

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ
АМОРФНЫХ ПЛЕНОК α -Si:H

Введение

В современных условиях солнечные элементы (СЭ) являются долговечными, экологически чистыми и энергетически сбалансированными альтернативными источниками энергии.

В настоящее время 90 % выпускаемых фотопреобразователей (ФП) создаются на базе кремниевых структур и их модификаций, которые достаточно сложно описать классическими физико-математическими моделями.

В последнее время стремительно развивается и совершенствуется технология производства аморфных пленочных ФП на основе α -Si:H, CdTe и других соединений.

Обладая относительно низкими КПД (5 – 8 %), такие ФП выгодно отличаются от моно- и поликристаллических структур более простой рулонной технологией изготовления на основе применения автоматизированных технологических систем полунепрерывного действия.

В работе были исследованы характеристики аморфных пленок α -Si:H для создания ФП структур с применением ранее разработанных авторами аппроксимационных моделей [1].

Постановка задачи

Содержание водорода в аморфных пленках α -Si:H является доминирующим параметром, определяющим их микроструктурные, оптические и электронные свойства. Последние определяются глубокими локализованными состояниями, которые возникли из нейтральных оборванных связей. Связанный водород преобразует чистый α -Si:H в электронный качественный материал, устраняя оборванные связи. По этой причине в большинстве работ концентрацию водорода в пленках C_H принято считать структурным параметром пленок α -Si:H. На указанный параметр существенно влияют технологические факторы: температура подложки T_s при осаждении пленки, давление газовой смеси 25% SiH₄ + 75% Ar; скорости её прокачки через рабочий объем камеры.

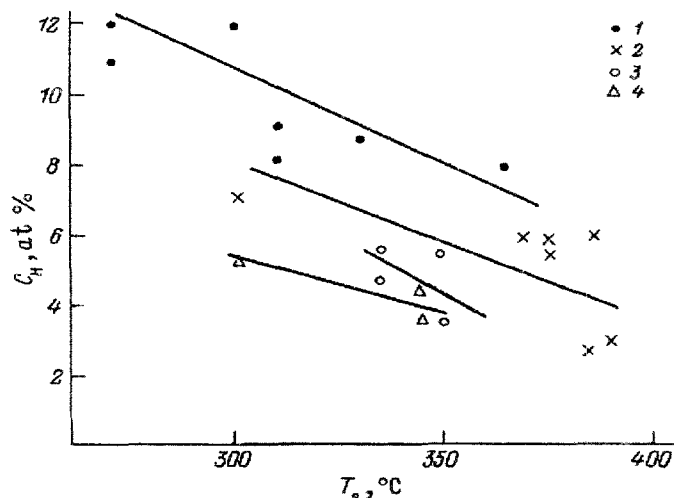


Рис. 1. Зависимости концентрации водорода от температуры осаждения пленки:

1 – $P = (7-8) \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.; 2 – $P = (2.5-3.5) \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.;
3 – $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 3$ s.c.c.m.; 4 – при введении сетки в камеру $P = 7 \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.

Согласно результатам исследований представленные на рис. 1 [1] зависимости процентного содержания водорода от температуры T_s осаждения пленки являются линейными и параметр C_H убывает с ростом T_s . При уменьшении давления газовой смеси и увеличении ее скорости прокатки концентрация водорода уменьшается. Таким образом, перечисленные технологические факторы действительно обеспечивают управление процентным содержанием водорода в процессе нанесения аморфных пленок α -Si:H.

Поэтому в дальнейшем основное внимание уделим исследованию структурных, оптических и электронных свойств аморфных пленок α -Si:H в зависимости от параметра C_H .

Исследование и электронных свойств аморфных пленок α -Si:H

Как известно, содержание водорода в пленках α -Si:H связано с формами его вхождения, видами связей с атомом Si и определяет микроструктуру, морфологию пленок. Влияние концентрации водорода (параметр C_H) на структурные свойства пленок сводится к тому, что при малых C_H (порядка 12 %) видимая микроструктура отсутствует, но при $C_H = 38$ % микроструктура проявляется как на поперечном сечении, так и на верхних поверхностях (наличие "бугристой" структуры). Пленки с высоким C_H имеют большую фракцию слабо связанного водорода, который скапливается в микропустотах.

Неоднородность структуры пленок проявляется в виде столбов, зерен и пузырьков, размеры которых растут с увеличением толщины пленки.

