

## МОДЕЛЮВАННЯ МЕХАНІЗМУ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ

*У цій роботі запропоновано модель електропровідності нанокристалічного кремнію залежно від його структури. Встановлено, що за низького ступеня кристалічності матеріалу механізм провідності має тунельно-стрибковий характер. При досягненні ступеня кристалічності плівки ~50 % носії заряду рухаються тунельним механізмом. Дана модель встановлює зв'язок між структурними й електричними властивостями нанокремнію.*

**Ключові слова:** нанокристалічний кремній, ступінь кристалічності, електропровідність, тунельно-стрибковий механізм.

### Вступ

Нанокристалічний кремній інтенсивно вивчається як потенційний кандидат заміни аморфного кремнію в оптоелектронних приладах. Тонкоплівкові фотоприймачі та фотоелектричні перетворювачі на основі плівок  $\alpha$ -Si демонструють досить високу ефективність перетворення оптичного сигналу, що дає змогу їм конкурувати з аналогами в об'ємному виконанні. Однак аморфному матеріалу властивий суттєвий недолік – нестабільність робочих характеристик у часі, що стримує масове виробництво приладів на його основі. Тому інтенсивно вивчають структурні різновиди аморфного кремнію, однією з яких є нанокристалічна фаза.

Нанокристалічний кремній – це гетерофазний матеріал, що являє аморфну матрицю, в якій містяться кристаліти розміром 1–100 нм. Наявність наноутворень в аморфному матеріалі суттєво змінює його зонну будову, електричні й оптичні властивості, а також стабільність. Більшість робіт з цього питання присвячено моделюванню зонної будови матеріалу та дослідженню його оптичних властивостей. Механізми переносу носіїв у нанокремнії вивчено значно менше.

До головних особливостей електропровідності нанокристалічного кремнію належать: значний розкид величини й енергії активації питомої електропровідності плівок за кімнатної температури, зростання електропровідності та зменшення енергії активації з ростом ступеня кристалічності матеріалу, активаційний характер температурної залежності провідності, поява в деяких випадках двох ділянок із різними енергіями активації на даних залежностях.

Для опису вказаних особливостей нанокремнію запропоновано ряд моделей. Спочатку для

даного матеріалу застосовувались моделі, які використовувались для гомогенних систем, з огляду на те, що частину матеріалу складає аморфна матриця (зонний механізм провідності, механізм Мотта [1, 2]), або моделі, запропоновані для гетерогенних систем, зважаючи на зернисту структуру плівки (модель GBT [3]). Ці моделі дали змогу пояснити активаційну природу провідності, однак не пояснили жодну з інших особливостей даного матеріалу.

Спробу пояснити зміну електропровідності зі зміною ступеня кристалічності було зроблено з позицій теорії протікання [4]. Згідно з цією моделлю, під час досягнення ступеня кристалічності плівки певного критичного значення (поріг протікання) в аморфній матриці з кристалічних областей утворюються перколяційні доріжки, рух носіїв заряду по яких значно збільшує величину струму. Однак ця модель лише якісно описує залежність протікання струму через плівку від її структури.

Спробу кількісно описати електропровідність нанокристалічного кремнію зроблено в праці [5], в якій запропоновано так звану модель гетероквантових точок (ГКТ). Відповідно до цієї моделі, через відмінність у ширині забороненої зони на межі поділу кристаліт–матриця утворюються гетеропереходи, внаслідок чого кристаліти виконують роль квантових ям. Перенесення електронів такою структурою здійснюється термоактивованим тунелюванням – носії заряду спершу термічно активуються до квантових ям гетеропереходів, а далі тунелюють від одного кристаліту до іншого крізь бар'єр (аморфну матрицю). Ця модель уможливує пояснення появи двох ділянок на температурних залежностях опору, однак не дає змоги відповісти на запитання про розкид величини питомої провідності за кімнатної температури. Крім того, слід зауважи-

ти, що модель адекватно описуватиме випадок високого ступеня кристалічності, коли відстані між кристалітами достатньо малі для того, щоб відбувалося тунелювання, і не дає відповіді на питання про механізм перенесення носіїв при нижчому ступені кристалічності. І, нарешті, модель ГКТ досить спрощений варіант опису даного матеріалу, оскільки в ній не враховано, що між кристалітом та аморфною матрицею існує перехідний шар, який містить велику кількість структурних дефектів та домішок і виконує роль діелектрика, через що висота потенціальної стінки квантової ями значно підвищується.

