

## ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 621.315.592

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a-Si:H, ПОДВЕРГНУТЫХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ В ВОДОРОДЕ****И. А. Курова, М. А. Нальгиева, Н. Н. Ормонт***(кафедра физики полупроводников)*

E-mail: ormont@phys.msu.ru

Обнаружена фотопроводимость пленок a-Si:H, подвергнутых термическому отжигу в атмосфере водорода при температуре  $T_a \geq 560^\circ\text{C}$ . В области низких температур темновая проводимость отожженных пленок определяется прыжковым механизмом с переменной длиной прыжка. Наличие прыжкового транспорта свидетельствует о высокой плотности состояний оборванных связей кремния ( $\rho \sim 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ). Показано, что появление фотопроводимости исследованных пленок после отжига может быть связано с образованием фоточувствительного слоя, имеющего микрокристаллитную структуру.

Влияние высокотемпературного отжига на свойства пленок a-Si:H исследовалось в ряде работ [1–6]. Целью этих исследований было определение изменений параметров материала и его свойств, обусловленных структурными перестройками аморфной сетки при температуре отжига  $T_a$  выше температуры получения пленки a-Si:H. Было установлено, что после высокотемпературного отжига изменяются темновая проводимость и фотопроводимость, спектральные зависимости поглощения, спектры комбинационного рассеяния и другие характеристики материала. Это, в частности, обусловлено тем, что при температурах выше  $400^\circ\text{C}$ , когда происходит эффузия водорода, изменяется концентрация водородно-кремниевых связей, увеличивается концентрация активных атомов примеси, а при температурах выше  $650^\circ\text{C}$  образуется микрокристаллическая фаза. В работе [7] после отжига пленок a-Si:H при  $500^\circ\text{C}$  наблюдалось изменение структуры с образованием новой модификации кремния — силицина. Полной же картины изменений свойств a-Si:H после высокотемпературного отжига до настоящего времени нет.

Отметим, что в известных нам работах высокотемпературный отжиг пленок a-Si:H проводился в вакууме или в потоке азота. В настоящей работе высокотемпературный отжиг пленок a-Si:H проводился в потоке водорода. Отжиг в водороде влияет на скорость эффузии водорода из пленки и может изменять характер структурной перестройки аморфной сетки, а также уменьшать механические повреждения пленки, возникающие в процессе выхода водорода.

Нами исследовались пленки a-Si:H, полученные из силана\*) методом осаждения в плазме ВЧ тлею-

щего разряда при температуре кварцевой подложки  $T_s = 310^\circ\text{C}$ . Толщина пленок составляла около 1 мкм. Исследованные пленки a-Si:H — неотожженная (контрольная) и отожженные в течение 30 мин при температурах  $560$  и  $650^\circ\text{C}$  — были вырезаны из одной пластины. Контакты из Al в компланарной конфигурации напылялись одновременно на все пленки.

В работе измерялись темновая проводимость, фотопроводимость и люксамперные характеристики пленок в интервале температур  $90\text{--}460$  К. Спектры поглощения снимались при комнатной температуре. Эти измерения показали, что в результате отжига пленок в атмосфере водорода при температуре  $T_a > 560^\circ\text{C}$  изменяются оптические, электрические и фотоэлектрические свойства пленок. При этом в отличие от ранее исследованных нами пленок, отожженных в вакууме [5, 6], в пленках, отожженных в водороде, наряду с прыжковой проводимостью наблюдалась фотопроводимость. Фотоэдс и нагрев пленки во время ее освещения отсутствовали.

На рис. 1 показаны спектральные зависимости коэффициента поглощения  $\alpha$  в координатах Тауца для неотожженной пленки и пленок, отожженных при  $560$  и  $650^\circ\text{C}$ . Экстраполируя зависимости к значению  $\alpha = 0$ , мы получаем значения оптической ширины щели подвижности  $E_g$ . Видно, что для неотожженной пленки она равна  $1.78$  эВ, а для отожженных при  $560$  и  $650^\circ\text{C}$  — соответственно  $1.52$  и  $1.48$  эВ. Таким образом, при увеличении температуры отжига  $E_g$  уменьшается, оставаясь, однако, больше значения  $E_g = 1.4$  эВ для пленок аморфного негидрированного кремния. Это, по-видимому, указывает на присутствие остаточного водорода в отожженных пленках.

