

УДК 621.315.592

ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ПЛЕНОК МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМ УРОВНЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ БОРОМ

А. Г. Казанский, П. А. Форш

(кафедра физики полупроводников)

E-mail: forsh@phys.msu.su

Исследовано влияние освещения пленок микрокристаллического гидрированного кремния, слабо легированных бором, на их электрические и фотоэлектрические параметры. Обнаружено изменение проводимости и фотопроводимости пленок после их освещения в атмосфере сухого воздуха. Освещение в вакууме не изменяло параметров пленок *p*-типа и уменьшало проводимость пленок *n*-типа. Полученные результаты объясняются в рамках модели, предполагающей влияние адсорбированного пленками кислорода на фотоиндуцированные изменения параметров.

Микрокристаллический гидрированный кремний ($\mu\text{s-Si:H}$) в последнее время привлекает к себе внимание исследователей, так как уже используется в некоторых оптоэлектронных приборах и обладает большим потенциалом для дальнейших технических приложений. Интерес к $\mu\text{s-Si:H}$, в частности, связан с тем, что технология его получения близка к технологии получения широко используемого сегодня в оптоэлектронике аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$). В то же время $\mu\text{s-Si:H}$ имеет по сравнению с последним целый ряд преимуществ. В первую очередь к ним относится стабильность параметров нелегированных пленок $\mu\text{s-Si:H}$ с большой долей кристаллической фазы ($> 60\%$) при длительном их освещении [1, 2].

Нелегированный $\mu\text{s-Si:H}$ является материалом *n*-типа из-за неконтролируемо вводимого в пленки кислорода в процессе их осаждения и имеет большую проводимость и малую фоточувствительность [3]. Это не позволяет использовать такой материал для изучения фотоэлектрических и оптических явлений, которые могут иметь место в пленках микрокристаллического кремния, в частности возможного изменения параметров при освещении. Однако при слабом легировании пленок $\mu\text{s-Si:H}$ бором их проводимость уменьшается, а фоточувствительность увеличивается. Пленки $\mu\text{s-Si:H}$ с концентрацией введенного бора 10^{17} – 10^{18} см $^{-3}$ имеют значительную фоточувствительность и обладают проводимостью *p*-типа. В настоящее время в литературе практически отсутствуют данные о влиянии освещения на проводимость и фотопроводимость пленок $\mu\text{s-Si:H}$ с различным уровнем легирования бором. Так, авторы работы [3] наблюдали слабые изменения полной проводимости (т.е. проводимости, равной сумме темновой проводимости и фотопроводимости) при освещении $\mu\text{s-Si:H}$, слабо легированного бором, однако детального исследования этого явления не проводили. В то же время, по

нашему мнению, исследование именно таких пленок позволяет изучать возможные фотоиндуцированные процессы, происходящие в микрокристаллическом кремнии. Поэтому в настоящей работе мы провели систематические исследования влияния освещения на электрические и фотоэлектрические свойства слабо легированных бором пленок $\mu\text{s-Si:H}$.

Пленки $\mu\text{s-Si:H}$ толщиной 0.6–0.7 мкм были получены в Марбургском университете (Германия) методом осаждения на кварцевых подложках при разложении в тлеющем разряде моносилана (SiH_4), сильно разбавленного водородом (содержание SiH_4 в газовой смеси составляло $\sim 1.5\%$). Температура подложки в процессе осаждения пленок была равна 220 °С. На поверхности пленок напылялись магниевые контакты. Легирование бором осуществлялось путем введения диборана B_2H_6 в реакционную камеру. Объемное отношение газов $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ при этом составляло $2 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $5 \cdot 10^{-6}$ и 10^{-5} для образцов 1, 2, 3, 4 и 5 соответственно. Исследования влияния освещения на параметры пленок проводились при комнатной температуре как в вакууме, так и в атмосфере. В качестве источника излучения использовалась лампа накаливания с тепловым фильтром и интенсивностью света 60 мВт/см 2 . Перед измерениями пленки отжигались в течение 30 мин в вакууме 10^{-3} Па при температуре 180 °С.