Неспроможність наведених вище моделей пояснити повною мірою механізм протікання струму у нанокремнії, очевидно, пов'язана з відсутністю чіткого зв'язку механізму електропровідності зі ступенем кристалічності плівки. Тому мета цієї роботи – побудова моделі електропровідності нанокристалічного кремнію на основі його структурних особливостей.

### Теоретичний аналіз механізмів електропровідності нанокремнію

Механізми електропровідності нанокремнію, очевидно, тісно пов'язані з особливостями його структури та енергетичної будови. На відміну від моделі ГКТ, в якій розглядалась ідеалізована межа поділу кристалічний кремній – аморфний кремній без врахування наявних тут структурних дефектів, нами було запропоновано врахувати на межі поділу наявність тунельно-тонкого діелектрика [6]. Дійсно, поверхня нанокристаліту містить велику кількість обірваних зв'язків – наслідок переходу від кристалічної до аморфної фази. Насичення цих зв'язків здійснюється наявними неконтрольованими або спеціально введеними домішками. В результаті між кристалітом та матрицею виникає тонкий перехідний шар [7]. Природа цього шару визначається методом отримання нанокремнію: хімічні методи нанесення плівки (PECVD) забезпечують, як правило, насичення перехідного шару воднем [8] в той час, як фізичні методи осадження (метод магнетронного розпилення, імпульсного лазерного осадження) – киснем [9, 10]. У будь-якому разі загальновідомо, що перехідний шар є широконзонним матеріалом [7]. Крім того, досить часто навіть у плівок, нанесених PECVD, спостерігається наявність кисню на межі поділу кристаліт – аморфна матриця, внаслідок окислення на повітрі границь зерен [11, 12]. Тому для моделювання було обрано саме  $\text{SiO}_2$  як найбільш вірогідний матеріал перехідного шару. Величина перехідної області на межі поділу нанокристаліт – аморфна матриця дорівнює кільком міжатомним відстаням (від 1 до 3) [13], тобто 0,2–0,7 нм, вра-

ховуючи, що міжатомна відстань у кремнії дорівнює 0,235 нм. Таким чином, ширина бар'єру на межі поділу кристаліт–матриця не перевищуватиме 1 нм.

Схематичне зображення раніше запропонованої зонної моделі нанокремнію представлено на рис. 1 [6].

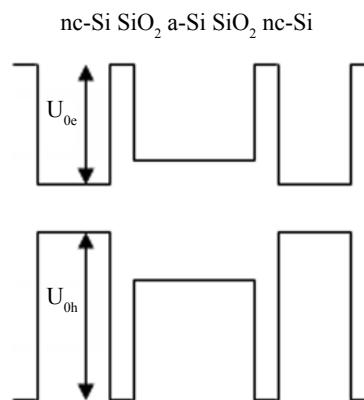


Рис. 1. Схематичне зображення енергетичної діаграми нанокристалічного кремнію

Під час її побудови ширина забороненої зони перехідного шару покладалась рівною 9 еВ, аморфної матриці – 1,7 еВ, як для гідрованого аморфного кремнію, величина енергетичної щільності якого коливається в межах 1,6–1,8 еВ за різних технологічних умов [14]. Ширина забороненої зони нанокристалітів розраховувалась залежно від їх розміру і становила 2,83–1,26 еВ для кристалітів розміром 1–4 нм відповідно. При цьому було встановлено, що модель має вигляд, який приведено на рис. 1, для будь-якого розміру кристалітів, окрім матеріалу, що містить найдрібніші з них (менше 2 нм) [6]. Лише для такого випадку ширина забороненої зони нанокристалітів перевищуватиме цю величину для аморфної матриці. Матеріал, що містить таку дрібнокристалічну фазу, знаходиться якраз на межі зародження нанокристалічної фази. Як правило, отримані кремнієві плівки містять кристаліти від кількох одиниць до десятків нм, а тому для нанокристалічного кремнію, наведене вище зображення енергетичної діаграми вірогідне.

Із енергетичної діаграми (рис. 1) видно, що під час руху носії заряду долатимуть не одинарний бар'єр, сформований аморфною матрицею, як це розглядалось у моделі ГКТ. На шляху руху носіїв заряду від кристаліту до кристаліту перебувають два шари тунельно-тонкого діелектрику та прошарок аморфної матриці.

Розглядаючи рух носіїв заряду у нанокристалічному матеріалі, слід визначити три його складові: рух у нанокристалічній фазі, рух, пов'язаний з подоланням бар'єрів, рух в аморфній матриці.