Установлено, что в α -Si:H, в зависимости от условий получения, содержатся две фазы, связанные с водородом: первая (обязательная) – случайным образом распределенные моногидриды Si-H, вторая – полигидриды типа $(Si-H_2)_n$, Si-H₃, Si-H₂ и кластеризованные Si-H-группы. Полигидридные конфигурации обнаруживаются в пленках с выраженной микроструктурой. Установлено, что полигидридные связи характерны для «соединительной» ткани между колоннами, материал же в пределах колонн имеет низкую плотность дефектов и водород в нем находится в виде моногидридных групп Si-H.

Для количественной характеристики морфологии и структуры аморфной пленки используется микроструктурный параметр R.

Были исследованы зависимости микроструктурного параметра R от концентрации водорода C_H при разных технологиях нанесения пленок α -Si:H. На рис. 2 приведены экспериментальные данные для метода тлеющего разряда с использованием силан-гелиевых смесей при температуре подложки $T_s=260^\circ\text{C}$ (кривая 1), осаждения пленок методом MASD (кривая 2), метода магнетронного распыления при $T_s=260^\circ\text{C}$ (кривая 3) [1]. Данные методы позволяют получить все слои в едином технологическом цикле.

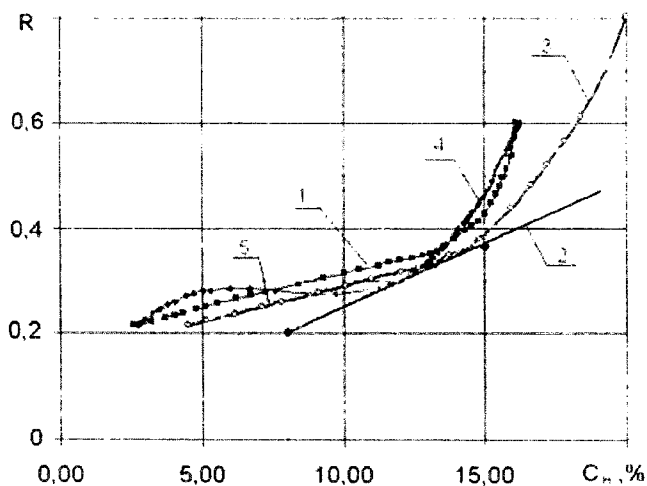


Рис. 2. Зависимости микроструктурного параметра R от концентрации водорода C_H при разных технологиях нанесения пленок α -Si:H

Соответственно, для этих технологий получены регрессионные уравнения:

(кривая 4)

$$R(C_H) = 3,373 \cdot 10^{-3} + 1,142 \cdot 10^{-1} \cdot C_H - 1,499 \cdot 10^{-2} \cdot C_H^2 + 6,277 \cdot 10^{-4} \cdot C_H^3 \quad (1)$$

(график 2)

$$R(C_H) = 1,483 \cdot 10^{-3} + 2,429 \cdot 10^{-2} \cdot C_H \quad (2)$$

(кривая 5)

$$R(C_H) = -2,948 \cdot 10^{-2} + 8,777 \cdot 10^{-2} \cdot C_H - 9,151 \cdot 10^{-3} \cdot C_H^2 + 3,459 \cdot 10^{-4} \cdot C_H^3 \quad (3)$$

Предложенные регрессионные уравнения позволяют выполнять прогнозные оценки значений микроструктурного параметра R для трех разных технологий

Из графиков следует, что на участке $C_H(5,0 - 15,0)$ зависимости $R(C_H)$ являются линейными, а при $C_H > 15,0$ (режим формирования качественных пленок) их поведение существенно различается для разных технологий.

Видно, что возрастание R происходит одновременно с возрастанием содержания водорода. Наиболее высокие величины R (до 0.8) наблюдаются для пленок α -Si:H, осажденных методом тлеющего разряда при $T_s=260$ °C и использовании силан-гелиевых смесей [2] и методом магнетронного распыления при $T_s=260$ °C и вариациях парциального давления водорода в его смеси с аргонном [3]. В противоположность сказанному, методом MASD можно получить пленки α -Si:H с низким содержанием водорода, имеющие высокие R и содержащие дигидридные комплексы как в форме SiH_2 , и в форме $(SiH_2)_n$ (рис. 2). Следовательно, можно говорить о своеобразии технологий процесса осаждения и структуры рассматриваемых пленок α -Si:H.

