigation of the electron transport behavior in microcrystalline Si films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 411-415.
- 156 Kocka, J., Fejfar, A., Fojtik, P., Luterova, K., Pelant, I., Rezek, B., Stuchlikova, H., Stuchlik, J., Svrcek, V. Charge transport in microcrystalline Si – the specific features // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* – 2001. – V. 66. – P. 61-71.
- 157 Kocka, J., Stuchlicova, H., Stuchlik, J., Rezek, B., Mates, T., Svrcek, V., Fojtik, P., Pelant, I., Fejfar, A. Model of transport in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 355-359.
- 158 Lecomber, P.G., Willeke, G., Spear, W.E. Some new results on transport and density of state distribution in glow discharge microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1983. – V. 59-60. – P. 795-798.
- 159 Orton, J.W., Powel, M.J., The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors // *Rep. Prog. Phys.* – 1980. – V. 43. – P. 1263 -1307.
- 160 Weis, T., Brehme, S., Kanschat, P., Fuhs, W., Lipperheide, R., Wille, U. Barrier-limited carrier transport in highly n-doped $\mu\text{-Si:H}$ thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. - P. 380-384.
- 161 Carius, R., Finger, F., Backhausen, U., Luysberg, M., Hapke, P., Houben, L., Otte, M., Overhof, H. Electronic properties of microcrystalline silicon // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 467. – P. 283-294.
- 162 Weis, T., Lipperheide, R., Wille, U., Brehme, S. Barrier-controlled carrier transport in microcrystalline semiconducting materials: description within a unified model // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 92. - №3. – P.1411-1418.
- 163 Hapke, P., Backhausen, U., Carius, R., Finger, F., Ray, S. Modulated Hall-effect techniques for the study of transport properties of microcrystalline silicon with different grain sizes // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1996. – V. 420. - P. 789-794.

- 164 Shimakawa, K. Percolation-controlled electronic properties in microcrystalline silicon: effective medium approach // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 223-226.
- 165 Liu, F., Zhu, M., Feng, Y., Han, Y., Liu, J., Kasout, S., Vanderhaghen, R. Transport mechanism of microcrystalline silicon thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 385-389.
- 166 Huang, S., Wang, L., Ganguly, G., Xu, J., Huang, X., Matsuda, A., Chen, K. The change of transport mechanism in $\mu\text{c-Si:H}$ films induced by H_2 -diluted silane plasma // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 347-351.
- 167 Williams, M.J., Wang, C., Lucovsky, G. Deposition and characterization of near “intrinsic” $\mu\text{c-Si}$ films deposited by remote plasma-enhanced chemical-vapor deposition – RPECVD // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1991. – V. 219. – P. 389-394.
- 168 Lucovsky, G., Wang, C. Barrier limited transport mechanisms in doped $\mu\text{c-Si}$ and $\mu\text{c-Si:C}$ // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1991. – V. 219. – P. 377-382.
- 169 He, Y.L., Hu, G.Y., Yu, M.B., Liu, M., Wang, J.L., Xu, G.Y. Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V. 59. – P. 15352-15357.
- 170 Will, D., Lerner, C., Fuhs, W., Lips, K. Transport and recombination channels in undoped microcrystalline silicon studied by ESR and EDMR // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 467. – P. 361-366.
- 171 Overhof, H., Otte, M., Schmidtke, M., Backhausen, U., Carius, R. The transport mechanism in micro-crystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 992-995.
- 172 Zhou, J.H., Baranovskii, S.D., Yamasaki, S., Ikuta, K., Kondo, M., Matsuda, A., Tanaka, K. On the transport properties of microcrystalline silicon at low temperatures // *ФТП.* – 1998. – Т. 32. - №8. – С. 905-909.
- 173 Juska, G., Arlauskas, K., Nekrasas, N., Stuchlik, J., Niquille, X., Wyrsh, N. Features of charge carrier transport determined from carrier extraction current in $\mu\text{c-Si:H}$ // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 375-379.
- 174 Kakalios, J., Street, R.A. Electronic transport in doped hydrogenated amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* – 1986. – V. 34. - №8. – P. 6014-6016.
- 175 Thomas, P. DC-Transport in amorphous semiconductors - phonon induced delocalization // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1985. – V. 77-78. – P. 121-130.

- 176 Stutzmann, M., Jackson, W.B., Tsai, C.C. Kinetics of the Staebler-Wronski effect in hydrogenated amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1984. – V. 45. - №10. – P. 1075-1077.
- 177 Palani, I.A., Vasa, N.J., Singaperumal, M. Crystallization and ablation in annealing of amorphous-Si thin film on glass and crystalline-Si substrates irradiated by third harmonics of Nd³⁺:YAG laser // *Mat. Sci Semicon. Proc.* – 2008. – V. 11. – P. 107.
