

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
им. М. В. ЛОМОНОСОВА**

---

Физический факультет

На правах рукописи

НАЛЬГИЕВА Мадина Алихановна

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛЕНОК a-Si:H.**

01.04.10. – Физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2006

Работа выполнена на кафедре физики полупроводников физического факультета  
Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник И. А. Курова

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор С. Н. Козлов

кандидат физико-математических наук,  
старший научный сотрудник Д. Г. Яркин

Ведущая организация:

Московский инженерно – физический институт.

Защита состоится « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2006 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
Специализированного Совета Д 501.001.70 в МГУ им. М. В. Ломоносова по адресу: 119899,  
ГСП, г. Москва, Воробьевы Горы, МГУ им. М. В. Ломоносова, физический факультет,  
криогенный корпус, ауд. 2-05<sup>а</sup>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2006 года.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В.  
Ломоносова.

Ученый секретарь

Специализированного Совета Д 501.001.70

в МГУ им. М. В. Ломоносова

доктор физико-математических наук,

профессор

Г. С. Плотников

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

**Актуальность темы.** Одним из самых интересных с научной точки зрения и перспективных для практического применения аморфных материалов является аморфный гидрированный кремний. Аморфный гидрированный кремний отличается высокой фотопроводимостью, большим коэффициентом поглощения и возможностью эффективного легирования, что определяет использование широкого круга методов для его научного исследования, а также его практическое применение. Большой практический интерес к а-Si:H связан также с дешевизной и высокой технологичностью этого материала, обусловленных, в частности, возможностью получения пленок различных толщин на больших площадях при невысоких температурах.

На основе а-Si:H созданы: солнечные элементы с к.п.д до 13%; фотоприемники, фотоэлементы, видиконы; полевые транзисторы для адресации жидкокристаллических дисплеев; элементы памяти, запоминающие устройства; элементы интегральных схем; приборы для электрографии и т.д.

Для изготовления полупроводниковых приборов необходимы материалы с различными свойствами. Особенностью пленок а-Si:H является возможность модифицировать их свойства внешними воздействиями, в частности, термическим отжигом. Установление природы этих модификаций является важным научным направлением, позволяющим понять физику этого материала и новые возможности его практического применения.

Изменение свойств пленок а-Si:H под влиянием термического отжига исследовалось во многих работах. Наиболее исследованы нелегированные пленки. Было установлено, что при температурах отжига  $T_a$  меньших температуры их получения  $T_s$  изменения параметров нелегированных пленок незначительны и связаны с несовершенством изготовленных пленок, например, с неоднородностью распределения водорода.

При температурах отжига  $T_a > T_s$  ( $T_s$  – температура, соответствующая максимальной скорости выхода водорода из пленок) происходят существенные изменения электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок. Эти изменения обусловлены структурной перестройкой водородных связей и интенсивным образованием оборванных связей кремния (ОС). Имеются литературные данные и о таких структурных перестройках, как образование в а-Si:H микрокристаллической фазы или цепочечных структур кремния – силицина.

В легированных бором отожженных пленках а-Si:H существенные изменения электрических, фотоэлектрических и оптических свойств наблюдались и при температурах отжига ниже  $T_s$ . Например, увеличивалась темновая проводимость и фотопроводимость, что

было обусловлено увеличением концентрации электрически активных атомов примеси бора. При отжиге этих пленок при  $T_a > T_s$ , в результате эффузии водорода происходило интенсивное образование оборванных связей кремния на фоне, которого более слабый процесс увеличения концентрации электрически активных атомов примеси не проявлялся.

Надо отметить, что исследования проводились в основном для пленок, отожженных в вакууме и только до температур отжига ниже  $520^\circ\text{C}$ . После отжига в вакууме при такой высокой температуре, из-за интенсивной эффузии водорода, наблюдались механические повреждения пленок. Это мешало проведению исследований их электрических, фотоэлектрических и оптических свойств.

В настоящей работе проводился отжиг пленок a-Si:H при температурах выше  $520^\circ\text{C}$ . Отжиг проводился в потоке водорода, что уменьшало скорость эффузии водорода и существенно предотвращало механические повреждения пленок.

**Целью настоящей работы** было установление изменения электрических, фотоэлектрических и оптических свойств нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H после высокотемпературного отжига их в потоке водорода и определение влияния примеси бора на эти изменения.

**Научная новизна работы** состоит в следующем.

1. Обнаружено, что в отожженных, легированных бором пленках a-Si:H (p-типа) в области низких температур ( $T < 150\text{K}$ ) наблюдается прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по состояниям оборванных связей кремния ( $D^+$ ,  $D^0$ ).

2. Обнаружено, что в отожженных, легированных пленках a-Si:H (p-типа), с большей концентрацией бора, в области промежуточных температур наблюдается прыжковая  $\varepsilon_2$ -проводимость по состояниям хвоста валентной зоны.

3. Определен размер области неэкспоненциального спада плотности локализованных состояний хвоста валентной зоны в отожженных пленках a-Si:H(B) p-типа.

4. Установлено уменьшение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  и увеличение длинноволнового показателя преломления  $n_0$  нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H в результате высокотемпературного отжига их в потоке водорода. Показано, что эти изменения, связанные с уменьшением концентрации водорода, не зависят от начального содержания водорода и примеси бора в пленках.

**Практическая ценность работы.** Данные, полученные в работе об изменении электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок a-Si:H в результате высокотемпературного отжига могут быть использованы при создании на основе a-Si:H материалов с заданными параметрами.

**Основные результаты и положения,** выносимые на защиту.

1. Обнаружено, что темновая проводимость отожженных сильно легированных бором пленок a-Si:H ( $C_b = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) имеет неактивационную температурную зависимость и определяется суммой зонной проводимости, прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям оборванных связей кремния ( $D^+, D^0$ ) и прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости по состояниям хвоста валентной зоны. Возникновение прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости связано с увеличением концентрации электрически активных атомов бора и смещением уровня Ферми к потолку валентной зоны.

