

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a -Si:H, ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ

© И.А.Курова, Н.В.Мелешко, Э.В.Ларина,
О.П.Хлебникова, А.Л.Громадин

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова,
119899 Москва, Россия
(Получена 25 ноября 1994 г. Принята к печати 23 января 1995 г.)

Исследовано влияние высокотемпературного отжига на проводимость σ_d и фотопроводимость σ_{ph} пленок аморфного кремния a -Si:H, легированных фосфором. Показано, что не наблюдается повышения σ_d и σ_{ph} пленок после отжига их при температурах $T_a < 450^\circ\text{C}$, как это наблюдалось в пленках, легированных бором, вследствие увеличения концентрации электрически активных атомов примеси В. Приводится возможное объяснение различного влияния отжига на пленки, легированные донорной и акцепторной примесью.

Известно [1], что введение водорода в легированные кристаллические кремний, германий, арсенид галлия вызывает «пассивацию» электрически активных атомов — переход их в электрически неактивное состояние. Высокотемпературный отжиг с эффузией водорода приводит к «активации» электрически неактивных атомов примесей — переходу их в электрически активное состояние. Установлено, что эти процессы ярко выражены в случае мелких акцепторных примесей (В, Ga, Al): в кристаллическом кремнии c -Si до 99% активных атомов примесей может быть пассивировано водородом [2]; для мелких донорных примесей в c -Si эффект пассивации очень слабый [3]. Предложен ряд механизмов, объясняющих эти эффекты и их различие для акципторных и донорных примесей [4,5]. Очевидно, что эффекты активации и пассивации примесей водородом могут иметь место и в аморфном гидрированном кремнии a -Si:H.

В предыдущей работе мы исследовали влияние высокотемпературного отжига на концентрацию электрически активных атомов бора в пленках a -Si:H [6]. В настоящей работе мы приводим данные исследований влияния высокотемпературного отжига на электрические и фотоэлектрические свойства пленок a -Si:H n -типа проводимости с фосфором. Пленки были выращены методом осаждения в плазме высокочастотного тлеющего разряда при температуре подложки

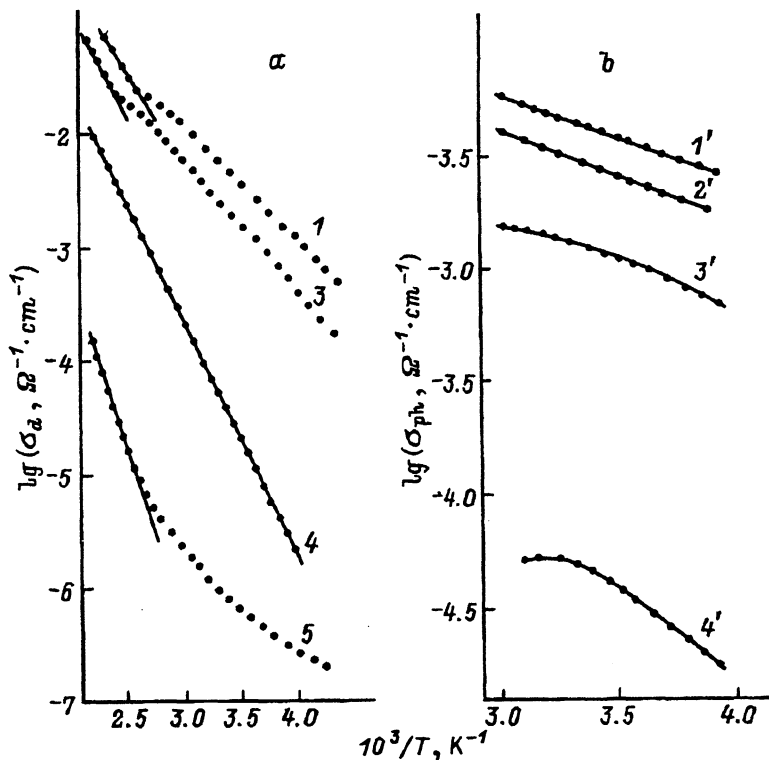


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости (а) и фотопроводимости (б) пленок $a\text{-Si:H}$, легированных фосфором концентрации $N_p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, контрольного образца (1, 1') и отожженных при температурах $T_a, ^\circ\text{C}$: 2' — 325; 3, 3' — 400; 4, 4' — 480; 5 — 560.