Оскільки розміри кристалітів перебувають у нанометровому діапазоні, а тому менші від довжини вільного пробігу, то рух у нанокристалічній фазі буде балістичним – носії заряду без зіткнень пролітають ці ділянки матеріалу. Таким чином, даною складовою струму можна знехтувати. Співвідношення між двома іншими складовими струму визнається ступенем кристалічності матеріалу. Очевидно, що домінуюча складова струму визначатиме його величину та форму ВАХ-плівки.

Розглянемо можливі механізми подолання бар'єру на межі поділу нанокристаліт – аморфна матриця. Оскільки на поверхні кристаліту утворюється тунельно-тонкий діелектрик, то, очевидно, одним із можливих механізмів бар'єрного руху є тунелювання носіїв заряду із кристаліту в аморфну матрицю за низького ступеня кристалічності і тунелювання між кристалітами за високої  $X_c$ . Іншим можливим механізмом подолання бар'єру є термоелектронна емісія, тобто проходження частинки понад бар'єром в інший кристаліт за високої  $X_c$  або в аморфну матрицю в іншому випадку.

Для порівняння двох струмів було здійснено розрахунки в умовах кімнатної температури за формулами [15]:

$$J_e = A^* \cdot T^2 \cdot f_{se} \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_c}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{act}}{kT}\right), \quad (1)$$

$$J_t = A^* \cdot T^2 \cdot t \cdot \left[ \exp\left(\frac{V}{2kT}\right) - \exp\left(\frac{-V}{2kT}\right) \right] \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E_{act}}{kT}\right), \quad (2)$$

де  $J_e, J_t$  – густина емісійного та тунельного струму;  $A^*$  – стала Річардсона–Фермі,  $260 \text{ А/см}^2\text{К}^2$ ;  $T$  – температура;  $f_{se}$  – коефіцієнт, пов'язаний з обмеженням густини струму через електрон-фононне розсіяння та квантове відбивання на межі поділу,  $0,1$ ;  $\Delta E_c$  – величина розриву зони провідності на межі поділу кристаліт – матриця (висота потенціального бар'єру),  $3,15 \text{ eV}$ ;  $k$  – стала Больцмана;  $\Delta E_{act}$  – енергія активації провідності;  $V$  – прикладена напруга;  $t$  – коефіцієнт проходження крізь бар'єр, який визначається:

$$t = \frac{16 \cdot k \cdot T}{\Delta E_c} \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot D_{am}}{\hbar} \cdot [2 \cdot m^* \cdot \Delta E_c]^{1/2}\right), \quad (3)$$

де  $D_{am}$  – відстань між кристалітами.

Емісійна складова струму має мале значення (порядку  $10^{-59} \text{ А/см}^2$ ), яким можна знехтувати, і набагато менша, аніж тунельна складова при відстані між кристалітами до  $10 \text{ нм}$  (табл. 1). Отже, струм емісії для даної системи можна не брати до уваги. Результати розрахунку дають змогу впевнитись, що тунельний струм матиме досить

велике значення лише для товщини бар'єру в декілька нм. Якщо між кристалітами більші відстані, то тунельний струм має досить низьке значення.

В аморфній матриці за кімнатної температури можливими є лише два механізми провідності – стрибковий і зонний. Проте найнижчі енергетичні рівні в кристалітах розташовані напроти забороненої зони аморфного кремнію (рис. 1). Тож, єдино можливим шляхом перенесення заряду є стрибки по хвостам дозволених зон.

Таблиця 1. Розрахунок тунельного струму за кімнатної температури в залежності від міжкристалітної відстані

$D_{am}$ , нм	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5	10
$J_e$ , А/см <sup>2</sup>	$10^3$	$10^1$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$	$10^{-13}$	$10^{-15}$	$10^{-35}$

Таким чином, струм у нанокристалічному матеріалі матиме тунельно-стрибковий характер: носії заряду спочатку тунелюватимуть із кристалітів до аморфної матриці, а далі рухатимуться в ній по локалізованих станах хвостів зон (рис. 2).