Согласно данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, исследованные пленки $\mu\text{s-Si:H}$ состоят из микрокристаллов размерами от 3 до 30 нм, которые формируют колонны диаметром $30 \div 100$ нм, расположенные перпендикулярно поверхности пленки. Анализ спектров рамановского рассеяния показал, что кристаллическая компонента в исследуемых пленках составляет примерно 85%. По данным термоэдс, образцы 1 и 2 обладают проводимостью *n*-типа, а образцы 3, 4, 5 — проводимостью *p*-типа.

Исследования показали, что изменения темновой проводимости (σ_d) в результате освещения зависят от условий, в которых оно проводилось. На рис. 1 показаны зависимости относительного изменения темновой проводимости σ_d^B/σ_d^A исследованных пленок от времени их освещения. Здесь σ_d^A и σ_d^B — соответственно проводимости пленок до и после освещения. Заметим, что изменения проводимости были одинаковы при освещении пленок как в окружающей атмосфере, так и в специально созданной атмосфере сухого воздуха. Исходные значения проводимости восстанавливаются после отжига пленок в вакууме при температуре 180 °С. Как видно из рис. 1, освещение в атмосфере по-разному влияет на проводимость пленок *n*- и *p*-типа. Освещение пленок *p*-типа увеличивает их проводимость. В то же время освещение пленок *n*-типа либо не изменяет проводимости (кривая 1), либо приводит к немонотонному изменению σ_d^B/σ_d^A (кривая 2). В последнем случае проводимость пленки сначала уменьшается, а затем возрастает. Измерения показали, что освещение в вакууме не изменяет проводимости пленок *p*-типа и вызывает монотонное уменьшение проводимости пленки *n*-типа (кривая 2' на рис. 1).

На рис. 2 представлены значения отношения σ_d^B/σ_d^A после четырехчасового освещения пленок в атмосфере и в вакууме в зависимости от величины темновой проводимости, которой обладали пленки после отжига. Видно, что эффект влияния освещения на проводимость исследованных пленок возрастает с уменьшением их проводимости в отожженном состоянии.

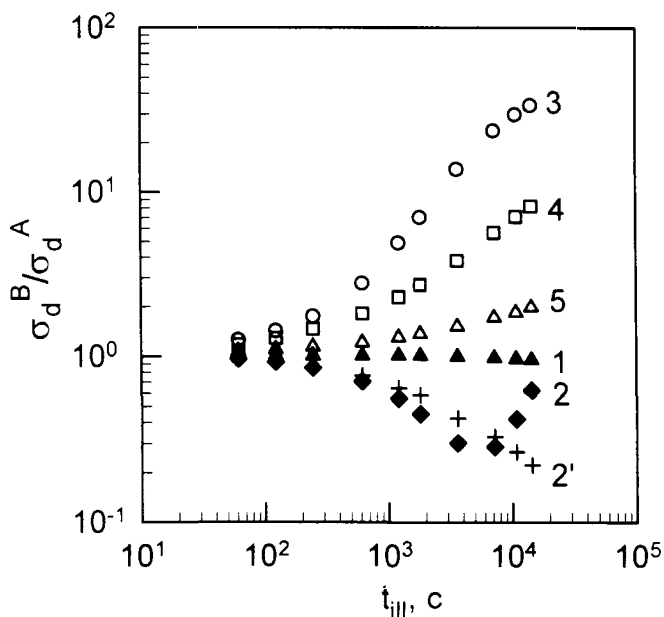


Рис. 1. Зависимость относительного изменения темновой проводимости σ_d^B/σ_d^A от времени освещения t_{ill} в атмосфере (кривые 1–5) и в вакууме (кривая 2'). Номера кривых на графике соответствуют номерам исследованных образцов