- 178 Winer, K., Anderson, G.B., Ready, S.E., Bachrach, R.Z., Johnson, R.I., Ponce, F.A., Boyce, J.B., Excimer laser induced crystallization of hydrogenated amorphous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 57. – P. 2222-2224.
- 179 Ivlev, G., Gatskevich, E., Chab, V., Stuchlik, J., Vorlicek, V., Kocka, J. Dynamics of the excimer laser annealing of hydrogenated amorphous silicon thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 75. – P. 498-500.
- 180 Brotherton, S.D., McCulloch, D.J., Gowers, J.P., Ayres, J., Trainor, M.J. Influence of melt depth in laser crystallized poly-Si thin film transistors // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – P. 4086 – 4094.
- 181 Sridhar, N., Chung, D.D.L., Anderson, W.A., Coleman, J. Effect of deposition temperature on the structural and electrical properties of laser-crystallized hydrogenated amorphous silicon films // *J. Appl. Phys.* – 1996. – V. 79. – P. 1569-1577.
- 182 Brotherton, S.D., McCulloch, D.J., Gowers, J.P., Ayres, J.R., Trainor, M.J. Influence of melt depth in laser crystallized poly-Si thin film transistors // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – P. 4086-4094.
- 183 Schropp, R.E.I., Zeman, M. Amorphous and microcrystalline silicon solar cells: modeling, materials and device technology // London: Kluwer Academic Publishers, 1998. – 207 P.
- 184 Adikaari, A.A.D.T., Mudugamuwa, N.K., Silva, S.R.P. Nanocrystalline silicon solar cells from excimer laser crystallization of amorphous silicon // *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells.* – 2008. – V. 92. – P. 634-638.
- 185 Jiang, L., Lyou, J.H., Rane, S., Schiff, E.A., Wang, Q., Yuan, Q. Open circuit voltage physics in amorphous silicon solar cells // *MRS Proceedings.* – 2000. – V. 609. – P. A18.3.1-A18.3.5

- 186 Kim, J.C., Schwartz, R.J., Gray, J.L. Factors affecting the open circuit voltage in amorphous silicon solar cells // Conference Record of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference. – 1993. – P. 1001-1005.
- 187 Jiang, L., Wang, Q., Schiff, E.A., Guha, S., Yang, J., Deng, X. Electroabsorption measurements and built-in potentials in amorphous silicon p-i-n solar cells // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 69. – P. 3063-3065.
- 188 Pearce, J.M., Koval, J.R., Ferlauto, A.S. Dependence of open-circuit voltage in hydrogenated protocrystalline silicon solar cells on carrier recombination in p/i interface and bulk regions // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77. – P. 3093-3095.
- 189 Adikaari, A.A.D.T., Carey, J.D., Stolojan, V., Keddie, J.L., Silva, S.R.P. Bandgap enhancement of layered nanocrystalline silicon from excimer laser crystallization // Nanotechnology. – 2006. – V. 17. – P. 5412-5416.
- 190 Miyajima, S., Milne, W.I., Yoon, S.F., Tan, H.S. Photo-enhanced chemical vapour deposition of hydrogenated amorphous silicon carbon using an internal discharge lamp, Mater. Sci. Eng. B. – 1995. – V. 35. – P. 138-144.
- 191 Шкловский, Б.И., Эфрос, А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников // М.: Наука, 1979. – 416 С.
- 192 Снарский, А.А., Безсуднов, И.В., Севрюков, В.А. Процессы переноса в макроскопически неупорядоченных средах: от теории среднего поля до перколяции // М.: Издательство ЛКИ, 2007. – 304 С.
- 193 Виноградов, А.П. Электродинамика композитных материалов // М.: Эдиториал УРСС, 2001. – 176 С.
- 194 Рывкин, С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках// Москва, Физматгиз, 1963. – 496 С.
- 195 Fuhs, W., Milleville, M., Stuke, J. Drift mobility and photoconductivity in amorphous silicon // Phys. Stat. Sol. B. – 1978. – V. 89. – P. 495-502.
- 196 Бьюб, Р. Фотопроводимость твердых тел // Москва: Издательство иностранной литературы, 1962. – 558 С.
- 197 Koch, C., Ito, M., Schubert, M.B., Werner, J.H. Low temperature deposition of amorphous silicon based solar cells // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 1999. – V. 557. – P. 749-755.

- 198 Heintze, M., Zedlitz, R. VHF plasma deposition for thin-film solar cells // *Prog. Photovoltaic Res. Appl.* – 1993. – V. 1. – P. 213-224.