2. Определен размер области неэкспоненциального спада плотности локализованных состояний хвоста валентной зоны в отожженных сильно легированных бором пленках a-Si:H, как разность энергий активации зонной и прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости.

3. Установлено, что в результате высокотемпературного отжига в потоке водорода нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  и увеличение длинноволнового показателя преломления  $n_0$ . Показано, что эти изменения связаны с уменьшением концентрации водорода и не зависят от начального содержания водорода и примеси бора в них.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: IV Международная конференция "Аморфные и микрокристаллические полупроводники" (С-Петербург, 2004 г.), третья Российская школа ученых и молодых специалистов "Кремний. Школа-2005" (Москва, 2005г.), научная конференция "Ломоносовские чтения" (Москва, 2005г.), VII Российская конференция "Полупроводники 2005" (Звенигород, 2005г.), научная сессия "МИФИ – 2006" (Москва, 2006г.).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы и публикаций автора. Объем работы составляет 117 страниц, включая 35 рисунков и 2 таблицы. Библиография содержит 108 наименований.

**КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.**

Во **введении** дается обоснование актуальности и практической значимости темы диссертации, сформулированы цель работы, ее научная новизна и приведены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор основных работ, посвященных исследованию влияния термического отжига на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства нелегированных и легированных пленок a-Si:H.

В разделе 1.1 приводятся основные результаты исследований влияния термического отжига в вакууме на электрические свойства нелегированных и легированных пленок. Показано, что при отжиге этих пленок при температурах  $T_a$  ниже и выше температур, соответствующих максимальным скоростям выхода водорода из пленок  $T_s$ , их электрические свойства изменяются по-разному. При  $T_a < T_s$  наблюдается незначительное увеличение темновой проводимости  $\sigma_a$ , что в нелегированных пленках объясняется уменьшением неоднородности образца, а в легированных бором и фосфором пленках - увеличением после отжига эффективности легирования, т.е. увеличения концентрации электрически активных атомов примеси бора. При  $T_a > T_s$  и в нелегированных и в легированных пленках a-Si:H наблюдается резкое уменьшение темновой проводимости, очевидно вследствие эффузии водорода из пленок, которая приводит к увеличению концентрации оборванных связей кремния, создающих дополнительные локальные электронные состояния в щели подвижности.

В аморфных пленках с высокой плотностью оборванных связей ( $\sim 10^{19}$  эВ<sup>-1</sup> · см<sup>-3</sup>) при понижении температуры, когда зонная проводимость уменьшается, проявляется прыжковая проводимость, определяемая туннельными переходами носителей с участием фононов из занятых состояний в свободные состояния оборванных связей. Как видно из данного обзора литературы, двумерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка наблюдалась в напыленных тонких пленках a-Si и a-Si:H; в тонкопленочных полевых транзисторах – в аккумуляционном слое на границе a-Si:H с диэлектрическим слоем a-SiN<sub>x</sub>:H, играющим роль затвора; в отожженных в вакууме слоистых нелегированных пленках a-Si:H, полученных путем циклического плазмохимического осаждения с промежуточной термической обработкой каждого слоя в водородной плазме. Высокотемпературный отжиг слоистых пленок a-Si:H приводил к тому, что концентрация оборванных связей (OC) кремния на границах тонких слоев была намного больше, чем в области толстых слоев, что обуславливало двумерный характер прыжковой проводимости вдоль тонких слоев.

В легированных пленках двумерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка была обнаружена в области низких температур в отожженных при  $T_a=560^\circ\text{C}$

пленках a-Si:H, легированных фосфором. Эта проводимость осуществлялась по ОС кремния, вблизи уровня Ферми. Кроме работ, в которых  $\sigma_h \propto \exp(-(T_0/T)^x)$  в данном разделе приводится работа, авторы которой установили экспоненциальную температурную зависимость прыжковой проводимости  $\sigma_h \propto \exp(-\Delta E/kT)$ , т.е. туннелирование происходит на ближайшие атомы.

В слабо компенсированных кристаллических полупроводниках, в промежуточном между зонной и прыжковой проводимостями интервале температур, был обнаружен еще один активационный механизм проводимости –  $\varepsilon_2$ -проводимость. Большинство авторов считает, что  $\varepsilon_2$ -проводимость связана с передвижением электронов по однократно заполненным нейтральным донорам (по состояниям  $D^-$ -центров).

Из представленного в этом разделе литературного обзора сделан вывод о том, что достаточно хорошо исследовано изменение электрических свойств пленок a-Si:H в результате отжига их в вакууме при  $T_a \leq 560^\circ\text{C}$ , влияние отжига при температурах выше  $560^\circ\text{C}$  на электрические свойства пленок практически не изучено. Кроме того, мало подобных исследований легированных пленок a-Si:H.

В разделе 1.2 представлен литературный обзор основных работ, посвященных исследованиям температурных и люксамперных зависимостей фотопроводимости в нелегированных и легированных бором пленках a-Si:H. Из этого обзора видно, что зависимости фотопроводимости от температуры и интенсивности освещения имеет сложный характер, что связано с различными в разных областях температур механизмами рекомбинаций. Для выяснения этих механизмов рекомбинации в пленках a-Si:H n-типа разными авторами приводятся различные схемы возможных процессов захвата и рекомбинации носителей заряда. Одни авторы рассматривают переходы между хвостами зоны проводимости и валентной зоны; другие – прямые рекомбинации свободных носителей на  $D$ -центрах, а хвосты зон учитывают как резервуары неравновесных носителей, из которых они поставляются в зоны путем тепловой генерации. Балагуров и др. в своей работе привели схему электронных переходов в пленке a-Si:H n-типа, на которой показаны следующие возможные процессы захвата и рекомбинации неравновесных носителей: прямая рекомбинация электронов с дырками, предварительно захваченными на  $D^+$ -центры; захват свободных электронов на  $D^0$ -центры, а затем туннельная рекомбинация их с дырками, захваченными на  $D^+$ -центры; захват свободных электронов на уровне хвоста зоны проводимости, туннельный переход их на  $D^0$ -центр, а затем туннельная рекомбинация их с дырками, захваченными на  $D^+$ -центры. При достаточно высоких температурах возможны

обратные термические выбросы электронов в зону проводимости с уровней хвоста и с  $D^0$ -центра. В данной работе состояния хвоста валентной зоны не учитываются, так как полагается, что их концентрация мала по сравнению с концентрацией оборванных связей.

