

О фотоиндуцированных эффектах в нелегированных пленках $a\text{-Si:H}$

© И.А. Курова, Н.Н. Ормонт[†]

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

(Получена 30 июля 2012 г. Принята к печати 13 августа 2012 г.)

Проведены исследования температурных зависимостей темновой проводимости и фотопроводимости отожженных и предварительно освещенных нелегированных пленок $a\text{-Si:H}$ в различных режимах изменения температуры. Исследована также кинетика изменения фотопроводимости и темновой проводимости пленок во время и после их освещения при разных температурах. Показано, что аномальный характер полученных зависимостей может быть обусловлен образованием двух типов фотоиндуцированных дефектов, имеющих разную энергию образования и термического отжига и энергетические уровни, расположенные в разных областях запрещенной зоны исследованных пленок.

1. Введение

Исследования фотоиндуцированных изменений свойств пленок аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$) актуальны и в настоящее время как с научной, так и с практической точки зрения, так как их природа и механизмы недостаточно ясны, несмотря на большое количество публикаций.

Экспериментальные исследования последних лет показывают, что под действием освещения происходят структурные перестройки аморфной сетки и водородных связей. На это указывает, например, увеличение объема пленок $a\text{-Si:H}$ под влиянием освещения [1], а также изменение поглощения света в области частот, соответствующих колебательной моде растяжения Si-H-связей [2].

Структурные изменения аморфной сетки обуславливают изменения плотности электронных состояний в запрещенной зоне и, следовательно, изменения электрических, фотоэлектрических и оптических свойств пленок $a\text{-Si:H}$. Величина подвижности свободных носителей предполагается неизменной.

Исследованию этих изменений в пленках $a\text{-Si:H}$ и их природы в последнее время посвящено много экспериментальных работ. Однако их данные часто различаются. Это связано в первую очередь с тем, что исследования проводились на различных пленках, выращенных в разных технологических режимах и отличающихся концентрацией в них водорода и структурой.

2. Литературный обзор

Кратко остановимся на работах последних лет, в которых характеристики пленок $a\text{-Si:H}$ и условия эксперимента описаны наиболее полно, а полученные результаты важны при обсуждении настоящей работы.

В работе [3] исследовались нелегированные пленки аморфного и полиморфного кремния, полученные методом плазмохимического осаждения (PECVD) в разных технологических режимах — в атмосфере чистого

силана и силана, разбавленного аргоном, гелием или водородом, при температуре подложки $T_s = 250$ и 150°C (было исследовано 37 пленок). Установлено, что во время освещения этих пленок при температуре 80°C увеличивалась плотность электронных состояний в области энергий $0.3\text{--}0.65$ эВ ниже дна зоны проводимости, которая не восстанавливалась до исходной величины в процессе термического отжига при $T = 460$ К в случае, если длительность освещения пленок превышала 10 ч.

В работе [3] предложена модель фотоиндуцированных структурных изменений с участием межзельного молекулярного водорода и пластинок — ловушек для водорода с кластеризованными Si-H связями [4], которые уменьшают концентрацию активного водорода в пленке после ее освещения. Однако природа обнаруженных в работе фотоиндуцированных состояний в верхней половине запрещенной зоны не обсуждается.

В работе [5] исследовались нелегированные и легированные кислородом пленки $a\text{-Si:H}$, полученные методом плазмохимического осаждения в атмосфере силана и силана, разбавленного водородом при $T_s = 200^\circ\text{C}$. Было установлено, что во время освещения пленок при температурах $25\text{--}75^\circ\text{C}$ увеличивалась плотность состояний в области энергий $0.45\text{--}0.65$ эВ ниже дна зоны проводимости. Авторы отмечают, что концентрация фотоиндуцированных состояний увеличивалась при увеличении в пленках концентрации кислорода. Однако природа этих фотоиндуцированных состояний и роль кислорода авторам не ясна.