- 199 Hamma, S., Cabarrocas, P.R. Low-temperature growth of thick intrinsic and ultrathin phosphorous or boron-doped microcrystalline silicon films: Optimum crystalline fractions for solar cell applications, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.* – 2001. – V. 69. – P. 217-221.
- 200 Alpuim, P., Chu, V., Conde, J.P. Electronic and structural properties of doped amorphous and nanocrystalline silicon deposited at low substrate temperatures by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition // *J. Vac. Sci. Tech. A.* – 2003. – V. 21. – P. 1048-1051.
- 201 Han, D., Yue, G., Lorentzen, J.D., Lin, J., Habuchi, H., Wang, Q. Optical and electronic properties of microcrystalline silicon as a function of microcrystallinity // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. - №4. – P.1882-1888.
- 202 Grebner, S., Popovic, P., Furlan, J., Gu, Q., Schwarz, R. The increased response time in hydrogenated microcrystalline silicon – a Fermi level effect or a structural effect in a grainy material? // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1996. – V.420. – P.795-800.
- 203 Overhof, H., Otte, M. Theoretical investigations of models for the electronic transport in microcrystalline silicon films / *Future directions in thin film science and technology* // Singapore: World Scientific, 1996. – P. 23-31.
- 204 Chen, K., Qin, H., Huang, X., Ikuta, K., Matsuda, A., Tanaka, K. The effect of hydrogen species on the electronic properties of nc-Si:H prepared in a triode PECVD system // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1996. – V.198-200. – P.891-894.
- 205 Bruggemann, R., Main, C. Fermi-level effect on steady-state and transient photoconductivity in microcrystalline silicon // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. - №24. – P. R15080-R15083.
- 206 Vanderhaghen, R., Kasouit, S., Brenot, R., Chu, V., Conde, J.P., Liu, F., de Martino, A., Cabarrocas, P.R. Electronic transport in microcrystalline silicon controlled by trapping and intra-grain mobility // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2002. – V. 299-302. – P. 365-369.
- 207 Muller, J., Finger, F., Malten, C., Wagner, H. Photocarrier recombination in microcrystalline silicon studied by light induced electron spin resonance transients // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1997. – V. 452. – P. 827-832.

- 208 Kanschat, P., Lips, K., Fuhs, W. Identification of non-radiative recombination paths in microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 524-528.
- 209 Wyrsh, N., Droz, C., Feitknecht, L., Torres, P., Vallat-Sauvain, E., Bailat, J., Shah, A. Effect of the microstructure on the electronic transport in hydrogenated microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* -2002. – V. 299-302. – P.390-394.
- 210 Droz, C., Goerlitzer, M., Wyrsh, N., Shah, A. Electronic transport in hydrogenated microcrystalline silicon: similarities with amorphous silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 319-324.
- 211 Bruggemann, R., Hierzenberger, A., Reinig, P., Rojahn, M., Schubert, M.B., Schweizer, S., Wanka, H.N., Zrinscak, I. Electronic and optical properties of hot-wire-deposited microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1998. – V. 227-230. – P. 982-986.
- 212 Коугия, К.В., Теруков, Е.И. Связь рекомбинации на интерфейсных состояниях и аномально малого показателя степени люксамперной характеристики в микрокристаллическом кремнии // *ФТП.* – 2001. – Т. 35. - №6. – С. 643-648.
- 213 Reynolds, S., Smirnov, V., Main, C., Carius, R., Finger, F. Transient photocurrents in microcrystalline silicon films // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2002. – V. 715. – P. A21.2.1-A.21.2.6.
- 214 Bruggemann, R., Kleider, J.P., Longeaud, C., Mencaraglia, D., Guillet, J., Bouree, J.E., Niikura, C. Electronic properties of silicon thin films prepared by hot-wire chemical vapour deposition // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 258-262.
- 215 Goldie, D.M., Spear, W.E., Liu, E.Z. Electron and hole transport in compensated amorphous silicon // *Phil. Mag. B.* – 1998. – V. 62. - №5. – P. 509-525.
- 216 Halpern, V. The mobility activation energy of hydrogenated amorphous silicon // *Phil. Mag. Lett.* – 1988. – V. 58. - №2. – P. 113-116.
- 217 Kondo, M., Yamasaki, S., Matsuda, A. Microscopic structure of defects in microcrystalline silicon // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 266-269. – P. 544-547.
- 218 Napke, P., Finger, F., Carius, R., Wagner, H., Prasad, K., Fluckiger, R. Annealing studies of the microcrystalline silicon system // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1993. – V. 164-166. – P. 981-984.