Отмечено, что температурная зависимость фотопроводимости пленок a-Si:H p-типа и механизмы рекомбинации в них исследованы значительно меньше.

Систематизируя результаты рассмотренных работ, выявлено, что в области низких температур ( $T < 50$  К) фотопроводимость слабо зависит от температуры, что объясняется тем, что фотопроводимость в этой области температур определяется не временем жизни, а временем термализации неравновесных носителей, возбужденных в делокализованные состояния. При температурах  $150 \text{ К} > T > 60 \text{ К}$ , где фотопроводимость экспоненциально растет с температурой, наиболее распространены две модели рекомбинации: 1) туннельная рекомбинация электронов (дырок), локализованных на состояниях хвоста зоны проводимости (валентной зоны) с дырками (электронами), предварительно захваченными на  $D^0$ -центры; 2) туннельная рекомбинация электронов, локализованных на состояниях хвоста зоны проводимости, с дырками, локализованными на состояниях хвоста валентной зоны. В области высоких температур ( $T > 200$  К) предполагается: 1) прямая рекомбинация электронов из зоны проводимости (дырок из валентной зоны) с дырками (электронами), локализованными на  $D$ -центрах; или 2) туннельная рекомбинация электронов (дырок), локализованных на состояниях хвоста зоны проводимости (валентной зоны) с дырками (электронами), предварительно захваченными на  $D^0$ -центры.

Рассматриваются результаты исследования люксамперных зависимостей  $\sigma_{ph} \propto I^\gamma$ , где  $I$  – интенсивность возбуждающего света. Показано, что  $\gamma$  имеет сложную зависимость от температуры, интерпретация которой затруднена из-за отсутствия ясного понимания механизмов рекомбинации.

Практически никто не видел фотопроводимость в отоженных при высоких температурах пленках с малой концентрацией ОС  $10^{17}$  когда остается мало водорода

Из данного обзора литературы делается вывод о том, что до сих пор остается много открытых вопросов, связанных с пониманием механизмов рекомбинации и температурной зависимости фотопроводимости, особенно для пленок a-Si:H p-типа.

Раздел 1.3 посвящен обзору литературных данных о зависимости оптических параметров и оптической ширины запрещенной зоны от условий изготовления пленок, концентрации водорода и температуры отжига. Отмечено, что спектральные зависимости оптических параметров – коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  и показателя преломления  $n(h\nu)$ , различны для разных пленок и зависят от условий изготовления этих пленок. С



увеличением температуры получения пленок  $\alpha(h\nu)$  увеличивается и край поглощения сдвигается в область более длинных волн,  $n(h\nu)$  тоже повышается и при  $T_s > 300^\circ\text{C}$  становится выше, чем для кристаллического кремния. В области более длинных волн показатель преломления стремится к постоянной величине  $n_0$ . Показано, что величина  $n_0$  в основном определяется концентрацией водорода  $C_H$  в пленке: с увеличением  $C_H$  значение  $n_0$  уменьшается (т.к.  $n_0$  коррелирует с  $C_H$ , то  $n_0$  является показателем концентрации водорода в пленке).

От концентрации водорода  $C_H$ , начальная концентрация которой зависит от температуры получения пленок  $T_s$  (чем больше  $T_s$ , тем меньше  $C_H$ ) также зависит оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$ . Показано, что изменение оптической ширины запрещенной зоны пленок a-Si:H обуславливается в основном, изменением концентрации водорода  $C_H$  в них (чем меньше  $C_H$ , тем меньше  $E_g$ ).

Далее рассматриваются результаты работы [1] согласно которым оптическая ширина запрещенной зоны является функцией не только концентрации водорода  $C_H$ , но и функцией беспорядка:

$$E_g = V(C_H, \delta V) + \varepsilon_g(\chi), \quad (1)$$

где  $\delta V$  – разница между энергией более сильной связи Si-H и энергией связи Si-Si,  $\varepsilon_g(\chi)$  – энергия, обусловленная наличием флуктуационного потенциала, а  $\chi$  – ширина пространственного распределения этих флуктуаций, определяющая степень структурного и теплового беспорядка в пленках a-Si:H ( $\varepsilon_g(\chi)$  уменьшается с увеличением  $\chi$ ). Эти два конкурирующих фактора: концентрация водорода и степень беспорядка в пленке определяют изменение оптической ширины запрещенной зоны в результате термического отжига. С одной стороны, потеря водорода приводит к понижению оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  при повышении температуры отжига  $T_a$ , с другой стороны, релаксация структурной сетки понижает хвосты поглощения, которые обусловлены дефектами и таким образом, увеличивает  $E_g$  при условии, что хвосты начинаются достаточно близко к  $E_g$ .