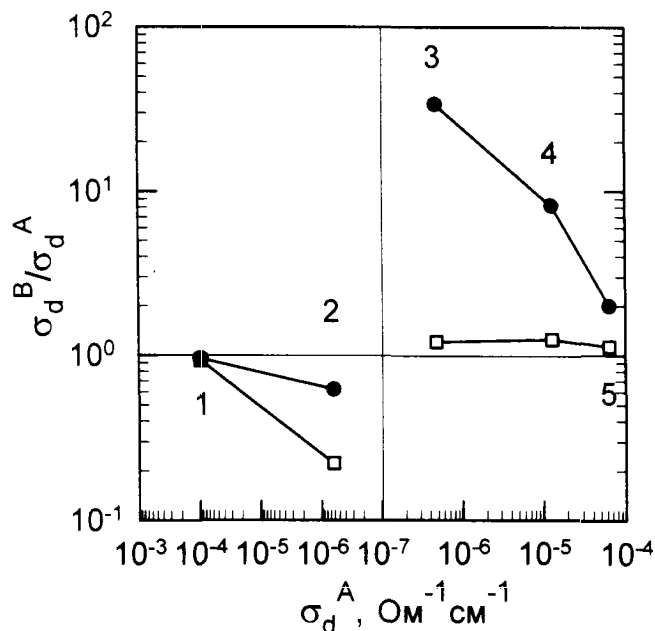


Рис. 2. Зависимость относительного изменения темновой проводимости σ_d^B/σ_d^A после освещения пленок в течение четырех часов в атмосфере (●) и в вакууме (□) от проводимости в отожженном состоянии σ_d^A . Цифры на графике соответствуют номерам образцов

Фотопроводимость ($\Delta\sigma_{\text{ph}}$) всех исследованных пленок, как показали измерения, практически не изменяется при освещении их в вакууме. С другой стороны, при освещении в атмосфере для пленок *p*-типа наблюдается некоторое увеличение фотопроводимости. Изменения отношения фотопроводимости после освещения пленок ($\Delta\sigma_{\text{ph}}^B$) в течение четырех часов как в вакууме, так и в атмосфере к фотопроводимости пленок в отожженном состоянии ($\Delta\sigma_{\text{ph}}^A$) в зависимости от $\Delta\sigma_{\text{ph}}^A$ показаны на рис. 3.

Рассмотрим полученные результаты. Известно, что структура $\mu\text{c-Si:H}$ сформирована из кристаллической фазы, аморфной фазы (*a-Si:H*) и пор. Так как в исследованных образцах велика доля кристаллической фазы, то можно предположить, что большинство колонн из микрокристаллов кремния соприкасаются друг с другом, образуя систему, в которой носитель может двигаться от одного электрода к другому только по колоннам и границам между ними, минуя более высокоомные аморфные и пористые включения. В местах, где колонны соприкасаются друг с другом, образуются потенциальные барьеры. Кроме того, на границах колонн с аморфной фазой или порами также вероятно образование потенциальных барьеров.

При освещении образцов в атмосфере сухого воздуха, согласно нашим данным, происходят значительные увеличения проводимости у образцов *p*-типа. Так как в вакууме изменений проводимости при освещении у этих образцов не наблюдалось, то, по-видимому, отмеченный эффект связан с присутствием кислорода. Естественно предположить, что кислород может адсорбироваться на внешней

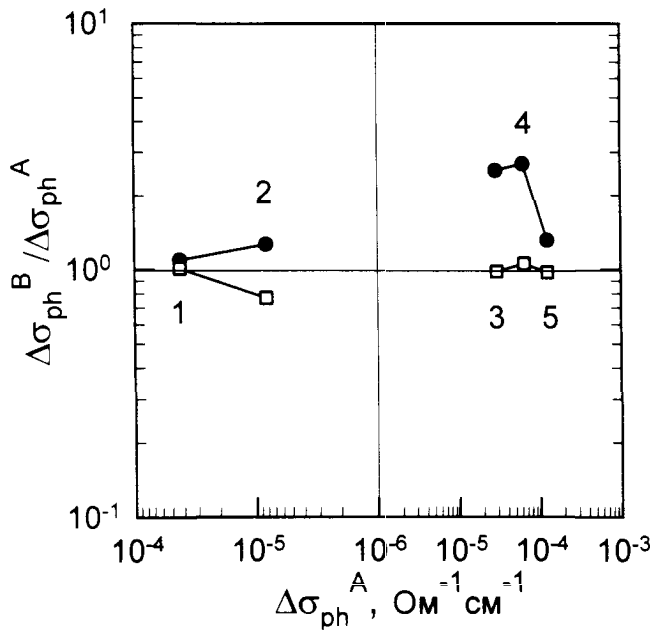


Рис. 3. Зависимость относительного изменения фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}^B/\Delta\sigma_{ph}^A$ после освещения пленок в течение четырех часов в атмосфере (●) и в вакууме (□) от фотопроводимости в отожженном состоянии $\Delta\sigma_{ph}^A$. Цифры на графике соответствуют номерам образцов