$T_s \approx 290^\circ\text{C}$. Определенная по методу SIMS концентрация атомов фосфора в пленках составляла $N_p \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, толщина пленок — $d = 0.1$ и 0.3 мкм. Высокотемпературный отжиг образцов при температурах $T_a = 310 \div 560^\circ\text{C}$ ($T_a > T_s$) проводился в вакууме при остаточном давлении $\sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ мм рт.ст. в течение $3 \div 5$ мин.

На рис. 1 показаны температурные зависимости темновой проводимости σ_d (а) и фотопроводимости σ_{ph} (б) пленок $a\text{-Si:H}\langle P \rangle$ ($d = 0.1$ мкм), контрольной (кривые 1, 1') и отожженных при разных температурах (кривые 3–5 и 2'–4'). Измерения проводились после отжига пленок в криостате при температуре 170°C в течение 30 мин и при охлаждении и нагревании его со скоростью ~ 5 К/мин. На кривых 1 и 3 в области температур ниже 400 К наблюдается «замороженная» темновая проводимость, величина которой зависит от скорости охлаждения и нагревания пленки [7]. Поэтому для характеристики пленок в таблице приведены значения энергии активации E_σ и предэкспоненциального множителя σ_0 для равновесной темновой проводимости при $T_a > 400^\circ\text{C}$. Из рис. 1 и таблицы видно, что после отжига при $T_a < 450^\circ\text{C}$ σ_d и σ_{ph} уменьшаются, при $T_a = 480^\circ\text{C}$ уменьшение σ_d и σ_{ph} значительно, кроме того мы не наблюдаем замороженной проводимости. Последнее может быть связано с уменьшением времени релаксации в систе-

Параметры температурной зависимости темновой проводимости (см. рис. 1)

Кривая	$T_a, ^\circ\text{C}$	$E_\sigma, \text{эВ}$	$\sigma_0, 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	—	0.31	2.8
2	325	0.32	3.0
3	400	0.35	4.0
4	480	0.41	4.0
5	560	0.63	16

Примечание. Кривая 2 на рис. 1 не показана.

ме дефект-примесь вследствие увеличения концентрации оборванных связей после их отжига [7]. Не исключено также влияние смещения уровня Ферми после отжига в область минимума плотности состояний ($E_c - E_F = E_\sigma = 0.41 \text{ эВ}$) [8]. В пленке, отожженной при $T_a = 560^\circ\text{C}$, в области температур ниже 300 К наблюдается отклонение от простой активационной зависимости, обусловленное наличием в ней заметной прыжковой проводимости. На рис. 2 показано, что прыжковая проводимость σ_h , равная разности между измеряемой темновой (σ_d) и активационной зонной проводимостью, экстраполированной в область смешанной проводимости (зонной и прыжковой) при низких температурах, (σ_{de}) можно описать законом Мотта

$$\sigma_h = \sigma_d - \sigma_{de} \sim \exp(-T_0/T)^{1/4}.$$

Определенная по наклону прямой величина $T_0 = 17.6\gamma^3/k\rho(E)$, где $\gamma^{-1} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ — радиус локализации электрона на состоянии вблизи E_F [9], дает значение плотности состояний вблизи уровня Ферми ($E_c - E_F = 0.6 \text{ эВ}$), равное $\rho \approx 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}$. Такая величина $\rho(E)$ близка к своему значению в негидрированном аморфном кремнии [10] и указывает на практически полную дегидрогенизацию пленки в процессе отжига при $T_a = 560^\circ\text{C}$. На пленках толщиной 0.3 мкм получены аналогичные результаты.