- 219 Курова, И.А., Лупачева, А.Н., Мелешко, Н.В., Ларина, Э.В. Влияние теплового отжига на фотоэлектрические свойства легированных бором пленок a-Si:H // ФТП. – 1994. – Т. 28. - №6. – С. 1092-1096.
- 220 Liu, H., Xu, M. The Staebler-Wronski effect in microcrystalline silicon films // Solid State Commun. – 1986. – V. 58. - №9. – P. 601-603.
- 221 Cabarrokas, P.R., Brenot, R., Bulkin, P., Vanderhaghen, R., Drevillon, B. Stable microcrystalline silicon thin-film transistors produced by the layer-by-layer technique // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86. - №12. – P. 7079-7082.
- 222 Nickel, N.H., Rakel, M. Metastable defect kinetics in microcrystalline silicon // J. Non-Cryst. Solids. – 2002. – V. 299-302. – P. 502-506.
- 223 Bruggemann, R., Bronner, W., Mehring, M. Influence of electron irradiation on the electronic properties of microcrystalline silicon // Solid State Commun. – 2001. – V. 119. - №1. – P. 23-27.
- 224 Bruggemann, R., Kleider, J.P., Bronner, W., Zrinscak, I. Influence of electron and proton irradiation on the electronic properties of microcrystalline silicon // J. Non-Cryst. Solids. – 2001. – V. 266-269. – P. 319-324.
- 225 Bronner, W., Mehring, M., Bruggemann, R. Transport and electrically detected electron spin resonance of microcrystalline silicon before and after electron irradiation // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 65. – P. 1652121-1652125.
- 226 Вавилов, В.С., Кекелидзе, Н.П., Смирнов, Л.С. Действие излучений на полупроводники // М.: Наука, 1988. – 190 С.
- 227 Schneider, U., Schroder, B. Metastable defects in hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) produced by electron irradiation /Amorphous silicon and related materials, ed. H. Fritzsche //Singapore: World Scientific Publishing Company, 1988. –V. 1. – P.687-717.
- 228 Inoue, Y., Tanaka, A., Fujii, M., Hayashi, S., Yamamoto, K. Single-electron tunneling through Si nanocrystals dispersed in phosphosilicate glass thin films // J. Appl. Phys. – 1999. – V. 86. - № 6. – P. 3199-3203.
- 229 Baron, T., Gentile, P., Magnea, N., Mur, P. Single-electron charging effect in individual Si nanocrystals // Appl. Phys. Lett. – 2001. – V. 79. - № 8. – P. 1175-1177.
- 230 Fu, Y., Willander, M., Dutta, A., Oda, S. Carrier conduction in a Si-nanocrystal-based single-electron transistor-I. Effect of gate bias // Superlattices and Microstructures. – 2000. – V. 28. - № 3. – P. 177-187.

- 231 Tiwari, S., Rana, F., Hanafi, H., Hartstein, A., Crabbe, E.F., Chan K. A silicon nanocrystals based memory // *Appl. Phys. Lett.* – 1996. – V. 68(10). – P. 1377-1379.
- 232 Ефремов, М.Д., Камаев, Г.Н., Володин, В.А., Аржанникова, С.А., Качурин, Г.А., Черкова, С.Г., Кретинин, А.В., Малютина-Бронская, В.В., Марин, Д.В. Кулоновское блокирование проводимости пленок SiO_x при одноэлектронной зарядке кремниевой квантовой точки в составе цепочки электронных состояний // *ФТП.* – 2005. – Т. 39. – Вып. 8. – С. 945-951.
- 233 Драгунов, В.П., Неизвестный, И.Г., Гридчин, В.А. Основы нанoeлектроники // Новосибирск: НГТУ, 2004. – 496 С.
- 234 Busseret, C., Souifi, A., Baron, T., Monfray, S., Buffet, N., Gautier, E., Semeria, M.N. Electronic properties of silicon nanocrystallites obtained by SiO_x ($x < 2$) annealing // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2002. – V. 19. – P. 237-241.
- 235 De la Torre, Souifi, A., Lemiti, M., Poncet, A., Busseret, C., Guillot, G., Bremond, G., Gonzalez, O., Garrido, B., Morante, J.R. Optical and electrical transport mechanisms in Si-nanocrystal-based LEDs // *Physica E.* – 2003. – V. 17. – P. 604-606.
- 236 Lockwood, D.J., Lu, Z.H., Baribeau, J.-M. Quantum confined luminescence in Si/SiO₂ superlattices // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – V. 76. – P. 539-541.