поверхности пленки, а также проникать в поры в глубь пленки. Известно, что кислород, адсорбированный на поверхности, обладает большим сечением захвата для электрона и малым сечением захвата для дырки, поэтому фотогенерированные электроны будут захватываться на состояния адсорбированных молекул кислорода. Потенциальный барьер, связанный с присутствием тонкого окисного слоя на поверхности колонн, препятствует выбросу захваченных электронов в объем колонны и их рекомбинации с неравновесными дырками. По нашему мнению, это может приводить к увеличению концентрации свободных дырок в пленке и, следовательно, к наблюдаемому увеличению проводимости после прекращения освещения. Ранее подобное объяснение увеличения концентрации свободных дырок в $\mu\text{c-Si:H}$ при его освещении в атмосфере сухого воздуха было дано в работе [4]. Относительное изменение проводимости, связанное с рассмотренным процессом, должно уменьшаться с ростом проводимости материала, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 2).

Предложенная модель позволяет также объяснить наблюдаемое увеличение фотопроводимости при освещении в атмосфере пленок $\mu\text{c-Si:H}$ *p*-типа. При захвате электронов на адсорбированные кислородные состояния происходит разделение фотогенерированных электронов и дырок, что приводит к увеличению времени жизни дырок и, следовательно, к увеличению фотопроводимости. По нашему мнению, отжиг пленки должен приводить к десорбции молекул кислорода с поверхности колонн и соответственно к отсутствию фотоиндуцированных

изменений проводимости и фотопроводимости при освещении в вакууме отожженных пленок *p*-типа.

В случае образцов *n*-типа захват неравновесных электронов на состояния адсорбированного на поверхности кислорода не должен приводить к монотонному увеличению проводимости и фотопроводимости материала в результате его освещения в атмосфере, что и наблюдается в эксперименте.

Отдельного рассмотрения заслуживают наблюдаемые изменения проводимости для образца 2, который является материалом *n*-типа. При освещении образца 2 в вакууме проводимость уменьшается (кривая 2' на рис. 1). По нашему мнению, это может свидетельствовать об образовании дефектов в образце при его освещении. Процесс образования при освещении дефектов типа оборванных связей хорошо изучен в *a-Si:H* [5, 6]. Можно предположить, что в $\mu\text{c-Si:H}$, как и в *a-Si:H*, при освещении образуются дефекты типа оборванных связей. Согласно [7, 8], большинство оборванных связей в $\mu\text{c-Si:H}$ находится на границах колонн. Поэтому возможно, что при освещении $\mu\text{c-Si:H}$ в результате рекомбинации неравновесных носителей вблизи границ колонн выделяется энергия, которая идет на образование дополнительных оборванных связей на границах колонн. По-видимому, образование оборванных связей происходит во всех исследованных образцах, однако изменение их концентрации может проявляться лишь в образцах с малой исходной концентрацией дефектов. Можно предположить, что образец 2, в отличие от других исследованных образцов, имеет меньшую плотность состояний на границе раздела между колоннами. Поэтому при образовании дополнительных состояний, связанных с дефектами, высота потенциального барьера на границах между колоннами может увеличиться [9]. Увеличение высоты барьера должно привести к уменьшению подвижности электронов, а значит, и к уменьшению проводимости. На изменение высоты барьера и соответственно энергии активации подвижности в образце 2 косвенным образом указывают представленные на рис. 4 температурные зависимости фотопроводимости для образца 2 в отожженном состоянии (кривая А) и после его освещения в вакууме в течение четырех часов (кривая В). В области низких температур температурные зависимости фотопроводимости имеют активационный характер. Наблюдаемое увеличение энергии активации температурной зависимости фотопроводимости образца 2 после его освещения в вакууме может быть связано с увеличением энергии активации подвижности, определяемой потенциальным барьером на границах колонн.