Приведенные на рис. 1 коэффициенты поглощения  $\alpha(h\nu)$  были вычислены по данным спектров

\*) Пленки были выращены в ГИРЕДМЕТе.

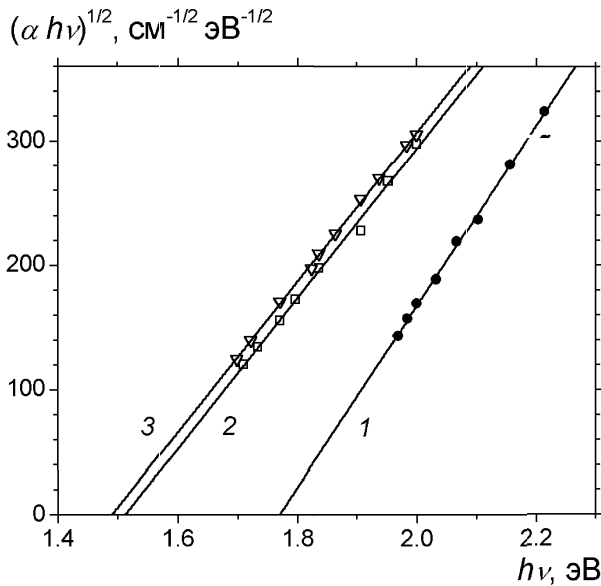


Рис. 1. Спектральные зависимости  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  для пленок a-Si:H (неотожженной пленки 1 и отоженных в водороде при температурах 560 и 650 °C пленок 2 и 3), вычисленные из экспериментально измеренных спектров пропускания этих пленок

пропускания пленок  $T(h\nu)$  по формуле, приведенной в работе [8]:

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

Здесь  $n$  — показатель преломления пленки,  $n_s = 1.45$  — показатель преломления подложки, а  $d$  — толщина пленки. Формула (1) применима для структуры, состоящей из плоскопараллельных пленки и подложки, в области сильного поглощения пленки ( $T < 0.2$ ) в отсутствие поглощения подложки ( $\alpha_s = 0$ ). Эти условия выполняются для наших пленок в области энергий фотонов  $h\nu > 1.9$  эВ для неотожженных пленок и  $h\nu > 1.7$  эВ для отоженных пленок.

В области сильного поглощения показатель преломления  $n(h\nu)$ , необходимый для вычисления значений  $\alpha(h\nu)$  по формуле (1), определялся следующим образом. Из измеренных нами спектров пропускания света в области слабого поглощения пленок определялись значения коэффициентов пропускания в максимумах и минимумах интерференции  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$ , по которым вычислялись значения  $n(h\nu)$  в области слабого поглощения; полученные зависимости  $n(h\nu)$  экстраполировались на область сильного поглощения [9, 10], а затем использовались для вычисления  $\alpha(h\nu)$  по формуле (1).

На рис. 2 приведены температурные зависимости темновой проводимости исследуемых пленок. Измерения проводились при значениях напряженности электрического поля в области линейного участка ВАХ. Видно, что темновая проводимость контрольной пленки изменяется по активационному закону

$$\sigma_d = \sigma_0 \exp \left( -\frac{E}{kT} \right). \quad (2)$$

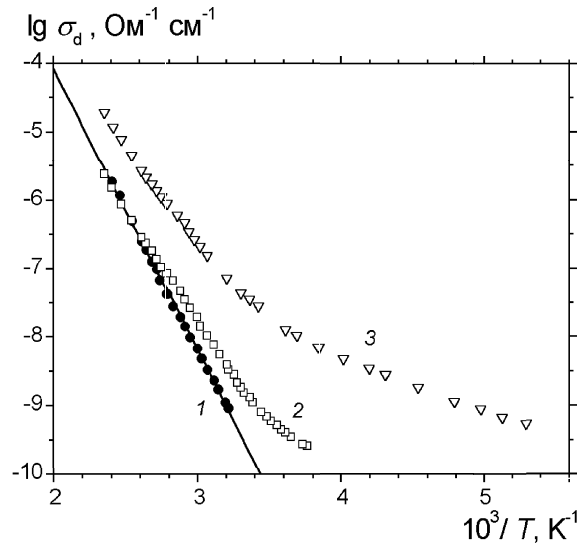


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости пленок 1, 2, и 3 (сплошные кружки, квадраты и треугольники соответственно)

Вычисленные значения энергии активации  $E = 0.8$  эВ и предэкспоненциального множителя  $\sigma_0 = 3.2 \cdot 10^4$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> характерны для зонного механизма проводимости.