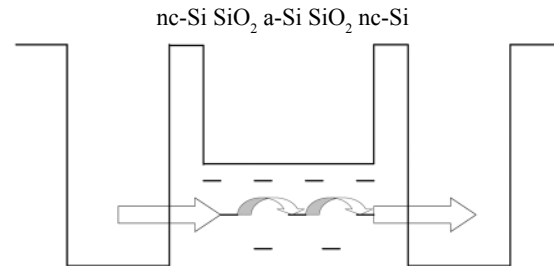


Рис. 2. Схематичне зображення тунельно-стрибкового механізму електропровідності в нанокристалічному кремнії

Як і в моделях GBT та ГКТ, носіями заряду в даному випадку є термоактивовані електрони в нанокристалітах, концентрація яких визначається виразом [5]:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{act}}{kT}\right), \quad (4)$$

Рухливість носіїв заряду під час тунелювання є складною функцією флуктуації заряду та температури, однак у класичному наближенні вона є термоактивованою величиною [5]. У загальному вигляді  $\mu_{tun}$  можна записати так:

$$\mu_{tun} = \mu_{0tun} \exp\left(-\frac{W_{tun}}{kT}\right), \quad (5)$$

де  $\mu_{0tun}$  – передекспоненціальний множник,  $W_{tun}$  – енергія активації тунелювання, пов'язана з енергією зарядження кристаліту.

У стрибковому механізмі рухливість носіїв також є термоактивованою величиною [16]:

$$\mu_{hop} = \mu_{0hop} \exp\left(-\frac{W_{hop}}{kT}\right), \quad (6)$$

де  $\mu_{0hop}$  – передекспоненціальний множник,  $W_{hop}$  – енергія активації стрибку.

Враховуючи рівності (5) і (6), вираз для тунельно-стрибкової рухливості має вигляд:

$$\begin{aligned} \mu_{tun-hop} &= \mu_{tun} \cdot \mu_{hop} = \\ &= \mu_{0tun} \cdot \mu_{0hop} \cdot \exp\left(-\frac{W_{tun} + W_{hop}}{kT}\right) = \\ &= \mu_{0tun-hop} \exp\left(-\frac{W_{tun-hop}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (7)$$

де  $\mu_{0tun-hop}$  – передекспоненціальний множник,  $W_{tun-hop}$  – енергія активації тунельно-стрибкової рухливості.

Використовуючи відомий вираз для питомої провідності електронного напівпровідника  $\sigma = q \cdot n \cdot \mu$ , а також формули (4) і (7), знайдемо загальний вираз для тунельно-стрибкової провідності:

$$\begin{aligned} \sigma_{tun-hop} &= \\ &= q \cdot n_0 \cdot \mu_{0tun} \cdot \mu_{0hop} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{act} + W_{tun} + W_{hop}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (8)$$

або

$$\begin{aligned} \sigma_{tun-hop} &= q \cdot n_0 \cdot \mu_{0tun-hop} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{act} + W_{tun-hop}}{kT}\right) = \\ &= \sigma_{0tun-hop} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{tun-hop}}{kT}\right), \end{aligned} \quad (9)$$

де  $\sigma_{0tun-hop}$  – передекспоненціальний множник,  $\Delta E_{tun-hop}$  – енергія активації тунельно-стрибкової провідності.

Якщо отриманий у цьому дослідженні вираз (8) порівняти з виразом для тунельного струму, отриманого у роботі [5] для моделі ГКТ:

$$\sigma_{tun} = q \cdot n_0 \cdot \mu_{0tun} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{act} + W_{tun}}{kT}\right), \quad (10)$$

то можна бачити, що запропонована модель електропровідності нанокремнію на відміну від ГКТ пояснює, чому нанокремнієві плівки мають

великий розкид у значеннях провідності та енергії активації за кімнатної температури. А саме: у кремнієвих плівках високої ступені кристалічності носії заряду тунелюють від кристаліту до кристаліту і їхня питома провідність описана формулою (10), а в зразках низької кристалічності носії заряду рухаються за тунельно-стрибковим механізмом, що виражено у формулі (9). Порівняння обох струмів засвідчує, що для зразків низької кристалічності множник  $\mu_{0hop}$  зменшує величину провідності, а доданок  $W_{hop}$  у показнику ступеня експоненти збільшує величину енергії активації. Отже, різке зростання питомої провідності наноплівки під час зростання його ступеня кристалічності пов'язане зі зміною механізму електропровідності з тунельно-стрибкового на тунельний.

Для визначення кількісного критерію розмежування двох механізмів провідності слід звернутись до простих геометричних обчислень, в яких кремнієва плівка моделюється прямокутним паралелепіпедом, а нанокристаліти – кульками відповідного розміру. За умови рівномірного розташування заданої кількості кульок по об'єму плівки визначається відстань між ними. В результаті було встановлено, що не залежно від товщини плівки та розміру кристалітів відстань між ними дорівнює нулю при перевищенні ступеня кристалічності ~50 %, що узгоджується з результатами праці [4]. За цієї умови єдиним механізмом електропровідності є тунелювання. У випадку низьокристалічної структури плівки перенесення носіїв заряду здійснюється за тунельно-стрибковим механізмом.