В работе [6] исследовалось уменьшение плотности состояний в нижней половине запрещенной зоны во время освещения при $T = 25\text{--}75^\circ\text{C}$ тех же, что и в работе [5], пленок $a\text{-Si:H}$, а также восстановление плотности состояний во время термического отжига при $T > 110^\circ\text{C}$. Авторы высказывают предположение о том, что при освещении происходит конверсия дефектов: образование фотоиндуцированных дефектов из дефектов, имеющих электронные состояния в области энергий $0.5\text{--}0.7$ эВ выше дна валентной зоны.

В работе [7] приведены результаты измерений кинетики образования и термического отжига фотоиндуцированных дефектов в аморфных и протокристалличе-

[†] E-mail: ormont@phys.msu.ru

ских пленках $a\text{-Si:H}$, выращенных методом PECVD в атмосфере как чистого, так и разбавленного водородом силана при $T_S = 250^\circ\text{C}$. Было установлено, что в пленках образуются дефекты с разной термической стабильностью. Показано также, что термическая стабильность фотоиндуцированных дефектов в пленках связана с их микроструктурой.

3. Образцы и детали эксперимента

В настоящей работе исследовались нелегированные пленки $a\text{-Si:H}$ толщиной 1 мкм, выращенные методом плазмохимического осаждения при $T_S = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере чистого силана и в атмосфере силана, разбавленного аргонном. Пленки имели высокую фоточувствительность: $k = \sigma_{\text{ph}}/\sigma_d = 10^6$ при $T = 300\text{ K}$ и $W = 80\text{ мВт/см}^2$.

Измерялись температурные зависимости темновой проводимости (ТП) и фотопроводимости (ФП) отожженных и предварительно освещенных пленок в различных режимах изменения температуры, а также кинетика изменения ТП и ФП во время и после освещения пленок при разных температурах. Перед измерениями пленки всегда отжигались при $T = 190^\circ\text{C}$ в течение 1.5 ч.

Фотопроводимость пленок измерялась при освещении гелий-неоновым лазером ($h\nu = 1.9\text{ эВ}$). Интенсивность освещения лазера изменялась с помощью поляризационного фильтра в пределах $10^{-3} - 1\text{ мВт/см}^2$. Для предварительного освещения пленок использовалась галогеновая лампа с ИК фильтром. Интенсивность освещения составляла $1 - 80\text{ мВт/см}^2$.

4. Результаты измерений

На рис. 1 приведена кинетика изменения ФП отожженной пленки $a\text{-Si:H}$ во время освещения галогеновой лампой с ИК фильтром при разных температурах. Интенсивность освещения составляла 50 мВт/см^2 . Величина ФП нормирована на величину ФП в начальный момент измерения.

Видно, что в исследованном временном интервале при освещении пленки наблюдаются два процесса: уменьшение и увеличение ФП. При низкой температуре наблюдается процесс уменьшения ФП со временем — эффект Стеблера–Вронского. При высокой температуре наблюдается увеличения ФП — обратный эффект Стеблера–Вронского. В промежуточной области температуры проявляются два процесса изменения ФП.

На рис. 2 приведены температурные зависимости ТП той же пленки $a\text{-Si:H}$, предварительно освещенной при $T = 300\text{ K}$ в течение 100 мин. Измерения ТП были проведены при нагреве пленки сразу же после освещения от $T = 300$ до $T = 470\text{ K}$ (кривая 1) и при последующем медленном охлаждении от 470 K со скоростью охлаждения $\sim 2\text{ град/мин}$ (кривая 2). Кривая 2 имеет экспоненциальную зависимость от температуры и