- 237 Vinciguerra, V., Franzo, G., Priolo, F., Iacona, F., Spinella C. Quantum confinement and recombination dynamics in silicon nanocrystals embedded in Si/SiO₂ superlattices // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87. – P. 8165-8173.
- 238 Takagi, H., Ogawa, H., Yamazaki, Y., Ishizaki, A., Nakagiri, T. Quantum size effects on photoluminescence in ultrafine Si particles // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V. 56. – P. 2379-2380.
- 239 Takeoka, S., Fujii, M., Hayashi, S. Size-dependent photoluminescence from surface-oxidized Si nanocrystals in a weak confinement regime // *Phys. Rev. B.* – 2000. – V. 62. – P. 16820-16825.
- 240 Soni, R.K., Fonseca, L.F., Resto, O., Buzaianu, M., Weisz, S.Z. Size-dependent optical properties of silicon nanocrystals // *J. Lumin.* – 1999. – V. 83-84. – P. 187-191.
- 241 Linnros, J., Lalic, N., Galeckas, A., Grivickas, V. Analysis of the stretched exponential photoluminescence decay from nanometer-sized silicon crystals in SiO₂ // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – P. 6128 – 6134.

- 242 Torre, J., Soui, A., Poncet, A., Busseret, C., Lemiti, M., Bremond, G., Guillot, G., Gonzalez, O., Garrido, B., Morante, J.R., Bonafos, C. Optical properties of silicon nanocrystal LEDs // *Physica E*. -2003. – V. 16. – P. 326-330.
- 243 Shimazu-Iwayama, T., Nakao, S., Saitoh, K. Visible photoluminescence in Si⁺-implanted thermal oxide films on crystalline Si // *Appl. Phys. Lett.* -1994. – V. 65. – P. 1814-1816.
- 244 Zacharias, M., Heitmann, J., Scholz, R., Kahler, U., Schmidt, M., Bläsing, J. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO/SiO₂ superlattice approach // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 661-663.
- 245 Zacharias, M., Yi, L.X., Heitmann, J., Scholz, R., Reiche, M., Gösele, U. Size-controlled Si nanocrystals for photonic and electronic applications // *Sol. State Phenom.* – 2003. – V. 94. – P. 95-104.
- 246 Heitmann, J., Schmidt, M., Zacharias, M., Timoshenko, V.Yu., Lisachenko, M.G., Kashkarov, P. K. Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals // *Mat. Sci. Eng. B*. – 2003. – V. 105. - №1. – P. 213-219.
- 247 Zacharias, M., Streitenberger, P. Crystallization of amorphous superlattices in the limit of ultrathin films with oxide interfaces // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V.62. – P. 8391-8396.
- 248 Spinella, C., Lombardo, S., Priolo, F. Crystal grain nucleation in amorphous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1998. – V. 84. – P. 5383-5414.
- 249 Zacharias, M., Heitmann, J., Scholz, R., Kahler, U., Schmidt, M., Blasing, J. Size-controlled highly luminescent silicon nanocrystals: A SiO_x/SiO₂ superlattice approach // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 661-663.
- 250 Zacharias, M., Heitmann, J., Muller, F., Yu, L. Excitons in Si nanocrystals: confinement and migration effects // *Phys. Rev. B*. – 2004. – V. 69. – P. 195309-1-7.
- 251 С. Зи. Физика полупроводниковых приборов // М: Мир, 1984. – Т. 1. – 454 С.
- 252 Лебедев, А.И. Физика полупроводниковых приборов // М: Физматлит, 2008. – 488С.
- 253 Atkins, K.R., Donovan, R., Walmsley, R.H. Low-temperature impurity conduction in n-type silicon // *Phys. Rev.* – 1960. – V. 118. - № 2. – P. 411–414.
- 254 Мейлихов, Е.З. Высокотемпературная проводимость гранулированных металлов // *ЖЭТФ*. - 2001. – Т. 120. – Вып. 3. – С. 712–717.

- 255 Ефремов, М.Д., Аржанникова, С.А., Володин, В.А., Камаев, Г.Н. Нанометровые кластеры и нанокристаллы кремния // Вестник НГУ. Серия: Физика. – 2007. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 51–60.
- 256 Tarng, M.L. Carrier transport in oxygen-rich polycrystalline-silicon films // J. Appl. Phys. – 1978. – V. 49. - № 7. – P. 4069–4076.
- 257 Halimaoui, A., Oules, C., Bomchil, G., Bsiesy, A., Gaspard, F., Herino, R., Ligeon, M., Muller, F. Electroluminescence in the visible range during anodic oxidation of porous silicon films // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V, 59 (3). – P. 304-306.
- 258 Richter, A., Steiner, P., Kozlowsky, F., Lang, W. Current-induced light emission from a porous silicon device // IEEE Electron. Dev. Lett. – 1991. – V. 12. – P. 691-692.