## Висновки

Запропонована модель електропровідності нанокремнію на відміну від моделі ГКТ пояснює великий розкид у значеннях провідності та енергії активації за кімнатної температури, пов'язуючи його з різним ступенем кристалічності матеріалу, яка, своєю чергою, визначає механізм протікання струму. Було показано, що за низького ступеня кристалічності має місце тунельно-стрибковий механізм провідності, який змінюється на тунельний під час перевищення ступеня кристалічності плівки ~50 %. Отримані результати моделювання встановлюють зв'язок структурних та електричних властивостей матеріалу і можуть бути використані для керування синтезом нанокремнію з заданими електричними властивостями.

1. Saha S. C. Development of highly conductive n-type  $\mu$ -Si:H films at low power for device application / S. C. Saha, S. Ray // Journal of Applied Physics. – 1995. – Vol. 78, № 9. – P. 5713–5720.
2. Concari S. B. Hopping mechanism of electric transport in intrinsic and p-doped nanocrystalline silicon thin films / S. B. Concari, R. H. Buitrago // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 331–335.

3. Lee C. Directly deposited nanocrystalline silicon thin-film transistors with ultra high mobilities / C. Lee, A. Sazonov, A. Nathan // *Applied Physics Letters*. – 2006. – Vol. 89. – P. 252101-1–252101-3.
4. Голубев В. Г. Проводимость тонких нанокристаллических пленок кремния / В. Г. Голубев, Л. Е. Морозова, А. Б. Певцов // *Физика и техника полупроводников*. – 1999. – Т. 33, № 1. – С. 75–77.
5. Hu G. Y. Electronic conductivity of hydrogenated nanocrystalline silicon films / G. Y. Hu, R. F. O'Connell, Y. L. He, M. B. Yu // *Journal of Applied Physics*. – 1995. – Vol. 78, № 6. – P. 3945–3948.
6. Коваль В. М. Розрахунок зонної моделі нанокристалічного кремнію / В. М. Коваль // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. – 2009. – Т. 7, № 4. – С. 987–998.
7. Mukhopadhyay S. Nanocrystalline silicon: A material for thin film solar cells with better stability / S. Mukhopadhyay, A. Chowdhury, S. Ray // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 516. – P. 6824–6828.
8. Shim J.-H. Nanostructural features on nc-Si:H thin films prepared by PECVD / J.-H. Shim, I. Seongil, N.-H. Cho // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 234. – P. 268–273.
9. Zhao Z. X. Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature / Z. X. Zhao, R. Q. Cui, F. Y. Meng // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2005. – Vol. 86. – P. 135–144.
10. Kim J.-H. Optical properties of silicon nanocrystalline thin films grown by pulsed laser deposition / J.-H. Kim, K.-A. Jeon, G.-H. Kim // *Optical Materials*. – 2005. – Vol. 27, № 5. – P. 991–994.
11. Park M.-B. Structural, chemical and optical features of nanocrystalline Si films prepared by PECVD techniques / M.-B. Park, N.-H. Cho // *Applied Surface Science*. – 2002. – Vol. 190. – P. 151–156.
12. Ferreira I. Morphology and structure of nanocrystalline p-doped silicon films produced by hot wire technique / I. Ferreira, A. Cabrita, F. Braz Fernandes // *Vacuum*. – 2002. – Vol. 64. – P. 237–243.
13. He Y. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films / Y. He, C. Yin, G. Cheng // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75, № 2. – P. 797–803.
14. Чопра К. Л. Тонкопленочные солнечные элементы / К. Л. Чопра, С. Р. Дас. – М.: Мир, 1986. – 435 с.
15. Liu F. Transport mechanism of microcrystalline silicon thin films / F. Liu, M. Zhu, Y. Feng // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2002. – Vol. 299–302. – P. 385–389.
16. Аморфные полупроводники / под ред. М. Бродских. – М.: Мир, 1982. – 419 с.

V. Koval

## SIMULATION OF ELECTROCONDUCTIVITY MECHANISM IN NANOCRYSTALLINE SILICON

*In the work it was proposed the electroconductivity model of nanocrystalline silicon in dependent on its structure. In the case of low crystalline fraction of material it was found that conductivity mechanism has a tunnel-hopping nature. The charge carriers move by tunnel mechanism if crystalline fraction of film reaches ~50 %. Given model determines the relations between structural and electrical properties of nanosilicon.*

**Keywords:** nanocrystalline silicon, crystalline fraction, electroconductivity, tunnel-hopping mechanism.