Обзор работ, посвященных исследованию влияния термического отжига на оптическую ширину запрещенной зоны показал, что зависимость оптической ширины запрещенной зоны от температуры отжига можно разбить на две области: до  $T_a \approx 300 \div 400^\circ\text{C}$  и выше  $T_a \approx 400^\circ\text{C}$ . В первой области температур изменение  $E_g$  с ростом температуры отжига зависит от температуры  $T_s$  и скорости осаждения исследуемых пленок: при больших  $T_s$

(~190, 270°C) и малых скоростях роста (20 Å/мин) величина  $E_g$  практически не меняется с ростом  $T_a$ , а при малых  $T_s$  (~25 ÷ 150°C) и больших скоростях роста (100 Å/мин)  $E_g$  увеличивается с увеличением  $T_a$ . Такой характер изменения оптической ширины запрещенной зоны с температурой отжига объясняется отжигом собственных дефектов матрицы кремния и, соответственно, изменением деформации матрицы. При  $T_a > 400^\circ\text{C}$  происходит сильная эффузия водорода из пленок, что приводит к уменьшению концентрации водорода и, следовательно, к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны.

Из данного обзора делается вывод о том, что мало работ исследующих влияние термического отжига на оптические свойства пленок a-Si:H (особенно легированных), большая часть работ посвящена исследованию последствий эффузии водорода из них. Поэтому имеющиеся в литературе данные недостаточны для построения однозначной картины изменения оптических свойств пленок a-Si:H в результате высокотемпературного отжига.

**Во второй главе** описаны условия приготовления исследованных образцов, методики измерений и обработки экспериментальных данных, использованные в данной работе, а также методика определения концентрации водорода в пленках.

В разделе 2.1 описаны условия приготовления исследованных образцов. Нелегированные и легированные бором пленки a-Si:H были выращены в ГИРЕДМЕТе, методом разложения моносилана SiH<sub>4</sub> в плазме высокочастотного тлеющего разряда. Толщины пленок составляли 1мкм. Параметры всех исследованных пленок приведены в таблице 1.

Таблица 1

| Пленки                | 1   | 2   | 3   | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $T_a, ^\circ\text{C}$ | –   | 600 | 650 | –                 | 560               | 650               | –                 | 600               | 650               |
| $T_s, ^\circ\text{C}$ | 250 | 250 | 250 | 300               | 300               | 300               | 250               | 250               | 250               |
| $C_B, \text{см}^{-3}$ | –   | –   | –   | $6 \cdot 10^{16}$ | $6 \cdot 10^{16}$ | $6 \cdot 10^{16}$ | $4 \cdot 10^{18}$ | $4 \cdot 10^{18}$ | $4 \cdot 10^{18}$ |
| тип проводимости      | n   | n   | n   | n                 | n                 | n                 | p                 | p                 | p                 |

В разделе 2.2 описан метод ИК-спектроскопии, определяющий концентрацию водорода в исследованных пленках, который основан на селективном поглощении энергии ИК-излучения молекулярными связями кремния и водорода при совпадении частоты излучения с различными колебательными модами этой связи.

В разделе 2.3 даны описания азотного криостата, в котором исследовались электрические и фотоэлектрические свойства пленок a-Si:H и инфракрасного двулучевого спектрофотометра UV 5270 фирмы «BECKMAN», на котором измерялись спектры оптического пропускания всех исследованных пленок. В данном разделе также представлены использованные методы измерений электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок a-Si:H.

Методика вычисления электрических и фотоэлектрических характеристик пленок a-Si:H описана в разделе 2.4. Определено, что по температурной зависимости темновой проводимости пленок можно судить о механизме проводимости в данной области температур. Показано, что зонная проводимость имеет активационную зависимость от температуры, температурная зависимость прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, описывается формулой Мотта, наблюдаемая в кристаллических полупроводниках прыжковая  $\varepsilon_2$ -проводимость тоже имеет активационный характер. Из параметров зонной темновой проводимости  $\sigma_d(T)$  определяется положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны или дна зоны проводимости (при данной температуре), а из выражения для  $T_0$  (параметр прыжковой проводимости) оценивается плотность локализованных состояний  $\rho_f$  вблизи уровня Ферми.

Показано, что при наличии нескольких механизмов проводимости анализ температурной зависимости проводимости удобно проводить методом Забродского, в котором экспериментально измеренные данные  $\sigma_d(T)$  используются для построения зависимостей  $\ln w$  от  $\ln T$   $\left( w = \frac{d \ln \sigma_d}{d \ln T} \right)$  [2]. В области температур, где преобладает один экспоненциальный механизм проводимости, эта зависимость линейна. В области промежуточных температур, при переходе от одного механизма к другому, с увеличением температуры происходит нелинейное увеличение зависимости  $\ln w$  от  $\ln T$ . Например, для зонной проводимости  $\sigma_1$  зависимость  $\ln w$  от  $\ln T$  линейна и уменьшается с температурой:

$$\ln w = b - \ln T, \quad \text{где } b = \ln \left( \frac{E_1}{k} \right). \quad (2)$$

Для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка  $\sigma_h$  зависимость  $\ln w$  от  $\ln T$  имеет вид

$$\ln w = a - x \ln T, \quad \text{где } a = \ln x + x \ln T_0. \quad (3)$$

А для  $\varepsilon_2$ -проводимости зависимость  $\ln w$  от  $\ln T$  также линейна и уменьшается с температурой:

$$\ln w = c - \ln T, \quad \text{где } c = \ln\left(\frac{E_2}{k}\right). \quad (4)$$

Используя соотношения (2 – 4) для линейных участков зависимости  $\ln w$  от  $\ln T$ , можно определить соответствующие параметры зонной проводимости, прыжковой проводимости и  $\varepsilon_2$ -проводимости.

В разделе 2.5. приводится методика определения оптических параметров и оптической ширины запрещенной зоны пленок a-Si:H.