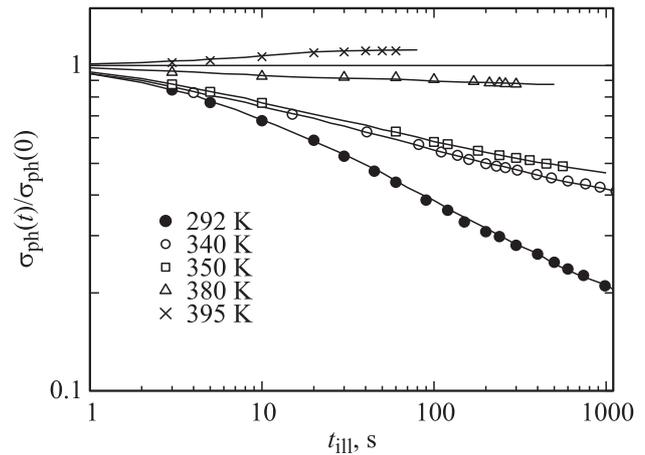


Рис. 1. Кинетика изменения нормализованной фотопроводимости $\sigma_{\text{ph}}(t)/\sigma_{\text{ph}}(0)$ отожженной пленки $a\text{-Si:H}$ во время освещения галогеновой лампой с ИК фильтром при разных температурах. Интенсивность освещения $W = 50\text{ мВт/см}^2$, $\sigma_{\text{ph}}(0)$ — величина ФП в начальный момент измерения.

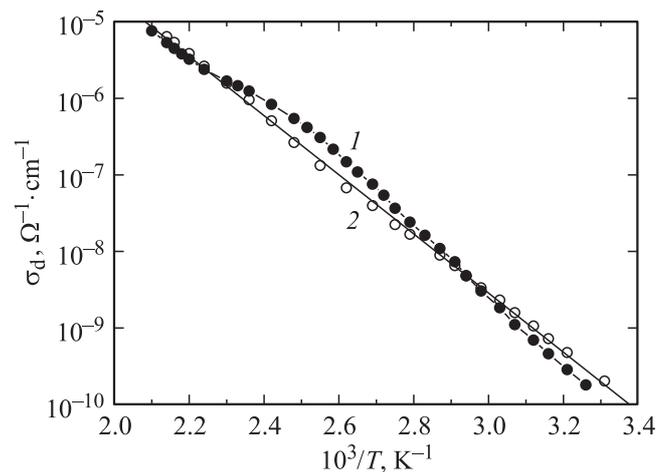


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости $\sigma_d(T)$ пленки $a\text{-Si:H}$, предварительно освещенной галогеновой лампой ($W = 70\text{ мВт/см}^2$) при $T = 340\text{ K}$ в течение 100 мин. Кривая 1 — измерение $\sigma_d(T)$ при нагреве пленки сразу после освещения. Кривая 2 — измерение $\sigma_d(T)$ при последующем медленном охлаждении от 470 K (скорость охлаждения $\sim 2\text{ град/мин}$).

соответствует температурной зависимости равновесных значений ТП $\sigma_{d0}(T)$.

Температурный ход ТП освещенной пленки (кривая 1) не имеет экспоненциальной зависимости. Видны два процесса: в интервале температур $300 - 385\text{ K}$ величина ТП повышается от значений $\sigma_d < \sigma_{d0}$ до $\sigma_d > \sigma_{d0}$, а при $T > 385\text{ K}$ величины ТП приближаются к равновесным значениям ТП и совпадают с ними при $T > 480\text{ K}$.

На рис. 3. показана кинетика изменения $\log[\frac{\sigma_d(t)}{\sigma_{d0}}]$ предварительно освещенной пленки $a\text{-Si:H}$ во время изотермического отжига при $T = 350\text{ K}$. Видно, что

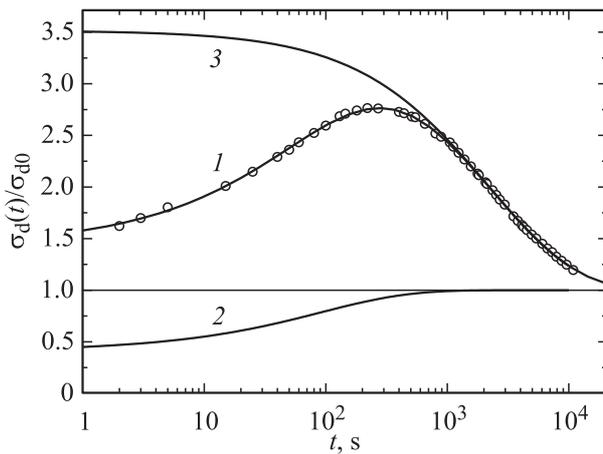


Рис. 3. Изменение $\log \left[\frac{\sigma_d(t)}{\sigma_{d0}} \right]$ предварительно освещенной пленки $a\text{-Si:H}$ во время изотермического отжига при $T = 350$ К. Кружки — экспериментальные данные. Кривая 1 может быть представлена суммой двух растянутых экспонент (кривые 2 и 3) с разными эффективными временами релаксации $\tau_2 = 53$ с, $\tau_3 = 4500$ с.