Температурные зависимости и величины темновой проводимости неотожженной и отоженных пленок существенно различны. Проводимость отоженных пленок имеет значительную величину в области низких температур, и зависимость  $\sigma(T)$  во всем интервале температур уже не описывается активационным законом. В области низких температур в отоженных пленках проводимость хорошо описывается формулой для трехмерной прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка

$$\sigma_h(T) = A \exp \left[ -\left( \frac{T_0}{T} \right)^{0.25} \right]. \quad (3)$$

Из рис. 2 видно, что величина прыжковой проводимости для пленки 3 больше, чем для пленки 2. Поэтому измерения проводимости пленки 3 проведены в большем температурном интервале. Это позволило нам определить параметры прыжковой проводимости в пленке 3 с большей точностью. Полученные параметры имеют следующие значения:  $A = 1.5 \cdot 10^5$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>,  $T_0 = 2.3 \cdot 10^8$  К.

На рис. 3 показано, что экспериментально измеренная темновая проводимость  $\sigma_d$  пленки 3 в области высоких температур (треугольники) имеет температурную зависимость, отличающуюся от экстраполированной в эту область зависимости прыжковой проводимости (кривая 1), при этом величина измеренной проводимости  $\sigma_d$  превышает величину прыжковой проводимости  $\sigma_h$ . Вычитая экстраполированные значения прыжковой проводимости из измеренных значений проводимости  $\sigma_d$  в этой области температур, мы получаем значения проводимости

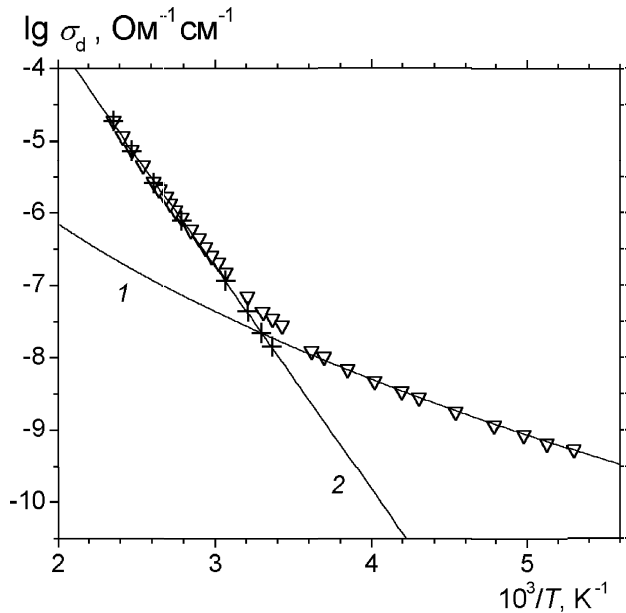


Рис. 3. Экспериментально измеренные величины темновой проводимости  $\sigma_d$  пленки 3 (треугольники), представленные суммой величин трехмерной прыжковой проводимости  $\sigma_h(T) = 1.5 \cdot 10^5 \exp(-2.3 \cdot 10^8/T^{0.25})$  (кривая 1) и зонной проводимости  $\sigma_c = 3.1 \cdot 10^2 \exp(-0.62/kT)$  (кривая 2). Точки на кривой 2 (крестики) вычислены как разность измеренных величин  $\sigma_d$  и  $\sigma_h$ , соответствующих кривой 1

(крестики на кривой 2), температурная зависимость которой описывается активационным законом

$$\sigma_c(T) = \sigma_{03} \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $\sigma_{03} = 3.2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E_3 = 0.62 \text{ эВ}$ . Полученное значение предэкспоненциального множителя  $\sigma_{03}$  указывает на то, что  $\sigma_c$  — зонная проводимость, а не прыжковая по состояниям хвоста зоны.

По полученным значениям  $\sigma_{03}$  и  $E_3$  можно оценить положение уровня Ферми в щели подвижности пленки 3 по формуле [11]

$$E_c - F = E_{03} + kT \ln\left(\frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{03}}\right), \quad (5)$$

где  $\sigma_{\min}$  — минимальная металлическая проводимость.