Показана оптическая схема исследованных структур: тонкая пленка a-Si:H на толстой, прозрачной подложке, из спектров пропускания  $T(\lambda)$  которых, по методике [3], определялись спектральные зависимости оптических параметров – коэффициента преломления  $n(h\nu)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$ . Спектральная зависимость  $n(h\nu)$  определялась в области прозрачности и слабого поглощения, по величинам пропускания в максимумах и минимумах спектра по формуле:

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2}, \quad \text{где } N = 2n_s \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} \cdot T_{\min}} + \frac{n_s^2 + 1}{2}. \quad (5)$$

Спектральная зависимость коэффициента поглощения  $\alpha(h\nu)$  определялась по величине пропускания в области сильного поглощения, по формуле:

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{d} \cdot \ln \left[ \frac{(n+1)^3 \cdot (n+n_s^2) \cdot T}{16n^2 \cdot n_s} \right]. \quad (6)$$

Оптическая ширина запрещенной зоны определялась по методу Тауца из спектральной зависимости коэффициента поглощения линейной экстраполяцией зависимости  $\alpha(h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  к значению  $\alpha = 0$ .

В данном разделе также приводятся рассуждения о влиянии неоднородности в тонких пленках (вариации  $\Delta d$  и  $\Delta n$ ) на спектр оптического пропускания, что приводит к ошибкам при определении оптических параметров пленок. Показано, что по поведению максимумов и минимумов спектра пропускания можно судить об однородности исследуемой пленки [4].

**В третьей главе** представлены результаты исследования влияния высокотемпературного отжига в потоке водорода на электрические свойства нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H, с концентрациями бора  $6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Показано, что температурная зависимость темновой проводимости  $\sigma_d(T)$  всех исследованных пленок, после отжига их в потоке водорода при  $T_a = 560 \div 650^\circ\text{C}$  из активационной становится неактивационной в исследованном интервале температур (от 80К до 480К), что может свидетельствовать о наличии нескольких механизмов проводимости.

Обработка измеренных зависимостей  $\sigma_d(T)$  методом Забродского показала, что в нелегированных и слабо легированных бором пленках a-Si:H (n-типа) температурная зависимость темновой проводимости определяется суммой зонной проводимости и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. Параметры этих проводимостей определялись из зависимости  $\sigma_d(T)$  и  $\lg w$  от  $\lg T$ . Достаточно протяженный линейный участок в области низких температур ( $T < 260$  К) давал значения параметров  $T_0$  и  $x$ , характерные для мотовской прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка. При повышении температуры ( $T > 260$  К) величина  $\lg w$  сначала возрастала, а затем (при  $T > 400$  К) снова начинала уменьшаться, что указывало на смену механизма проводимости. Так как линейная аппроксимация высокотемпературного участка кривой  $\lg w$  от  $\lg T$  давала грубую оценку значения параметров проводимости (из-за малости участка линейного уменьшения  $\lg w$  с температурой), то параметры этой проводимости определялись из зависимостей  $\sigma_d(T)$ . Для этого вычислялась разность  $\sigma_1(T) = \sigma_d(T) - \sigma_h(T)$  измеренной темновой проводимости пленки  $\sigma_d$  и проэкстраполированной в область высоких температур прыжковой проводимости  $\sigma_h$  с параметрами  $T_0$  и  $x$ , определенными выше. Температурная зависимость проводимости  $\sigma_1$  имела активационный характер, а определенные из этой зависимости значения энергии активации  $E_1$  и предэкспоненциального множителя  $\sigma_{01}$  соответствовали зонному механизму проводимости (таблица 2).

В отожженных сильно легированных бором пленках a-Si:H (p-типа) наряду с зонной проводимостью и прыжковой проводимостью с переменной длиной прыжка, обнаружена прыжковая  $\varepsilon_2$ -проводимость по состояниям хвоста валентной зоны.

Наличие третьего механизма проводимости в отожженных пленках a-Si:H (p-типа) видно на рисунке 1, где приведена зависимость  $\lg w$  от  $\lg T$  и на рисунке 2, где температурная зависимость темновой проводимости уже не определяется суммой только двух механизмов проводимости. Из рисунка 1 видно, что наряду с двумя линейными участками (низкотемпературный и высокотемпературный), на которых функция  $\lg w$  убывает с температурой, в области температур, близких к 240 К, наблюдается особенность,

указывающая на вклад еще одного механизма проводимости. Параметры проводимости пленок в области низких температур ( $T < 160$  К), определенные как из кривых зависимости  $\lg w$  от  $\lg T$ , так и непосредственно по кривым  $\sigma_d(T)$  методом подбора параметров были характерны для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в аморфных полупроводниках (таб. 2). Затем, вычитая, в области  $T > 160$  К, из экспериментально измеренных величин  $\sigma_d$  соответствующие значения  $\sigma_h$  (кривая *a*), получили компоненту проводимости, температурная зависимость которой не описывалась одной экспонентой.

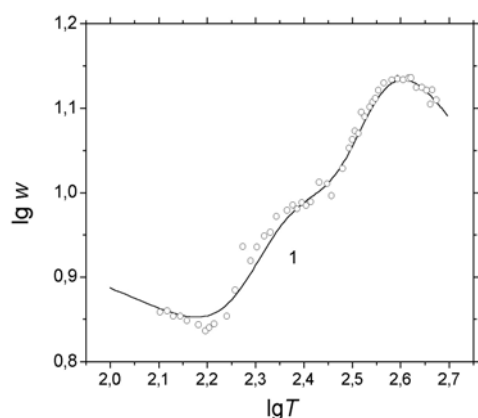


Рис. 1. Температурная зависимость легированной бором пленки а-Si:H после высокотемпературного отжига,  $C_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (пленка 9).

о – значения  $\lg w = \lg\left(\frac{\Delta \lg \sigma_d}{\Delta \lg T}\right)$ , определенные из экспериментальных величин  $\sigma_d(T)$ . Кривая 1 –  $\lg w = \lg\left(\frac{d \lg(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_h)}{d \lg T}\right)$ .