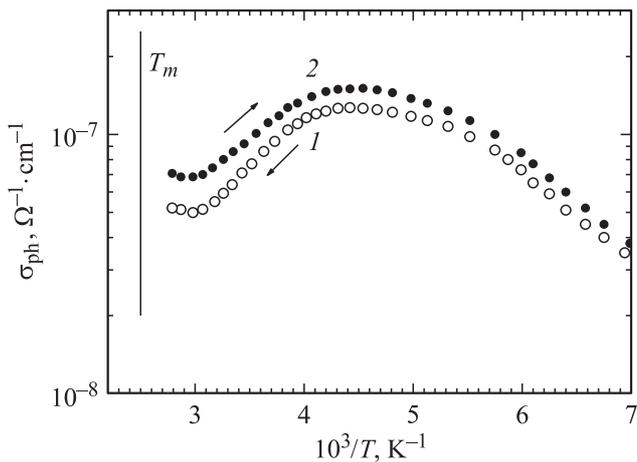


Рис. 4. Температурные зависимости ФП отожженной пленки $a\text{-Si:H}$, измеренные при повышении температуры от 165 до $T_m = 380$ К (1) и при последующем понижении температуры от $T_m = 380$ К до 165 К (2). Значения σ_{ph} на кривых 1 и 2 приведены для температур, где $\sigma_{ph}/\sigma_d > 10$. Интенсивность лазера — 1 мВт/см².

изменение ТП освещенной пленки во время изотермического отжига имеет немонотонный характер (кривая 1). Экспериментальные точки хорошо ложатся на эту кривую, которую можно представить как сумму двух растянутых экспонент с сильно отличающимися по величине эффективными временами: τ_2 и τ_3 , характеризующими быстрый (кривая 2) и медленный (кривая 3) процессы релаксации фотоиндуцированных изменений плотности состояний в запрещенной зоне.

На рис. 4. приведены температурные зависимости ФП предварительно отожженной пленки $a\text{-Si:H}$ при освещении гелий-неоновым лазером с интенсивностью

1 мВт/см², которые измерялись в разных режимах изменения температуры: при повышении температуры от 165 до $T_m = 370$ К (кривая 1) и при последующем понижении температуры от $T_m = 370$ до 165 К (кривая 2). Значения ФП на кривых 1 и 2 приведены для температур, где $\sigma_{ph}/\sigma_d > 10$.

Видно, что для предварительно отожженной пленки наблюдаются типичные для нелегированных пленок $a\text{-Si:H}$ температурные зависимости ФП, имеющие температурное гашение ФП в области оптической перезарядки рекомбинационных уровней: оборванных связей кремния и хвоста валентной зоны. Однако после освещения пленки во время измерения ФП при повышении температуры до $T_m = 370$ К (кривая 1) величина ФП увеличилась. Повышенная величина ФП сохранилась во время измерения ФП при понижении температуры (кривая 2), что определило наличие гистерезиса ФП.

5. Обсуждение результатов исследований

Результаты исследований могут быть объяснены образованием в нелегированных пленках $a\text{-Si:H}$ во время их освещения при $T > 290$ К двух типов фотоиндуцированных дефектов - быстрых и медленных, которые имеют разные энергии образования и термического отжига.

Образование быстрых дефектов уменьшает ТП и ФП исследованных пленок, а термический отжиг увеличивает их ТП и ФП. Этот эффект Стеблера–Вронского обусловлен, как известно, образованием одиночных оборванных связей кремния, энергетические уровни которых расположены вблизи середины и в нижней половине запрещенной зоны.

Образование медленных дефектов приводит к увеличению ТП и ФП пленок, а термический отжиг уменьшает их ТП и ФП. Это обратный эффект Стеблера–Вронского, который может быть обусловлен образованием дефектов, энергетические уровни которых расположены в верхней половине запрещенной зоны. Такие уровни были обнаружены в работах [3,5,8]. Медленными дефектами, образующими эти уровни, могут быть трехцентровые связи Si–H–Si [8,9]. Отметим, что в кристаллическом кремнии также предполагается наличие донорного уровня трехцентровых связей, расположенного на 0.2 эВ ниже дна зоны проводимости [10].