В предположении, что величина  $\sigma_{\min}$  в отожженных пленках та же, что и в неотожженных, т.е.  $\sigma_{\min} \cong 2 \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [12], получаем  $E_c - F = E_{03} = 0.62 \text{ эВ}$ . Таким образом, уровень Ферми в отожженной пленке 3 в исследованной области температур расположен вблизи середины щели подвижности, где расположены энергетические уровни оборванных связей кремния [13]. Это указывает на то, что прыжковая проводимость в отожженных пленках осуществляется по оборванным связям кремния. Определив параметр  $T_0$ , мы можем найти плотность состояний оборванных связей  $\rho$  из соотношения [14]

$$\rho = \frac{17.6}{ka^3 T_0}, \quad (6)$$

где  $a$  — радиус локализации электрона,  $k$  — постоянная Больцмана.

Принимая радиус локализации равным  $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ , находим, что в пленке 3, отожженной при  $T_a = 650^\circ \text{C}$ , плотность состояний оборванных связей  $\rho \cong 7.1 \cdot 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ .

На рис. 4 показаны температурные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  для неотожженной (кривая 1) и отожженных (кривые 2, 3) пленок a-Si:H при освещении белым светом от кварцевой галогенной лампы с интенсивностью  $W = 40 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ .

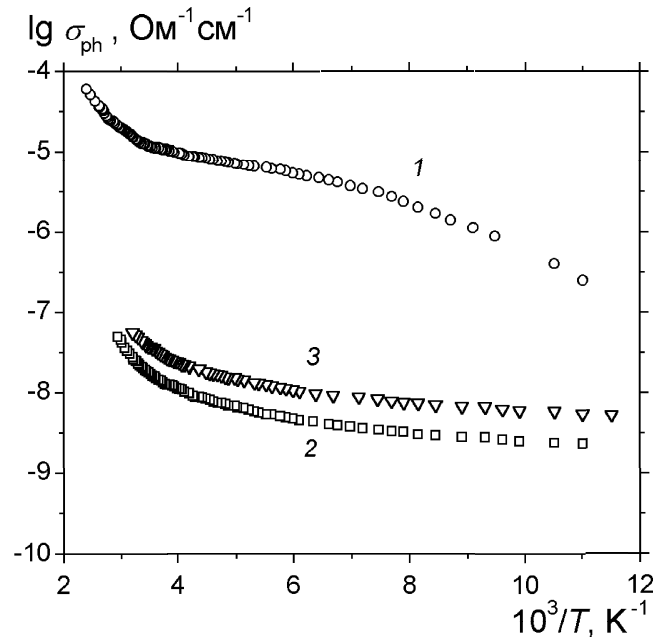


Рис. 4. Температурные зависимости фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  для пленок 1, 2, и 3 (кружки, квадраты и треугольники соответственно) — при интенсивности освещения  $W = 40 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$

Видно, что величина фотопроводимости для неотожженной пленки существенно выше, чем для отожженных пленок. Фотопроводимость обоих типов пленок уменьшается при понижении температуры, однако вид их температурных зависимостей в области низких температур различен. Для отожженных пленок наблюдается стремление величины фотопроводимости к насыщению, а для неотожженной пленки наблюдается более резкое падение фотопроводимости с понижением температуры.

Измерения зависимости фотопроводимости исследованных пленок от интенсивности освещения  $W$  показали, что  $\sigma_{ph} \sim W^\gamma$ , а показатель степени  $\gamma$  слабо изменяется с температурой как для отожженных, так и для неотожженной пленок. На рис. 5 видно, что для отожженной пленки 3 величина  $\gamma$  изменяется в интервале 0.8–0.9, а для неотожженной пленки — в интервале 0.65–0.75.

Ранее в работе [6] в пленках a-Si:H, подвергнутых высокотемпературному отжигу в вакууме при  $T_a = 550^\circ \text{C}$ , также наблюдалась трехмерная прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка по оборванным связям кремния. Однако фотопро-