В области температур 210 К – 310 К, вычисленные значения проводимости  $\sigma_2$  ложились на прямую *b*, и  $\sigma_2(T)$  имела активационный характер. Экстраполяция этой зависимости в область высоких температур ( $T > 320$  К) показала, что экспериментально измеренные значения темновой проводимости  $\sigma_d$  заметно превышают  $\sigma_2(T)$  (рис. 2). Вычитая из  $\sigma_d$  при  $T > 320$  К соответствующие вклады  $\sigma_h$  (кривая *a*) и  $\sigma_2$  (кривая *b*), получили вклад в проводимость, температурная зависимость (кривая *в*) которой описывается экспоненциальным законом с параметрами, характерными для зонной проводимости в легированных пленках а-Si:H.

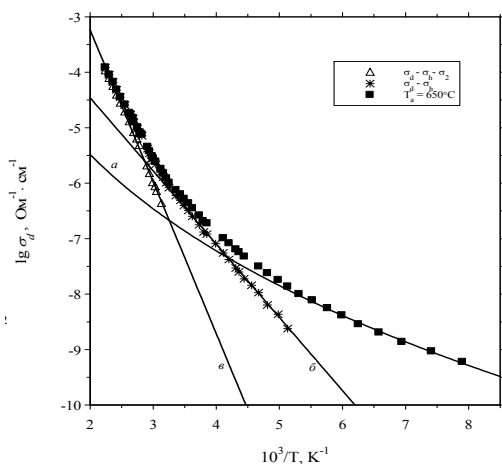


Рис. 2. Температурная зависимость темновой проводимости легированной бором пленки а-Si:H,  $C_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  (пленка 9).

Показано, что в пленках a-Si:H как n- так и p-типа положение уровня Ферми в запрещенной зоне, определенное по параметрам зонной проводимости (при  $T = 200\text{K}$ ), совпадает с областью энергетических уровней оборванных связей кремния и наблюдаемая при низких температурах прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка осуществляется по оборванным связям кремния.

Установлено, что положение уровня Ферми в запрещенной зоне в пленках a-Si:H n-типа после высокотемпературного отжига практически не изменилось, что определяется тем, что энергетические уровни оборванных связей кремния, образующихся при отжиге в результате диффузии водорода, находятся в области, близкой к положению уровня Ферми в неотожженной пленке (таб. 2). В пленках же p-типа уровень Ферми после отжига сместился к потолку валентной зоны на  $\sim 0.14$  эВ, хотя образование оборванных связей в глубине запрещенной зоны также должно было бы приводить к сдвигу уровня Ферми к середине запрещенной зоны. Обнаруженное смещение уровня Ферми к валентной зоне в легированных пленках p-типа при высокотемпературном отжиге указывает на увеличение концентрации электрически активных атомов бора. Наиболее очевидная причина увеличения эффективности легирования пленок бором связывается с диффузией водорода, приводящей к уменьшению концентрации пассивированных водородом электрически неактивных атомов бора.

Таблица 2

| Пленки | $\sigma_{01}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | $E_1, \text{эВ}$ | $E_F, (T=200\text{K})$ | $\sigma_{02}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | $E_2, \text{эВ}$ | $\sigma_{0h}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | $T_0, \text{K}$   | $\rho_f, \text{см}^{-3}\cdot\text{эВ}^{-1}$ |
|--------|--|------------------|------------------------|--|------------------|--|-------------------|---|
| 1      | $5 \cdot 10^3$                                   | 0.74             | $E_C - 0.67$           | –  | –                | –  | –                 | –   |
| 3      | $9.8 \cdot 10^2$                                 | 0.68             | $E_C - 0.65$           | –  | –                | $7.4 \cdot 10^3$                                 | $1.08 \cdot 10^8$ | $1.51 \cdot 10^{19}$                        |
| 4      | $4 \cdot 10^3$                                   | 0.73             | $E_C - 0.69$           | –  | –                | –  | –                 | –   |
| 6      | $3.4 \cdot 10^2$                                 | 0.67             | $E_C - 0.66$           | –  | –                | $1.5 \cdot 10^5$                                 | $1.72 \cdot 10^8$ | $9.5 \cdot 10^{18}$                         |
| 7      | $6 \cdot 10^3$                                   | 0.75             | $E_V + 0.69$           | –  | –                | –  | –                 | –   |
| 9      | $1.7 \cdot 10^2$                                 | 0.55             | $E_V + 0.55$           | 0.015  | 0.26             | $5 \cdot 10^3$                                   | $9.9 \cdot 10^7$  | $1.65 \cdot 10^{19}$                        |

Определено энергетическое положение состояний хвоста валентной зоны, по которым осуществляется  $\varepsilon_2$ -проводимость, как разность энергии активации зонной проводимости и прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости:  $\Delta_v = E_1 - E_2 = 0.29\text{эВ}$ . Она характеризует протяженность области локализованных состояний с неэкспоненциальным спадом плотности состояний.

Отмечено, что чаще всего  $\varepsilon_2$ -проводимость связывается с переносом по верхней зоне Хаббарда могут спросить что это (по состояниям  $D^-$ -центров), а в рассматриваемом случае

возникновение  $\varepsilon_2$ -проводимости, по-видимому, связано с возрастанием уровня легирования при высокотемпературном отжиге, приводящем, с одной стороны, к смещению уровня Ферми к потолку валентной зоны, а с другой – к возрастанию плотности состояний в хвосте валентной зоны. В конце главы сформулированы основные выводы.

В четвертой главе представлены результаты измерений температурных зависимостей и люксамперных характеристик стационарной фотопроводимости нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в потоке водорода. Измерения фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  проводились в интервале температур 83 – 430 К при интенсивности освещения 60 мВт/см<sup>2</sup>.