Были проведены исследования зависимости фототока пленок α -Si:H от толщины. Как известно, вероятность прохождения неравновесных носителей падает с увеличением толщины аморфного слоя, а время жизни свободных носителей в аморфном кремнии мало и на расстоянии, определяемом их временем жизни, большая часть носителей рекомбинирует или захватывается ловушками. Таким образом, темп рекомбинации для неравновесных носителей в аморфном кремнии намного выше темпа генерации. Концентрация неравновесных носителей фотопроводимости обусловлена коэффициентом поглощения света и экспоненциально падает с толщиной пленки, но общее число сгенерированных пар с увеличением толщины пленки увеличивается. В результате общий фототок структуры в значительной степени зависит от толщины пленки.

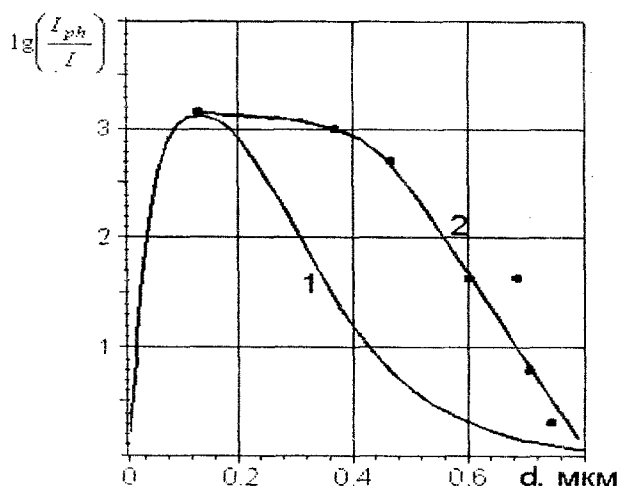


Рис. 3. Зависимости относительной величины фототока от толщины α -Si слоя в гетероструктуре при облучении светом с длиной волны 0,47 мкм; 1 — расчетная, 2 — экспериментальная [4]

Как показали численные расчеты и экспериментальные исследования (рис. 3), зависимость фототока в аморфных гидрогенизированных пленках от их толщины имеет неоднозначный характер.

Максимальное количество электронов фотопроводимости генерируется вблизи поверхности пленки, при этом длина их пролета для выхода из пленки увеличивается с ростом ее толщины. Для пленок толщиной более 0.3 мкм время пролета электронов фотопроводимости оказывается больше, чем их время жизни и часть электронов рекомбинирует, снижая общий фототок. Таким образом, имеется оптимальное значение толщины пленки α -Si:H, при котором фототок I_{ph} максимален, что наглядно иллюстрируется на рис. 3, где видно, что оптимальная толщина пленки составляет 0.2-0.4 мкм.

Аналогичные результаты по оптимизации толщины пленки CdS получены при исследовании пленочных солнечных элементов на основе CdS/CdTe в работе [5]. Следовательно, целесообразно проведение оптимизации технологических параметров по толщине аморфных пленок α -Si:H.

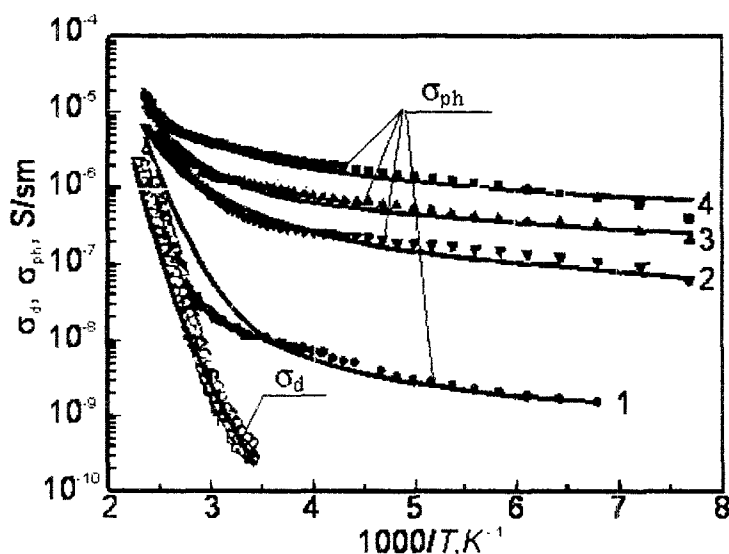


Рис. 4. Влияние технологических факторов на темновую и фотопроводимость аморфных гетероструктур α -Si:H/Si(c)