Исследования показали, что при освещении образца 2 в результате уменьшения подвижности электронов его проводимость может стать биполярной. Поэтому наблюдаемый рост проводимости

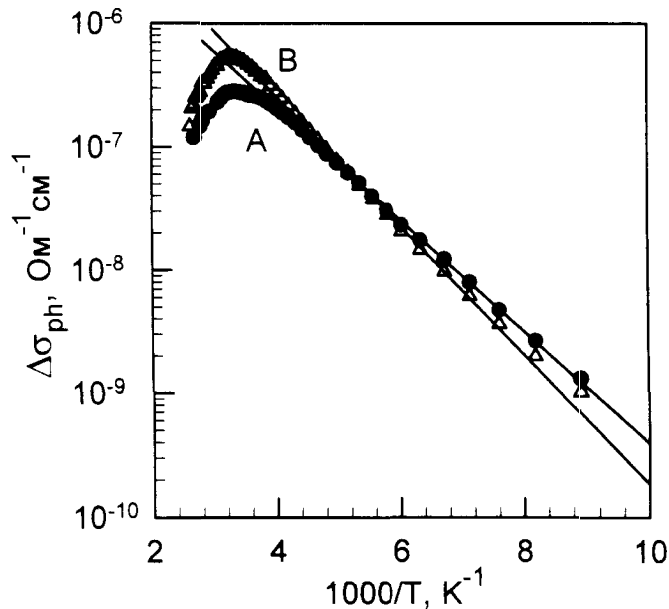


Рис. 4. Температурные зависимости фотопроводимости образца 2 в отожженном состоянии (А) и после его освещения в течение четырех часов в вакууме (В). Измерения проводились при освещении пленки светом с энергией кванта $h\nu = 1.8$ эВ и интенсивностью $I = 6 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ ·с $^{-1}$

образца 2 после его длительного освещения в атмосфере (кривая 2 на рис. 1), возможно, объясняется увеличением вклада дырочной составляющей проводимости, так же как и в рассмотренных выше образцах *p*-типа.

Авторы выражают благодарность д-ру Х. Меллу за предоставление для исследований образцов микрокристаллического кремния.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России — фундаментальные исследования».

Литература

1. Hsiang-na Liu, Ming-de Xu // Solid State Commun. 1986. **58**, No. 9. P. 601.
2. Roca i Cabarrocas P., Brenot R., Bulkin P. et al. // J. Appl. Phys. 1999. **86**, No. 12. P. 7079.
3. Fluckiger R., Meier J., Goetz M., Shah A. // J. Appl. Phys. 1995. **77**, No. 2. P. 712.
4. Казанский А.Г., Козлов С.Н., Мелл Х., Фориш П.А. // Письма в ЖТФ. 2000. **26**, № 10. С. 17.
5. Staebler D.L., Wronsky C.R. // Appl. Phys. Lett. 1977. **31**. P. 292.
6. Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C. // Phys. Rev. 1985. **B32**. P. 23
7. Lips K., Kanschak P., Will D. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 1998. **227–230**. P. 1021.
8. Finger F., Muller J., Maltzen C. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2000. **266–269**. P. 511.
9. Martins R., Ferreira I., Fortunato E. // Solid State Phenomena. 1995. **44–46**. P. 299.

Поступила в редакцию
23.05.01

УДК 541.37:541.1:541.183.03

ШТАРКОВСКИЕ СДВИГИ ПОЛОСЫ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЕЙ, АДСОРБИРОВАННЫХ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

В. Б. Зайцев, Г. С. Плотников, С. А. Руднева

(кафедра общей физики и молекулярной электроники)

E-mail: vz@hofme.phys.msu.su

Экспериментально исследованы сдвиги спектра флуоресценции молекул красителя, адсорбированных в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра–Блоджетт поливинилиденфторида с трифторэтиленом. Обсуждаются возможные механизмы этих явлений. С применением теории Ландау получены выражения, описывающие температурную зависимость положения максимума спектра флуоресценции молекул красителя, внедренных в пленку. Продemonстрировано хорошее согласие экспериментальных данных с теоретическими оценками.

В последние годы в связи с дискуссией о возможности сегнетоэлектричества в тонких пленках большой интерес исследователей вызывают упорядоченные пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), приготовленные из сополимера винилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ) [1, 2]. В таких пленках наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход в районе точки Кюри, растянутый из-за неоднородности пленки [3].

Следует отметить, что ранее в течение многих

лет исследовались только достаточно толстые (порядка 1 мкм и более) «наливные» пленки сополимеров ПВДФ [4, 5], которые не являются изначально упорядоченными. Технология их поляризации требует предварительного выдерживания в сильном электрическом поле перед каждым повторным экспериментом, в чем нет необходимости при работе с ленгмюровскими пленками, структура и ориентация которых закладывается в момент создания.