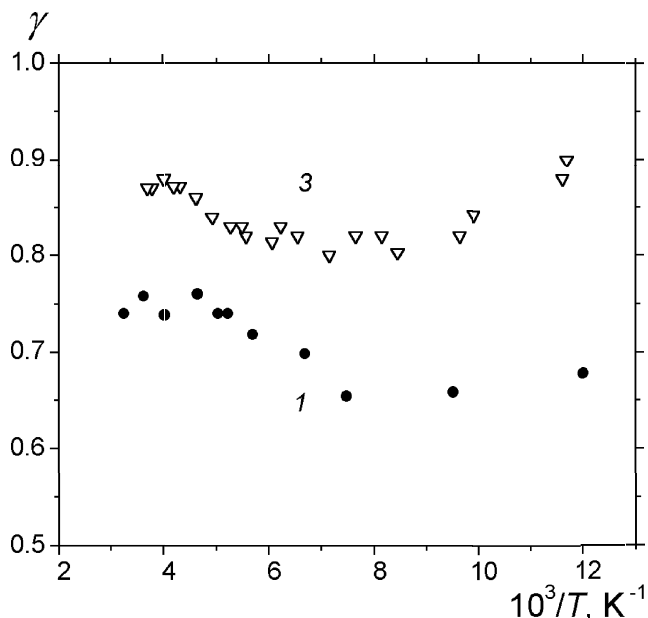


Рис. 5. Температурные зависимости показателей степени  $\gamma$  люкс-амперных характеристик пленок 1 (кружки) и 3 (треугольники), определенных в интервале интенсивностей от 40 до 2 мВт·см<sup>-2</sup>

водимость в этих пленках не наблюдалась, хотя плотность состояний оборванных связей — основных центров рекомбинации — была практически равна значению в отожженных в водороде пленках, исследованных в настоящей работе.

В работе [15] показано, что пленка микрокристаллического аморфного кремния, полученная из силана, разбавленного водородом, методом осаждения в плазме высокочастотного разряда и содержащая кристаллическую фазу кремния в размере 12% объема, имеет значительную фотопроводимость ( $\sigma_{ph} \approx 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) и низкую темновую проводимость. Соответственно обнаруженную в настоящей работе фотопроводимость пленок a-Si:H, отожженных в водороде, можно связать с наличием в них тонкого фотопроводящего микрокристаллического слоя, который почти не влияет на темновую проводимость пленки. Этот фотопроводящий слой мог возникнуть на границе с подложкой в результате образования кристаллитов малого размера в процессе отжига пленки в водороде при высокой температуре ( $T_a = 600 \div 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Непосредственное обнаружение этого микрокристаллического слоя методом измерения спектров ком-

бинационного рассеяния света при освещении пленки со стороны подложки оказалось невозможным, поскольку области длин волн комбинационного рассеяния пленки a-Si:H и подложки из кварцевого стекла находятся в одной области спектра. Измерения же спектров комбинационного рассеяния света отожженных пленок при освещении их со стороны пленки не давали информации о слое пленки вблизи подложки, поскольку свет от аргонового лазера, используемого в установке, сильно поглощался в верхних слоях пленки.

Для получения информации о наличии фотопроводящего слоя и о его природе в исследованных в настоящей работе отожженных в водороде пленках необходимы дальнейшие исследования.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь и обсуждение работы И. П. Звягину и А. Г. Казанскому.

Работа выполнена при поддержке программы «Интеграция».

#### Литература

1. Stabler D.L., Pankov J.I. // *App. Phys. Lett.* 1980. **37**. P. 609.
2. Gody G.D., Abeles B., Brooks B. et al. // *J. Non-Cryst. Sol.*, 1983. **59**. P. 325.
3. Tsu R., Hernander J.G., Pollak F.H. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1984. **66**. P. 109.
4. Mitra S., Gleason K.K., Jia H. // *J. Phys. Rev. B*. 1993. **48**. P. 2175.
5. Курова И.А., Мелешко Н.В., Ларина Э.В., Хлебникова О.П. // *ФТТ*. 1996. **30**. С. 12.
6. Курова И.А., Ормонт Н.Н., Теруков Е.И. и др. // *ФТТ*. 2001. **35**. С. 367.
7. Машин А.И., Хохлов А.Ф. // *ФТП*. 1999. **33**. P. 1434.
8. Валеев А.Л. // *Оптика и спектроскопия*. 1963. **15**. С. 500.
9. Swanepoel R. // *J. Phys. E*. 1984. **17**. P. 896.
10. Swanepoel R. // *J. Opt. Soc. Am.* 1985. **2**. P. 1339.
11. Overhof H., Beyer W. // *Phil. Mag. B*. 1983. **47**. P. 377.
12. Kakalios J., Street R.A. // *Phys. Rev. B*. 1986. **34**. P. 6014.
13. Morgado E. // *Phil. Mag. B*. 1991. **63**. P. 529.
14. Звягин И.П. // *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*. М., 1984.
15. Kamei T., Stradins P., Malsude A. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. **74**. P. 1707.

Поступила в редакцию  
19.05.04