Были выполнены исследования температурных зависимостей темновой σ_d и фотопроводимости σ_{ph} пленок α -Si:H, полученных в результате разложения моносила в высокочастотном тлеющем разряде. На рис. 4 представлены соответствующие графики, из которых следует, что проводимость имеет активационный характер. Толщина пленок (в скобках указаны номера образцов) составляла 0.6 мкм (4), 0.8 мкм (3), 0.9 мкм (2), 1 мкм (1). В качестве подложки при нанесении пленок использовалось кварцевое стекло. Пленки освещались монохроматическим светом с энергией кванта 1.85 эВ (0.67 мкм) и интенсивностью $10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для анализа температурных зависимостей σ_d и σ_{ph} будем использовать упрощенную модель [7] плотности состояний в щели подвижности, состоящей из четырех дискретных уровней (рис. 5). Уровни E_{tp} и E_{tm} с плотностью состояний N_{tp} и N_{tm} — эффективные уровни хвоста валентной зоны и зоны проводимости соответственно. Уровни E_D и $E_D + U$ — энергетические уровни состояний оборванных связей. Такое упрощенное представление плотности состояний в щели подвижности, как показано в работе [7], не приводит к качественным изменениям результатов численного расчета.

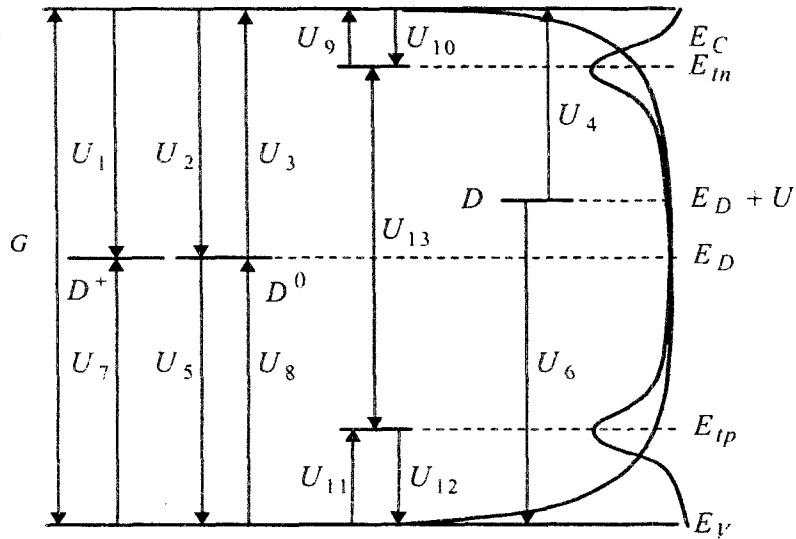


Рис. 5. Схематическое представление электронных переходов для упрощенной модели плотности состояний и вид плотности состояний в щели подвижности

На рис. 5 показаны вероятные переходы, которые учитывались при проведении исследований. Как и в модели [6, 7], в данной работе рассмотрены два возможных канала рекомбинации: прямой захват свободных электронов и дырок на D -центры (потоки U_1 , U_2 , U_5 и U_6) и туннельная рекомбинация между электронами, захваченными на состояния хвоста зоны проводимости, и дырками, захваченными на состояния хвоста валентной зоны U_{13} .

Увеличение плотности электронов в зоне проводимости обусловлено оптической генерацией G и переходами U_3 , U_4 , U_9 . Уменьшение плотности обусловлено переходами U_1 , U_2 и U_{10} .

В стационарном состоянии переходы уравновешены и суммарный поток равен нулю.

За счет оптической генерации G увеличиваются потоки U_4 , U_7 , U_8 , U_{10} , U_{12} , U_{13} . Но в соответствии с условием электронейтральности остальные потоки также изменяются. Уровни E_m и E_{tp} аналогичны ловушкам. Через них осуществляется прыжковая проводимость характерная для аморфных полупроводников.

Зависимость проводимости от температуры обусловлена, с одной стороны, естественным увеличением вероятности рассеяния свободных носителей на акустических и оптических фононах, что должно приводить к уменьшению проводимости с ростом температуры, а с другой – к увеличению времени жизни за счет уменьшения вероятности захвата горячих носителей ловушками и увеличения теплового выброса электронов из D^0 - и D^- -состояний и дырок из D^0 - и D^+ -состояний, что приводит к увеличению проводимости с повышением температуры. Слабая зависимость фотопроводимости от температуры в области низких температур объясняется тем, что температура аморфного кремния недостаточна для обеспечения теплового выброса электронов из ловушек и потоки U_3 , U_8 и U_7 (рис.5) практически отсутствуют.