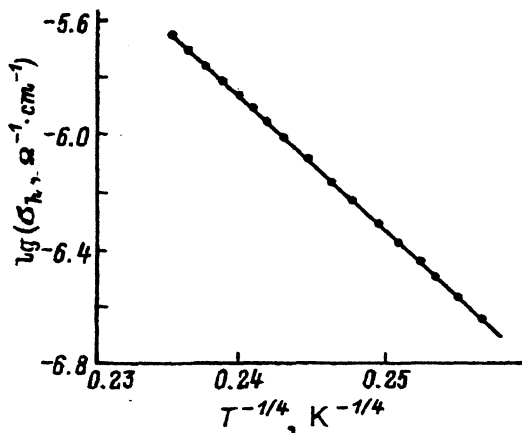


Рис. 2. Прыжковая темновая проводимость $\sigma_h = \sigma_d - \sigma_{de}$ при $T < 300 \text{ К}$ в зависимости от $(1/T)^{1/4}$.

Таким образом, в пленках, легированных фосфором, не наблюдается повышения проводимости и фотопроводимости после отжига при $T_a < 450^\circ\text{C}$, как это наблюдалось нами в пленках, легированных бором [6]. Это наглядно видно из рис. 3, где показаны значения темновой проводимости σ_d в области равновесной проводимости (при $T = 400^\circ\text{C}$) и ее энергия активации E_σ в зависимости от температуры отжига для пленок с бором и фосфором. Видно, что при $T_a < 450^\circ\text{C}$ поведение σ_d и E_σ для пленок n - и p -типа проводимости различно, при $T_a > 450^\circ\text{C}$ изменения σ_d и E_σ подобны.

Оба типа пленок выращены при достаточно высокой температуре подложки, что обуславливает преимущественное образование Si-H-связей. Термическая диссоциация последних наблюдается при $T_a > 450^\circ\text{C}$ [11], что обуславливает значительное увеличение концентрации оборванных связей в пленках n - и p -типа проводимости после отжига при $T_a > 450^\circ\text{C}$ и, как следствие, уменьшение σ_d , σ_{ph} , смещение E_F в глубь зоны. Отжиг при $T_a < 450^\circ\text{C}$ приводит к слабому увеличению концентрации оборванных связей, влияние которого на параметры пленок, легированных бором, не проявляется на фоне увеличения σ_d и σ_{ph} вследствие увеличения концентрации атомов электрически активного бора. В пленках n -типа проводимости с фосфором этот эффект (увеличение концентрации электрически активной примеси при отжиге) подобно тому, как и в c -Si, мал по величине. Это обусловлено различным механизмом пассивации водородом донорных примесей и разной концентрацией пассивированных донорных и акцепторных примесей. В работе [12] предложены модели пассивации атомов бора и фосфора. Водород пассивирует атом бора, внедряясь между четырехкратно координированными атомами B и Si, образуя Si-H-связь и взаимодействуя со ставшим трехкратно координированным электрически неактивным атомом бора. Мы предполагаем, что так как энергия термической диссоциации такой Si-H-связи меньше, чем одиночной, то