- 259 Lehmann, V., Stengl, R., Luigart, A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // Materials Science and Engineering : B. – 2000. – V. 69-70. – P. 11-22.
- 260 Зимин, С.П. Классификация электрических свойств пористого кремния // ФТП. – 2000. – Т. 34. – Вып. 3. – С. 359-362.
- 261 Zhu, D., Chen, Q., Zhang, Y. Transport properties in iron-passivated porous silicon // Appl. Surf. Sci. – 2002. – V. 191. – P. 218-222.
- 262 Diligenti, A., Nannini, A., Pennelli, G., Pieri, F. Current transport in free-standing porous silicon // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V. 68. - №5. – P. 687-689.
- 263 Лаптев, А.Н. , Проказников, А.В. , Рудь, Н.А. Гистерезис вольт-амперных характеристик светоизлучающих структур на пористом кремнии // Письма в ЖТФ. -1997. – Т. 23. – С. 59-66.
- 264 Балагуров, Л.А. Пористый кремний: получение, свойства, возможные применения // Материаловедение. -1998. Вып. 1. – С. 50–56; Вып. 3. – С. 23–45.
- 265 Remaki, B., Populaire, C., Lysenko, V., Barbier, D. Electrical barrier properties of meso-porous silicon // Mat. Sci. Eng. – 2003. - V. 101. – P. 313-317.
- 266 Ben-Chorin, M., Möller, F., Koch, F. Nonlinear electrical transport in porous silicon // Phys. Rev. B. – 1994. – V. 49. - №4. – P. 2981-2984.
- 267 Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semi-conductors // Phys. Rev. – 1938. – V. 54. – P. 647-648.
- 268 Lee, W.H., Lee, C., Jang, J. Quantum size effects on the conductivity in porous silicon // Non.-Cryst. Sol. – 1996. – V. 198-200. – P. 911-914.

- 269 Beale, M.I.J., Benjamin, J.D., Uren, M.J., Chew, N.G., Cullis, A.G. An experimental and theoretical study of the formation and microstructure of porous silicon // *J. Cryst. Growth*. – 1985. – V. 73. – P. 622-636.
- 270 Anderson, R.C., Muller, R.S., Tobias, C.W. Investigation of the electrical properties of porous silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1991. – V. 138. – P. 3406-3411.
- 271 Raminder, G. M., Vivechana, Mehra, R.M., Mathur, P.C., Jain, V.K. Electron transport in porous silicon // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 312. – P. 254-258.
- 272 Ben-Chorin, M. Möller, F., Koch, F., Schirmacher, W., Elerhard, M. Hopping transport on a fractal: ac conductivity of porous silicon // *Phys. Rev. B*. – 1995. – V. 51. - №4. – P. 2199-2213.
- 273 Lampin, E., Delerue, C., Lannoo, M., Allan, G. Frequency-dependent hopping conductivity between silicon nanocrystallites: Application to porous silicon // *Phys. Rev. B* – 1998. – V. 58. - №18. – P. 12044-12048.
- 274 Lubianiker, Y., Balberg, I. Two Meyer-Neldel rules in porous silicon // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – V. 78. - №12. – P. 2433-2436.
- 275 Künzner, N., Kovalev, D., Diener, J., Gross, E., Timoshenko, V.Yu., Polisski, G., Koch, F. Giant birefringence in anisotropically nanostructured silicon // *Opt. Lett.* – 2001. - V. 26. - №16. – P. 1265-1267.
- 276 Künzner, N., Diener, J., Gross, E., Kovalev, D., Timoshenko, V.Yu., Fujii, M. Form birefringence of anisotropically nanostructured silicon // *Phys. Rev. B*. – 2005. – V. 71. – P. 195304-1-8.
- 277 Stroud, D. Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material // *Phys. Rev. B*. – 1975. – V. 12. – P. 3368-3373.
- 278 Uhler, A. Electropolishing of silicon // *Bell Syst. Tech. J.* – 1956. - V. 35. - P. 333–338.
- 279 Turner, D. Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // *J. Electrochem. Soc.* – 1958. - V. 5. – P. 402–405.
- 280 Canham, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – V.57. - №10. – P. 1046-1048.
- 281 Лабунов, В.А., Бондаренко, В.П., Борисенко, В.Е. Получение, свойства и применение пористого кремния // *Зарубежная электронная техника*. – 1978. - №15. – С.3-27.
- 282 Koshida, N., Koyoda, M. Visible electroluminescence from porous silicon // *Appl.*

- Phys. Lett. – 1992. – V.60. - № 3. – P. 347-349.