Температурные зависимости σ_d , σ_{ph} зависят от механизма переноса носителей заряда. При низких температурах $T = (80 - 100)$ К имеет место прыжковый механизм проводимости, которая осуществляется за счет перескоков электронов на состояния хвоста зоны проводимости (поток U_{10}) и дырок на состояния хвоста валентной зоны (поток U_{12}).

Для средних температур $T = (250 - 300)$ К основной канал рекомбинации связан с прямым захватом свободных носителей через D-центры, обусловленные оборванными связями (потoki U_1, U_2 и U_5, U_6).

Из формулы для σ_{ph} , предложенной в работе для пленок α -Si:H p-типа, следует, что с ростом температуры фотопроводимость увеличивается по закону $\sigma_{ph} \sim \exp[(E_v - E_{tp})/2kT]$, где E_v – энергетическое положение потолка валентной зоны.

Физически это означает, что рост температуры увеличивает вероятность термического выброса дырок из ловушек в валентную зону, что вызывает увеличение потока дырок, которые захватываются на D^0 -центры. Это приводит к их перезарядке по схеме $D^0 + h \rightarrow D^+$. В результате увеличивается время жизни дырок и соответственно σ_{ph} .

На высоких температурах $T = (520 - 570)$ К наблюдается превышение темновой проводимости над фотопроводимостью ($\sigma_d > \sigma_{ph}$), влияние ловушек незначительно.

Достоверность полученных авторами результатов наглядно демонстрируется на рис. 6, где для сравнения приведены аналогичные температурные зависимости σ_{ph} из работы [7].

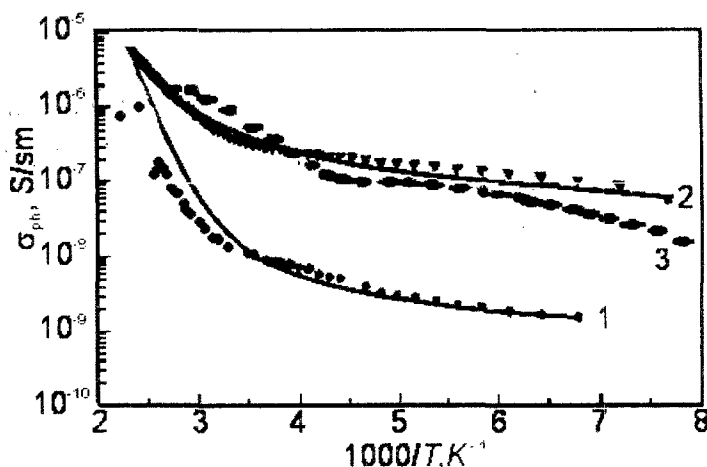


Рис. 6. Температурные зависимости фотопроводимости аморфных гетероструктур α -Si:H/Si (1 – нулевая концентрация водорода $C_H=0$; 2 – концентрация водорода $C_H=30\%$; 3 – зависимость σ_{ph} от температуры, полученная в работе [7])

Активационный характер зависимостей фотопроводимости от температуры указывает на возможность использования данных пленок в преобразователях солнечной энергии в электрическую. Результаты данных исследований также подтверждают, что значение фотопроводимости тонкой пленки аморфного кремния зависит от ее толщины.

Проведено исследование влияния различной концентрации водорода в аргоново-водородной плазме на электрические и оптические свойства пленок аморфного гидрированного кремния, полученных магнетронным методом. Значения запрещенной зоны E_g энергии активации E_a изменялись от 1,69 до 1,75 эВ и от 0,15 до 0,25 эВ соответственно.

Как известно, наличие водорода в аморфном кремнии снижает количество оборванных связей, увеличивая время жизни неравновесных носителей. Это выражается в уменьшении потоков U_1, U_2 (рис.5) за счет снижения количества D-центров при неизменных потоках U_3 и U_{10} . Потоки, U_4 меняются слабо, так как больше определяются уровнем заполнения ловушек и коэффициентом теплового выброса. Таким образом, можно сделать вывод о том, что с увеличением степени гидрирования аморфных пленок, их проводимость должна возрастать.