Обнаруженный гистерезис ФП обусловлен тем, что во время освещения исследованных пленок при температурах выше комнатных происходит увеличение ФП вследствие образования медленных дефектов, энергетические уровни которых расположены в верхней половине запрещенной зоны. Из-за малой скорости отжига медленных дефектов повышенная величина ФП сохраняется и во время измерения ФП при понижении температуры, что определяет наличие гистерезиса ФП в исследованных пленках.

Известно, что все пленки a -Si:H неоднородны: имеются области более и менее упорядоченные, соответственно с разным содержанием водорода, различными водородными связями и структурой. Возможно, что разные типы фотоиндуцированных дефектов образуются в разных областях пленки, т. е. разделены пространственно.

Отметим также, что в настоящей работе и во многих публикациях исследуются фотоиндуцированные дефекты, образованные при малых временах освещения пленок. Длительное же освещение пленок может обуславливать более сложные структурные перестройки аморфной матрицы, связанные не только с водородом, но и с неконтролируемыми примесями, например кислородом, находящимися в электрически неактивном состоянии.

6. Заключение

Установлено, что температурные зависимости темновой проводимости предварительно освещенных исследованных нелегированных пленок a -Si:H, измеренные при повышении температуры; кинетика изменения темновой проводимости освещенной пленки во время изотермического отжига; кинетика изменения фотопроводимости во время освещения отожженных пленок и гистерезис температурной зависимости фотопроводимости указывают на образование и термический отжиг двух типов фотоиндуцированных дефектов. Энергии образования и отжига этих дефектов, а также положение их энергетических уровней в запрещенной зоне различны.

Можно предположить, что фотоиндуцированными дефектами могут быть одиночные оборванные связи кремния и трехцентровые Si-H-Si-связи, имеющие соответственно малую и большую эффективные энергии образования и отжига и энергетические уровни которых расположены в нижней и верхней половине запрещенной зоны пленок a -Si:H.

Список литературы

- [1] S. Nonomura, N. Yoshida, T. Gotoh, T. Sakamoto, M. Kondo et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, 266–269A, 474 (2000).
- [2] Y. Zhao, DL. Zhang, DL. Kong, G. Pan, XB. Liao. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 558 (1995).
- [3] C. Longeaud, D. Roy, O. Saadane. *Phys. Rev. B*, **65**, 085 206 (2002).
- [4] A. von Keudell, J.R. Abelson. *J. Appl. Phys.*, **84**, 489 (1998).
- [5] I. Sakata, T. Kamei, M. Yamanaka. *Phys. Rev. B*, **76**, 075 206 (2007).
- [6] I. Sakata, T. Kamei, M. Yamanaka. *J. Non-Cryst. Sol.*, in Press (2012).
- [7] P. Stradins, M. Kondo, A. Matsuda. *J. Non-Cryst. Sol.*, **354**, 2144 (2008).
- [8] N.M. Johnson, C. Herring, Chris G. Van de Walle. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 130 (1994).
- [9] Qiming Li, R. Biswas. *Phys. Rev. B*, **52**, 10 705 (1995).
- [10] P. Kounavis. *J. Appl. Phys.*, **97**, 023 707 (2005).

Редактор Т.А. Полянская

On the photo-induced effects in undoped films of a -Si:H

I.A. Kurova, N.N. Ormont

Moscow State University,
Faculty of Physics,
119992 Moscow, Russia

Abstract Investigations of the temperature dependence of dark conductivity and photoconductivity of the annealed and previously illuminated undoped a -Si:H in the different conditions of temperature change. Also studied the kinetics of the photoconductivity and dark conductivity of the films during and after illumination at different temperatures. It is shown that the anomalous character of the obtained dependences may be due to the formation of two types of photo-induced defects with different energy of formation and thermal annealing, and energy levels are located in different regions of the band gap of the films studied.