Установлено, что в неотожженных и отожженных пленках a-Si:H n- и p-типа в области температур от 83 К до 360 К наблюдается фотопроводимость с неактивационной температурной зависимостью. Показано, что температурные зависимости фотопроводимости для неотожженных пленок как n- так и p-типа имеют характерный для этих пленок вид, а показатель степени люксамперных характеристик во всей исследованной области температур слабо зависит от температуры. **можно подробнее**

Получено, что после отжига пленок при  $T_a = 560 \div 650^\circ\text{C}$  величины фотопроводимости во всех исследованных пленках существенно уменьшились. В области высоких температур ( $T > 125$  К) температурная зависимость фотопроводимости отожженных пленок как n- так и p-типа возрастает с увеличением температуры, а показатель степени люксамперных характеристик  $\gamma$  изменяется слабо и лежит в интервале величин  $\gamma = 0.8 \div 0.86$ . На основе измеренных величин фотопроводимости и  $\gamma$  предположено, что в этой области температур фотопроводимость зонная, а рекомбинация свободных носителей осуществляется путем захвата неравновесных носителей из зоны на оборванные связи кремния.

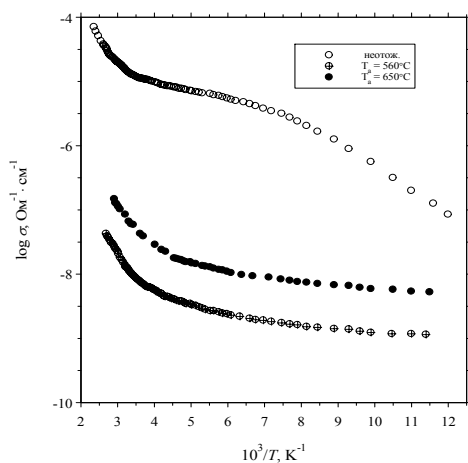


Рис.3 Температурные зависимости фотопроводимости для пленок a-Si:H n-типа, при интенсивности освещения 60 мВт/см<sup>2</sup> (пленки 4 – 6).

В области низких температур ( $T < 125$  К) фотопроводимость отожженных пленок n- и p-типа слабо зависит от температуры, стремясь к насыщению, а значения показателя



люксамперных характеристик  $\gamma$  увеличиваются с уменьшением температуры, приближаясь к  $\gamma \approx 1$ . Предположено, что такие изменения  $\sigma_{ph}$  и  $\gamma$  можно объяснить тем, что при уменьшении температуры ниже 125 К в отожженных пленках становится все более заметным вклад прыжковой фотопроводимости, которая практически не изменяется с понижением температуры и характеризуется  $\gamma \approx 1$ . При прыжковой фотопроводимости перенос заряда в направлении электрического поля осуществляется неравновесными носителями во время термализации в хвостах зон до момента их рекомбинации на оборванных центрах. Практически постоянная при уменьшении температуры величина  $\sigma_{ph}$  обусловлена туннельным механизмом рекомбинации и постоянной концентрацией рекомбинационных центров. В конце главы приведены основные выводы.

**В пятой главе** исследуется влияние высокотемпературного отжига на оптические параметры и оптическую ширину запрещенной зоны нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H. Для этого были измерены спектры пропускания  $T(\lambda)$  неотожженных пленок и пленок отожженных при температурах 560°C, 600°C и 650°C..

Показано, что после высокотемпературного отжига спектры пропускания  $T(\lambda)$  исследованных структур (тонкая пленка a-Si:H на толстой, прозрачной подложке) изменились. В исследованном интервале длин волн в спектре отожженной пленки нет области прозрачности и наблюдается сдвиг порога пропускания в область длинных волн. Это объясняется уменьшением ширины запрещенной зоны и увеличением концентрации оборванных связей кремния после высокотемпературного отжига.

По виду измеренных спектров пропускания был сделан вывод об однородности всех исследуемых пленок, что позволило использовать формулы 5 и 6 для определения спектральных зависимостей коэффициентов преломления  $n(h\nu)$  и коэффициентов поглощения  $\alpha(h\nu)$ . Далее, путем экстраполяции найденных зависимостей  $n(h\nu)$  в длинноволновую область определялись величины  $n_0$  (таб. 3). Установлено, что величины  $n_0$  в неотожженных пленках коррелируют с концентрацией водорода в них: значения  $n_0$  уменьшаются с увеличением  $C_H$ . После высокотемпературного отжига величины  $n_0$  увеличились и лежат в пределах 3.67 – 3.69. Таким образом, разница в значениях  $n_0$  для отожженных пленок меньше 1%, что лежало в пределах точности измерений, составляющей ~ 1%.

Далее, из измеренных спектральных зависимостей коэффициентов поглощения  $\alpha(h\nu)$  по методу Тауца определены величины ширины запрещенных зон  $E_g$  всех исследованных пленок (таб. 3). Получено, что в неотожженных пленках  $E_g$  коррелируют со значениями

концентрации водорода  $C_H$  в пленках: значения  $E_g$  увеличиваются с увеличением  $C_H$ . После высокотемпературного отжига значения величины  $E_g$  уменьшились и лежат в пределах 1.52 эВ – 1.57 эВ, что может указывать на то, что в пленках значительно уменьшилась концентрация водорода.

Таблица 3.

| Пленка       | 1    | 2    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| $C_H$ , ат.% | 9    | < 1  | 10   | < 1  | < 1  | 13   | < 1  | < 1  |
| $n_0$        | 3.52 | 3.69 | 3.44 | 3.67 | 3.68 | 3.39 | 3.67 | 3.69 |
| $E_g$ , эВ   | 1.75 | 1.53 | 1.79 | 1.54 | 1.52 | 1.82 | 1.57 | 1.56 |

Предположено, что оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  в отожженных пленках с наибольшей концентрацией бора (пленки 8 и 9) больше, чем в отожженной нелегированной 2 и слабо легированных бором (5, 6) пленках так как в отожженных при высокой температуре пленках с большой концентрацией бора и малой концентрацией водорода увеличивается беспорядок, обусловленный существенным ростом концентрации электрически активных атомов бора. Однако разница в  $E_g$  для указанных выше пленок составляла величину порядка 3%, что лежало в пределах точности измерений величин  $E_g$ . **Поэтому следует считать, что оптические параметры в отожженных пленках не зависят от концентрации примеси и начальной концентрации водорода.**

### ВЫВОДЫ.

Исследованы электрические, фотоэлектрические и оптические свойства нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H, модифицированных методом высокотемпературного отжига в потоке водорода.