В общем случае проводимость аморфного кремния определяется вероятностью возникновения цепочек таких локальных состояний, энергетические уровни которых достаточны

близки и пространственное расстояние оказывается малым для того, чтобы электроны или дырки могли переходить из одного локального состояния в другое, и при этом происходил перенос заряда через всю структуру.

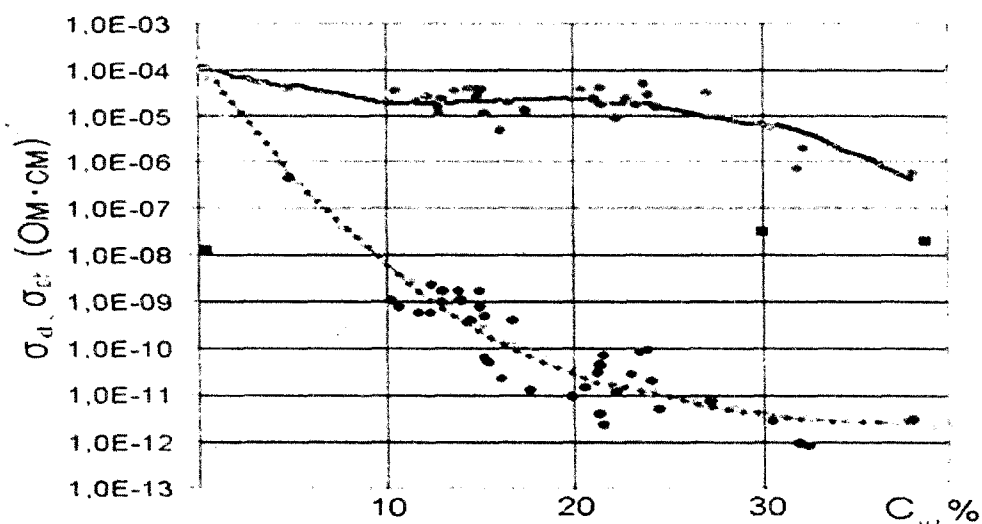


Рис. 7. Зависимость темновой и фотопроводимости пленок α -Si:H от концентрации водорода C_H [9]

Показано, что пленки могут быть разделены на три категории. Пленки первой категории содержат $< 10 \text{ ат. \%}$ водорода, и их темновые проводимости σ_d резко уменьшаются при увеличении содержания водорода из-за обрыва провисших связей в запрещенной зоне. Вторая категория содержит пленки приборного качества, у которых C_H находится в интервале от 10 до 28 ат. % с фотопроводимостью в пределах от 8×10^{-6} до $3.5 \times 10^{-5} (\text{Ом см})^{-1}$.

Третья категория содержит пленки, которые были получены при более низких температурах подложки ($T_s < 200^\circ \text{C}$). Фотопроводимость этих пленок на порядок ниже чем у пленок, содержащих 10 – 28 ат. % водорода. Это происходит главным образом из-за более высокой плотности состояний, которая уменьшает время жизни носителей, а также из-за более широкой запрещенной зоны, уменьшающей поглощение светового потока. Наблюдалось уменьшение на восемь порядков величины темновой проводимости по мере увеличения содержания водорода от 0 до $\sim 40 \text{ ат. \%}$.

Отношение SiH/SiH_2 , измеренное ИК методом, уменьшается по мере увеличения содержания водорода, в результате растет плотность состояний в щели подвижности, уменьшается τ и соответственно σ_d . Рост σ_{ph} до оптимального значения при облучении связан со снижением числа оборванных связей и соответственно концентрации D-центров, при этом растет время жизни τ . Далее проявляется уменьшение отношения SiH/SiH_2 .

Для аналитического представления зависимостей $\sigma_d = f(C_H)$ и $\sigma_{ph} = f(C_H)$ по экспериментальным данным, полученным в работе [9] и представленным на рис. 7 кружочками, получены уравнения регрессии 2-го, 3-го и 4-го порядков:

$$\sigma_d = \exp(-9,946) - 1,043 \cdot C_H + 1,625 \cdot 10^{-2} \cdot C_H^2$$

$$\sigma_d = \exp(8,971) - 1,307 \cdot C_H + 3,323 \cdot 10^{-2} \cdot C_H^2 - 2,968 \cdot 10^{-4} \cdot C_H^3$$

$$\sigma_{ph} = \exp(-8,355) - 6,759 \cdot 10^{-1} \cdot C_H + 5,966 \cdot 10^{-2} \cdot C_H^2 - 1,992 \cdot 10^{-3} \cdot C_H^3 + 2,035 \cdot 10^{-5} \cdot C_H^4$$