- 283 Theis, W. Optical properties of porous silicon // Surf. Science Rep. – 1997. – V. 29. – P. 191-192.
- 284 Pickering, C., Beale, M.I.J., Robbins, D.J., Pearson, P.J., Greet, R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon// J. Phys. C: Sol. St. Phys. – 1984. – V. 17. - №10. – P. 6535-6552.
- 285 Beale, M.I.J., Chew, N.G., Uren, M.J., Cullis, A.G., Benjamin, J.D. Microstructure and Formation Mechanism of Porous Silicon // Appl. Phys. Lett. – 1985. – V.46. - №1. – P. 86-88.
- 286 Lehmann, V., Gosele, U. Porous Silicon Formation: A quantum Wire Effect // Appl. Phys. Lett. – 1991. – V.58. - № 8. – P. 856-858.
- 287 Smith, R.L., Collins, S.D. Porous silicon formation mechanisms // J. Appl. Phys. – 1992. – V. 71. - №8. – P. R1-R22.
- 288 Jung, K.H., Shin, S., Kwon, D.L. Developments in luminescent porous Si // J. Electrochem. Soc. – 1993. – V.140. - №10. – P. 3016-3064.
- 289 Herino, R., Bomchil, G., Baria, K., Bertrand, C., Ginoux, J. L. Porosity and pore size distribution of porous silicon layers // J. Electrochem. Soc. – 1987. – V. 134. – P. 1994-2000.
- 290 Свечников, С.В., Савченко, А.В., Сукач, Г.А., Евстигнеев, А.М., Каганович, Э.Б. Светоизлучающие слои пористого: получение, свойства и применение // Оптоэл. и п/п техника. – 1994. –Т. 27. – С. 3-29.
- 291 Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. Recommendations for the characterization of porous solids // Pure Appl. Chem. - 1994. – V. 66. – P. 1739-1758.
- 292 Gullis, A.G., Canham, L.T., Calcott, P.D.J. The structural and luminescence properties of porous silicon // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 82. – P. 909-965.
- 293 Canham, L.T., Cullis, A.G., Pickering, C., Dosser, O.D., Cox, D.I., Lynch, T.P. Luminescent anodized silicon aerocrystal networks prepared by supercritical drying// Nature. – 1994. – V. 368. – P. 133-134.
- 294 Gullis, A.G., Canham, L.T. Visible light emission due to quantum size effects in highly porous crystalline silicon // Nature. – 1991. – V. 353. – P. 335-337.

- 295 Seto, J.Y.W. The electrical properties of polycrystalline silicon films // *J. Appl. Phys.* – 1975. – V. 46. – P. 5247-5254.
- 296 Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Электродинамика сплошных сред // М.: Наука, 1982.
- 297 Shi, H., Zheng, Y., Wang, Y., Yuan, R. Electrically induced light emission and novel photocurrent response of a porous silicon device // *Appl. Phys. Lett.* - 1993. – V.63. - №6 – P. 770-772.
- 298 Kaifeng, L., Yumin, W., Lei, Zh. Shenyi W. Xiangfu Z. Photoconductivity characteristics of porous silicon // *Chin. Phys. Lett.* – 1994. – V. 11. - №5. – P. 289-292.
- 299 Каганович, Э.Б., Манойлов, Э.Г., Свечников, С.В. Фоточувствительные структуры на пористом кремнии // *ФТП.* – 1999. – Т. 33. – Вып. 3. – С. 327-331.
- 300 Canham, L.T., Groszek, A.J. Characterization of microporous Si by flow calorimetry: Comparison with a hydrophobic SiO₂ molecular sieve // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 72. – P. 1558-1565.
- 301 Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений // М.: Мир, Пер. с англ., 1966. – С. 536.
- 302 Bai, G.R., Qi, M.W, Xie, L.M., Shi, T.S. The isotope study of the Si---H absorption peaks in the FZ---Si grown in hydrogen atmosphere // *Sol. Stat. Comm.* – 1985. – V. 56. - №3. – P. 277-281.
- 303 Borghei, A., Sassella, A., Pivac, B., Pavesi, L. Characterization of porous silicon inhomogeneties by high spatial resolution infrared spectroscopy // *Sol. St. Comm.* – 1993. – V. 87. - №1. – P. 1-4.
- 304 Литтл, Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул // М.: Мир, Пер. с англ., 1969. – С. 514.
- 305 Xie, Y.H., Wilson, W.L., Ross, F.M., Mucha, J.A., Fitzgerald, Macaulay, J.M., Harris, T.D. Luminescence and structural study of porous silicon films // *J. Appl. Phys.* – 1992. – V. 71. - №5. – P. 2403-2407.
