

**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^а.

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°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°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 ε_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 ε_2 -проводимости по состояниям хвоста валентной зоны. Возникновение прыжковой ε_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 ε_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 σ_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⁻¹ · см⁻³) 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_x: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 ближайšie атомы.

В слабо компенсированных кристаллических полупроводниках, в промежуточном между зонной и прыжковой проводимостями интервале температур, был обнаружен еще один активационный механизм проводимости – ε_2 -проводимость. Большинство авторов считает, что ε_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°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 люксаметрических 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 -центрах; 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 -центрах.

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

Практически никто не видел фотопроводимость в отожженных 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 δV – разница между энергией более сильной связи Si-H и энергией связи Si-Si, $\varepsilon_g(\chi)$ – энергия, обусловленная наличием флуктуационного потенциала, а χ – ширина пространственного распределения этих флуктуаций, определяющая степень структурного и теплового беспорядка в пленках a-Si:H ($\varepsilon_g(\chi)$ уменьшается с увеличением χ). 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 SiH₄ 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 ε_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 ρ_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 σ_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 σ_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 ε_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 ε_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 Δd и Δn) 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 σ_d и проэкстраполированной в область высоких температур прыжковой проводимости σ_h с параметрами T_0 и x , определенными выше. Температурная зависимость проводимости σ_1 имела активационный характер, а определенные из этой зависимости значения энергии активации E_1 и предэкспоненциального множителя σ_{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 ε_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 σ_d соответствующие значения σ_h (кривая *a*), получили компоненту проводимости, температурная зависимость которой не описывалась одной экспонентой.

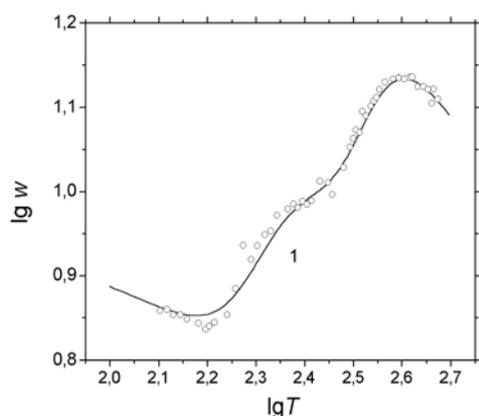


Рис. 1. Температурная зависимость легированной бором пленки а-Si:H после высокотемпературного отжига, $C_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (пленка 9).

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 σ_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 σ_d заметно превышают $\sigma_2(T)$ (рис. 2). Вычитая из σ_d при $T > 320$ К соответствующие вклады σ_h (кривая *a*) и σ_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.

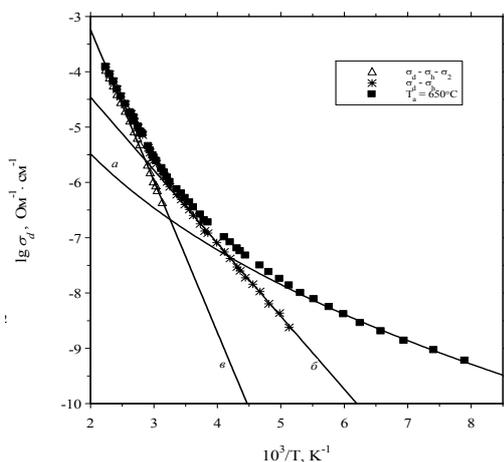


Рис. 2. Температурная зависимость темновой проводимости легированной бором пленки а-Si:H, $C_B = 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (пленка 9).

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 ~ 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, 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 ε_2 -проводимость, как разность энергии активации зонной проводимости и прыжковой ε_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 ε_2 -проводимость связывается с переносом по верхней зоне Хаббарда могут спросить что это (по состояниям D^- -центров), а в рассматриваемом случае

возникновение ε_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 σ_{ph} проводились в интервале температур 83 – 430 К при интенсивности освещения 60 мВт/см².

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 γ изменяется слабо и лежит в интервале величин $\gamma = 0.8 \div 0.86$. На основе измеренных величин фотопроводимости и γ предположено, что в этой области температур фотопроводимость зонная, а рекомбинация свободных носителей осуществляется путем захвата неравновесных носителей из зоны на оборванные связи кремния.

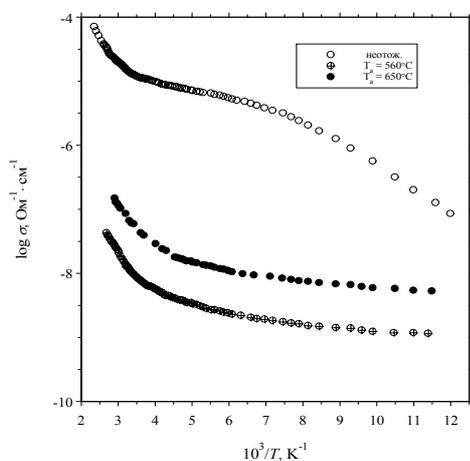


Рис.3 Температурные зависимости фотопроводимости для пленок a-Si:H n-типа, при интенсивности освещения 60 мВт/см² (пленки 4 – 6).

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 γ увеличиваются с уменьшением температуры, приближаясь к $\gamma \approx 1$. Предположено, что такие изменения σ_{ph} и γ 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 σ_{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 ϵ_2 -проводимость по состояниям хвоста валентной зоны.

2. Установлено, что наличие прыжковой ε_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 ε_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 γ 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 γ увеличиваются, приближаясь к $\gamma \approx 1$. Предположено, что эти температурные изменения σ_{ph} и γ 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 ϵ_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 ϵ_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