Авторами было исследовано влияние концентрации водорода в пленках α -Si:H на спектры поглощения $\alpha(E)$. Показано, что в результате гидрирования происходит удаление части локализованных состояний на хвостах валентной зоны, уменьшение максимума коэффициента поглощения α , что приводит к возрастанию оптической ширины запрещенной зоны E_g за счет смещения вниз потолка валентной зоны E_v . В результате спектры поглощения смещаются в сторону больших энергий фотонов (рис. 8).

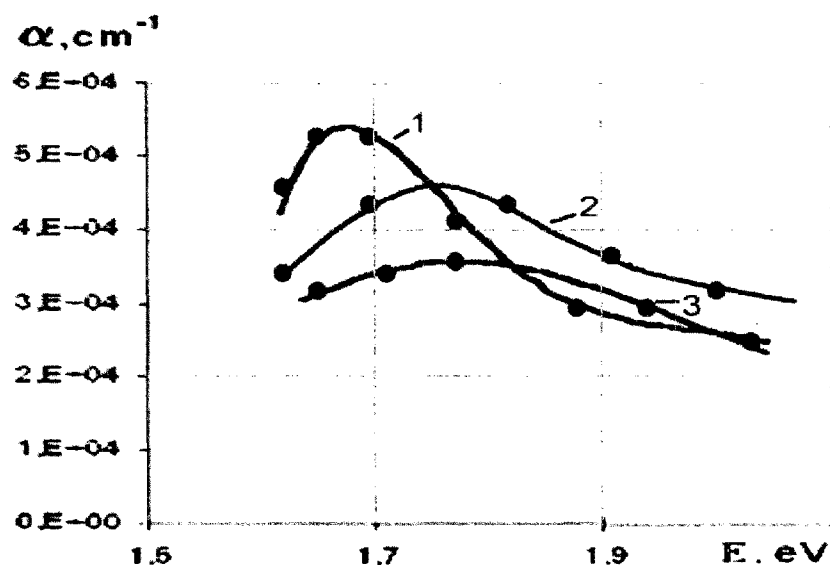


Рис. 8. Спектр поглощения кремниевых пленок на ситалловых подложках: в чистой аргонной среде (кривая 1), аргонно-водородной среде при концентрации водорода 30% (кривая 2), аргонно-водородной среде при концентрации водорода 40% (кривая 3)

Таким образом, поглощательная способность пленки уменьшилась и, следовательно, уменьшился коэффициент поглощения (рис. 8). Размытие спектра и его смещение в коротковолновую часть на 1,6 – 1,9 эВ связано с появлением дополнительных колебательных центров Si-H и H-Si-H в аморфной гидрированной структуре.

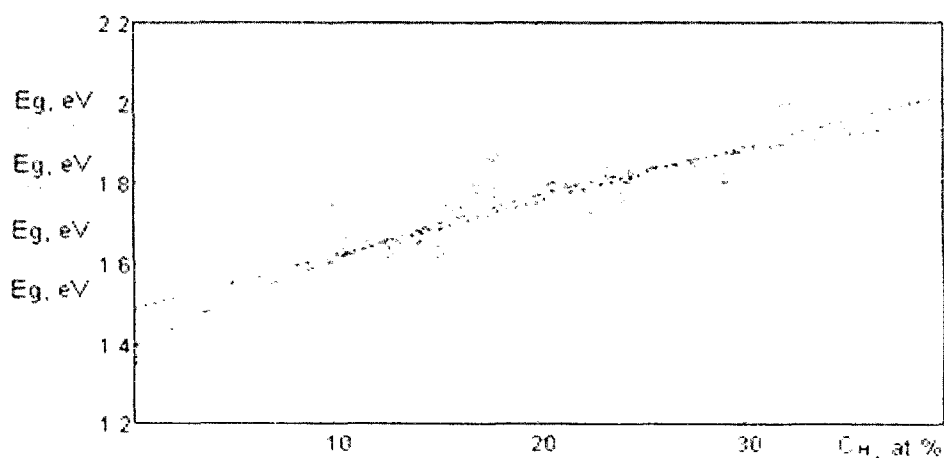


Рис. 9. Зависимость ширины запрещенной зоны пленок α -Si:H, осажденных реактивным магнетронным распылением, от концентрации водорода в пленке [9]