1. Установлено, что темновые проводимости отожженных нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H n- и p-типа, в исследованной области температур (80 К – 480 К), имеют неактивационный характер, что обусловлено наличием в этой области температур нескольких механизмов транспорта носителей заряда. Темновые проводимости нелегированных и слабо легированных бором пленок (n-типа) определяются суммой зонной проводимости и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям оборванных связей кремния ( $D^-$ ,  $D^0$ ). В сильно легированных пленках (p-типа) кроме зонной проводимости и прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по состояниям оборванных связей кремния ( $D^+$ ,  $D^0$ ) обнаружена прыжковая  $\varepsilon_2$ -проводимость по состояниям хвоста валентной зоны.

2. Установлено, что наличие прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости связано со смещением уровня Ферми к потолку валентной зоны, что возможно обусловлено увеличением концентрации электрически активных атомов бора.

3. Определен размер области неэкспоненциального спада плотности локализованных состояний хвоста валентной зоны в отожженных сильно легированных бором пленках a-Si:H, как разность энергий активации зонной проводимости и прыжковой  $\varepsilon_2$ -проводимости.

4. Установлено, что в отожженных пленках a-Si:H n- и p-типа в области температур от

87К до 360К наблюдается слабая фотопроводимость  $\left(\frac{\sigma_{ph}}{\sigma_d}\right)_{\max} \approx 4$ . Фотопроводимость в

области высоких температур ( $T > 150$  К) увеличивается с увеличением температуры, а показатель степени люксамперных характеристик  $\gamma$  изменяется слабо и лежит в интервале величин  $\gamma = 0.8 \div 0.86$ . Предположено, что в этой области температур фотопроводимость зонная, а рекомбинация свободных носителей осуществляется путем захвата их из зоны на оборванные связи кремния. В области низких температур ( $T < 125$  К) фотопроводимость отожженных пленок n- и p-типа слабо уменьшается с температурой, стремясь к насыщению, а значения показателя люксамперных характеристик  $\gamma$  увеличиваются, приближаясь к  $\gamma \approx 1$ . Предположено, что эти температурные изменения  $\sigma_{ph}$  и  $\gamma$  обусловлены проявлением в этой области температур прыжковой фотопроводимости неравновесных носителей по состояниям хвостов зон и увеличением ее вклада с уменьшением температуры.

5. Установлено, что в результате высокотемпературного отжига нелегированных и легированных бором пленок a-Si:H происходит уменьшение оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$  и увеличение длинноволнового показателя преломления  $n_0$ . Эти изменения связаны с уменьшением концентрации водорода в пленках и не зависят от начального содержания водорода и примеси бора в них

## ПУБЛИКАЦИИ.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Курова И. А., Нальгиева М. А., Ормонт Н. Н. //Электрические и фотоэлектрические свойства пленок a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в водороде.// Сборник трудов IV Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, Издательство СПбГПУ, 2004, стр.61.
2. Курова И. А., Нальгиева М. А., Ормонт Н. Н. //Влияние высокотемпературного отжига в потоке водорода на свойства пленок a-Si:H.// Тезисы лекций и докладов третьей

Российской школы ученых и молодых специалистов по физике, материаловедению и технологии получения кремния и приборных структур на его основе «Кремний. Школа-2005», 2005, стр.114.

3. Курова И. А., Нальгиева М. А., Ормонт Н. Н. //Электрические и фотоэлектрические свойства пленок a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в водороде.// Вестник МГУ, серия 3, Физика. Астрономия, 2005, №4, стр. 54-57.
4. Нальгиева М. А, Курова И. А., Ормонт Н. Н. //Электрические свойства легированных бором пленок a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в потоке водорода.// Сборник тезисов докладов научной конференции «Ломоносовские чтения», Москва, Физический факультет МГУ, 2005, стр. 52.
5. Звягин И. П., Курова И. А., Нальгиева М. А., Ормонт Н. Н. //Прыжковая  $\epsilon_2$  – проводимость в аморфном гидрированном кремнии, легированном бором.// Тезисы докладов VII Российской конференции по физике полупроводников "Полупроводники 2005", Звенигород, 2005, стр.306.
6. Звягин И. П., Курова И. А., Нальгиева М. А., Ормонт Н. Н. //Прыжковая  $\epsilon_2$  – проводимость легированных бором пленок a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в водороде.// ФТП, 2006, т. 40, вып. 1, стр. 112-116.
7. Курова И. А., Нальгиева М. А. //Влияние высокотемпературного отжига в водороде на оптические свойства легированных бором пленок a-Si:H.// Сборник научных трудов научной сессии "МИФИ – 2006", 2006, т.4, стр.188-190.
8. Курова И. А., Нальгиева М. А. //Влияние высокотемпературного отжига в водороде на оптические свойства легированных бором пленок a-Si:H.// Вестник МГУ, серия 3, Физика. Астрономия, 2006, №3.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. Yamaguchi M., Morigaki K. //Effect of hydrogen dilution on the optical properties of hydrogenated amorphous silicon prepared by plasma deposition.// Phil. Mag. B, 1999, v. **79**, № 3, p. 387 – 407.
2. Zabrodski G. //Phil. Mag. B, 2001, v. **81**, p. 1153.
3. Swanepoel R. //Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.// J. Phys. E : Instrum., 1983, v. **16**, № 12, p. 1214 – 1222.
4. Swanepoel R. //Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films.// J. Phys. E: Sci. Instrum. Vd, 1984, v. **17**, p. 896