- 306 Tsai, C., Li, K.H., Campbell, J.C., Hance, B.V., White, J.M. Laser-induced degradation of the photoluminescence intensity of porous silicon // *J. Electr. Mater.* – 1992. – V. 21. - №10. – P. 589-591.
- 307 Anderson, R.C., Muller, R.S., Tobias, C.W. Chemical surface modification of porous silicon // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – V. 140. - №5. – P. 1393-1396.

- 308 Bisi, O., Ossicini, S., Pavesi, L. Porous silicon: a quantum stronge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Report.* – 2000. – V. 38. – P. 1-126.
- 309 Salonen, J., Lehto, V-P., Laine, E. Thermal oxidation of free-standing porous silicon films // *Appl Phys. Lett.* – 1997. – V. 70. – P. 637.
- 310 Yon, J.J., Barla, K., Herino, R., Bomchil, G. The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates // *J. Appl. Phys.* – 1987. - V. 62. - №3. – P. 1042-1048.
- 311 Mawhinney, D.B., Glass, J.A., Yates, J.T. FTIR study of the oxidation of porous silicon // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. - V. 101. - №7. – P. 1202-1206.
- 312 Robinson, M.B., Dillon, A.C., Haynes, D.R., George, S.M. Effect of thermal annealing and surface coverage on porous silicon photoluminescence // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. - V. 61. - №12. – P. 1414-1416.
- 313 Ookubo, N., Ono, H., Ochiai, Y., Mochizuki, Y., Matsui, S. Effects of thermal annealing on porous silicon photoluminescence dynamics // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. - V. 61. - № 8. – P. 940-942.
- 314 Lehmann, V., Hofmann, F., Möller, F., Grüning, U. Resistivity of porous silicon: a surface effect // *Thin Solid Films.* – 1995. – V. 255. - №1. – P. 20-22.
- 315 Polisski, G., Kovalev, D., Dollinger, G.G., Sulima, T., Koch, F. Boron in mesoporous Si — Where have all the carriers gone? // *Physica B.* – 1999. - V. 273-274. – P. 951-954.
- 316 Timoshenko, V. Yu., Dittrich, Th., Koch, F. Infrared free carrier absorption in mesoporous silicon // *Phys. Stat. sol (b).* – 2000. - V. 222. – P. R1-R2.
- 317 Timoshenko, V.Yu., Dittrich, Th., Lysenko, V., Lisachenko, M. G., Koch, F. Free charge carriers in mesoporous silicon // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 085314-085321.
- 318 Киселев, В.Ф., Крылов, О.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках // М.: Наука, 1979. – С. 357.
- 319 Boarino, L., Baratto, C., Geobaldo, F., Amato, G., Comini, E., Rossi, A.M., Faglia, G., Lerondel, G., Sberveglieri, G. NO₂ monitoring at room temperature by a porous silicon gas sensor // *Mat. Sci. Engin. B.* – 2000. –V. 69-70. – P. 210-214.
- 320 Бонч-Бруевич, В.Л., Калашников, С.Г. Физика полупроводников // М.: Наука, 1990. – С. 688.

- 321 Шалимова, К.В. Физика полупроводников // М.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 392.
- 322 Борн, М., Вольф, Э. Основы оптики // М.: Наука, 1970. – С. 720.
- 323 Кашкаров, П.К., Константинова, Е.А., Тимошенко, В.Ю. Механизмы влияния адсорбции молекул на рекомбинационные процессы в пористом кремнии // ФТП. – 1996. – Вып. 30. – С. 1479-1489.
- 324 Hara, H., Nishi, Y. Free carrier absorption in p-type silicon // J. Phys. Soc. Jpn. – 1966. - V. 21. - P. 1222 -1222.
- 325 Spitzer, W., Fan, H.Y. Infrared Absorption in n-type silicon // Phys.Rev. – 1957. - V. 108. - №2. – P. 268-271.
- 326 Аверкиев, Н.С., Казакова, Л.П., Лебедев, Э.А., Смирнова, Н.Н. Дрейфовая подвижность носителей заряда в пористом кремнии // ФТП. – 2001. – Т. 35. - № 5. – С. 609-611.
- 327 Lebedev, E.A., Smorgonskaya, E.A., Polisski, G. Drift mobility of excess carriers in porous silicon // Phys. Rev. B. – 1998 . – V. 57. – P. 14607-14610.
- 328 Лебедев, Э.А., Дитрих, Т. Ток, ограниченный пространственным зарядом, в пористом кремнии и анатазе (TiO_2) // ФТП. – 2002. – Т. 36. – Вып. 10. – С. 1268-1271.