С учетом экспериментальных данных, полученных в работе [9] и представленных на рис. 9 кружочками, были построены аналитические зависимости ширины запрещенной зоны E_g

от концентрации водорода C_H первой, второй и третьей степени. Следует отметить, что аналогичное уравнение первой степени было получено в работе [9] методом наименьших квадратов. Анализ уравнений первой степени показывает, что коэффициенты a_0 и a_1 практически мало отличаются:

$$E_g = 1,481 + 1,357 \cdot 10^{-2} \cdot C_H$$

$$E_g = 1,5 + [C_H \times (0,0125 \pm 0,003)] \text{ из работы [9]}$$

$$E_g = 1,391 + 2,392 \cdot 10^{-2} \cdot C_H - 2,519 \cdot 10^{-4} \cdot C_H^2$$

$$E_g = 1,376 + 2,752 \cdot 10^{-2} \cdot C_H - 4,727 \cdot 10^{-4} \cdot C_H^2 + 3,721 \cdot 10^{-6} \cdot C_H^3$$

Результаты моделирования $E_g = f(C_H)$ с помощью уравнений второй и третьей степени практически совпадают и представлены на рис. 9 пунктирной и штрихпунктирной линиями.

Заключение

Полученные линейные зависимости концентрации водорода C_H от температуры осаждения пленки, давления газовой смеси и скорости ее прокачки через рабочий объем камеры обеспечивают управляемость параметром C_H .

Показано, что имеется оптимальная толщина пленок α -Si:H с точки зрения фототока и фотопроводимости. Полученные результаты исследований температурных исследований темновой и фотопроводимости хорошо коррелируют с аналогичными исследованиями выполненными Кузнецовым С.В. (МГУ им. В. Ломоносова, г. Москва).

Предложенные регрессионные модели зависимостей темновой и фотопроводимости, а также ширины запрещенной зоны от концентрации водорода позволяют выполнять предварительные прогнозные оценки этих параметров.

Список литературы: 1. Голикова О.А., Кузнецов А.Н., Кудоярова В.Х., Казанин М.М. Особенности структуры пленок аморфного гидрированного кремния, осажденных методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле // ФТП. – 1997. – Т. 31, № 7. – С.816-819. 2. P. Morin. Roca i Cabarrocas. MRS Proc., 336, 281 (1994). 3. N. Beldi. J. Non-Cryst. Sol., 164-166, 309 (1993). 4. Bykov M.A., Mazinov A.S. Optical spectral characteristics of thin-film constructions on the basis of hydrogenated amorphous silicon // Proceedings of SPIE. – 2005. -Vol. 6023. – P 60230Q1-60230Q9. 5. Хрипунов Г.С.. Пленочные солнечные элементы NaCl/ITO/CdS/CdTe/Cu/Au. – Физика и химия твердого тела, т.6, №1(2005)с.149-152. 6. Кузнецов С.В., Теруков Е.И. Влияние хвостов зон α -Si:H на заполнение оборванных связей и величину фотопроводимости // ФТП. – 2001. – Т.35, вып. 6. – С.684-686. 7. Кузнецов С.В.. Эффект Стеблера – Вронского и температурные зависимости фотопроводимости α -Si:H р-типа // ФТП. – 2000. – Т. 34, вып. 6. – С.748-752. 8. Быков М.А., Слипченко Н.И., Зуев С.А. Модель токопереноса в гетероструктуре аморфный-монокристаллический кремний // Сб. науч. трудов 3-й Международ. науч. конф. «Электронная компонентная база микро-, опто и наноэлектроники» – Харьков – Кацивели – 2010г. – С. 245-247. 9. M. Pinarbasi, N. Maley, M.J. Kushner, A. Myers, J.R. Abelson, J.A. Thornton. Effect of hydrogen on the microstructural, optical, and electronic properties of α -Si:H thin films deposited by direct current magnetron reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 7, № 3, May/June 1989. 10. G. Budaguan, A.A. Aivazov, A.A. Sherchenkov, A.V. Buriukov, V.D. Chernomordic, J.W. Metesellar. The properties of α -Si:H/c-Si heterostructures prepared by 55 kHz PECVD for solar cell application // Materials Research Society Symp. Proc. Vol. 485, 1998, p. 303-308.