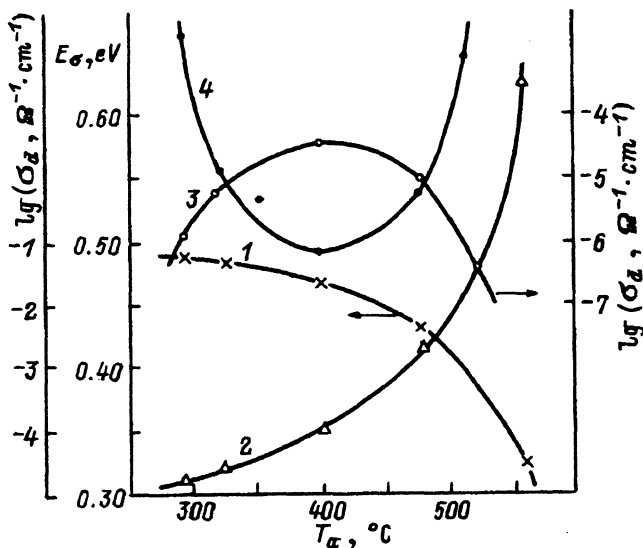


Рис. 3. Зависимости равновесной темновой проводимости σ_d при 400 К и ее энергии активации E_σ для пленок, легированных фосфором (1,2) и бором (3,4), в зависимости от температуры отжига T_a .

она диссоциирует при $T_a < 450^\circ\text{C}$. При этом происходит структурная перестройка трехвалентного атома бора в электрически активный четырехвалентный атом. В пленках $a\text{-Si:H}$, легированных фосфором, нет такой структуры со слабо связанным водородом. Пассивирующий атом водорода образует связь в антисвязывающем состоянии с ближайшим атомом кремния [12], а перестройка трехкратно координированного атома фосфора в электрически активное состояние требует большей энергии [13]. Кроме того, концентрация возникающих при росте пленки электрически неактивных атомов фосфора, по-видимому, как и при гидрировании $c\text{-Si}$, меньше. Вследствие этого мы не наблюдаем после высокотемпературного отжига эффекта увеличения темновой проводимости и фотопроводимости пленок, легированных фосфором.

Однако для более ясного понимания исследуемых эффектов влияния отжига на состояния примесей в пленках $a\text{-Si:H}$ требуются дополнительные исследования, в частности, структуры водородных связей.

Список литературы

- [1] S.J. Pearton, J.W. Corbett, J.S. Shi. J. Appl. Phys. A, **43**, 153 (1987).
- [2] M.L. Thewalt, E.C. Lightowler, Y.I. Pankove. Appl. Phys. Lett., **46**, 686 (1985).
- [3] N.M. Johnson, C. Herring, D.J. Chadi. Phys. Rev. Lett., **56**, 769 (1986).
- [4] P.J.H. Dentenur, C.G. Van de Walle, S.T. Pantelides. Phys. Rev. B, **39**, 10809 (1989).
- [5] K.S. Chang, D.S. Chadi. Phys. Rev. A, **40**, 11644 (1989).
- [6] И.А. Курова, А.Н. Лупачева, Н.В. Мелешко, Э.В. Ларина. ФТП, **28**, 1092 (1994).
- [7] R.A. Street, J. Kakalios, C.C. Tsai, T.M. Hayes. Phys. Rev. B, **35**, 1316 (1987).
- [8] B.G. Yoon, C. Lee, J. Jang. J. Appl. Phys., **60**, 673 (1986).
- [9] И.П. Звягин. *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (М., Изд-во МГУ, 1984) с. 86.
- [10] *Аморфные полупроводники*, под ред. М.Бродски (М., Мир, 1982) с. 60.
- [11] W. Beyer, H. Wagner. J. de Physique, Coll. C4, **42**, 783 (1981).
- [12] W.B. Jackson. Phys. Rev. B, **41**, 12323 (1990).
- [13] С.Е. Nebel, R.A. Street, W.B. Jackson, N.M. Johnson. J. Non-Cryst. Sol., **164-166**, 203 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of a high-temperature annealing of phosphorus-doped $a\text{-Si:H}$ films on their electrical and photoelectrical properties

I.A. Kurova, N.V. Meleshko, E.V. Larina, O.P. Khlebnikova, A.L. Gromadin

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

We have studied the dark conductivity (σ_d) and photoconductivity (σ_{ph}) of phosphorus-doped $a\text{-Si:H}$ films annealed at a high temperature. We haven't found any increase in σ_d or σ_{ph} after annealing films at $T_a < 450^\circ\text{C}$ as it was observed in boron-doped films. An attempt is made to explain the influence of a high-temperature treatment of acceptor- and donor-doped films.