

## Электрические и фотоэлектрические свойства слоистых пленок $a\text{-Si:H}$ и влияние на них термического отжига

© И.А. Курова<sup>†</sup>, Н.Н. Ормонт<sup>†</sup>, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.П. Афанасьев\*, А.С. Гудовских\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>†</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,  
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 июля 2000 г. Принята к печати 2 августа 2000 г.)

Исследовались электрические и фотоэлектрические свойства слоистых пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных методом циклического плазмохимического осаждения, и влияние на эти свойства термического отжига. Показано, что фоточувствительность неотожженных пленок велика, отношение фотопроводимости к темновой проводимости достигает величины  $K = 3.4 \cdot 10^6$ . С увеличением температуры отжига происходит уменьшение фоточувствительности за счет значительного уменьшения фотопроводимости и увеличения темновой проводимости. Проводимость пленок, отожженных при температуре выше  $500^\circ\text{C}$ , определяется суммой зонной проводимости и прыжковой проводимости по состояниям вблизи уровня Ферми.

Известно, что электрические и фотоэлектрические свойства пленок  $a\text{-Si:H}$  определяются методами и технологическими режимами их получения, а также зависят от последующих внешних воздействий на них. Например, высокотемпературный отжиг существенно изменяет свойства пленок  $a\text{-Si:H}$ , в частности в результате увеличения эффективности их легирования, эффузии водорода или образования кристаллитов [1–3].

В последнее время для получения пленок высокого качества используется метод их послойного выращивания с обработкой каждого слоя в водородной плазме. Этим методом были получены пленки  $a\text{-Si:H}$  с большой шириной запрещенной зоны (до 2.1 эВ) и пленки, содержащие микрокристаллиты,  $\mu\text{c-Si:H}$  [4,5]. Были проведены также исследования влияния термического отжига и освещения на фотоэлектрические и структурные характеристики пленок  $\mu\text{c-Si:H}$  [6,7].

В настоящей работе исследовались электрические и фотоэлектрические свойства слоистых пленок  $a\text{-Si:H}$  и влияние на эти свойства термического отжига. Пленки  $a\text{-Si:H}$  наносились на подложки методом циклического плазмохимического осаждения в диодной высокочастотной системе. В процессе осаждения осуществлялось изменение состава газовой смеси с помощью натекателей, управляемых реле времени, которые задавали времена осаждения и термообработки в водородной плазме, причем варьировалось соотношение времени осаждения и времени термообработки. Толщина слоя, осаждаемого за один цикл, изменялась путем изменения времени осаждения [8]. Исследования поперечного среза пленок  $a\text{-Si:H}$  методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что эти пленки имеют хорошо выраженную слоистую структуру: периодически повторяющиеся слои  $a\text{-Si:H}$  толщиной 12–25 нм, разделенные тонкими прослойками с повышенной концентрацией нанокристаллической фазы кремния (средний размер нанокристал-

лов — 4 нм), возникающей в процессе термообработки в водородной плазме.

Измерялись температурные зависимости темновой проводимости ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимости ( $\sigma_{\text{ph}}$ ) неотожженных и отожженных при разных температурах слоистых пленок. Измерения проводились в области температур  $T = 100\text{--}470\text{ K}$  при медленном нагреве пленок  $a\text{-Si:H}$  после их предварительного отжига при  $190^\circ\text{C}$  в вакууме при остаточном давлении  $10^{-5}$  мм рт. ст. в течение 30 мин. Фотопроводимость измерялась при кратковременном освещении пленок галогеновой лампой с инфракрасным (ИК) фильтром.

Для измерений использовалась планарная конфигурация напыленных токовых контактов из алюминия. Измерения показали, что величина тока линейно растет с увеличением напряженности электрического поля до 500 В/см и не зависит от направления. Все измерения проводились при напряженности поля 100 В/см.

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости  $\sigma_d$  и  $\sigma_{\text{ph}}$  соответственно для неотожженной пленки и отожженных при различных температурах  $T_a$  (см. таблицу). Видно, что темновая проводимость пленок 1, 2 и 3 (первая группа пленок из таблицы) во всем температурном интервале экспоненциально зависит от температуры:

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp(-E/kT). \quad (1)$$

Определенные из эксперимента с использованием соотношения (1) значения  $\sigma_0$  и  $E$  для этих пленок характерны для зонной проводимости в  $a\text{-Si:H}$ . Они приведены в таблице вместе с другими характеристиками исследованных пленок. Видно, что для неотожженной пленки величина  $E$  наибольшая и равна 0.89 эВ. Из данных для пленок 2 и 3 следует, что значения  $E$  уменьшаются с повышением температуры отжига, и они соответственно равны 0.81 и 0.71 эВ. В таблице приведены также значения темновой проводимости и фотопроводимости

## Характеристики пленок

№ образца	$T_a, ^\circ\text{C}$	$C_H, \text{ат}\%$	$\chi, \%$	$E, \text{эВ}$	$\lg(\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	$\sigma_d, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ( $T = 294 \text{ K}$ )	$\sigma_{ph}, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$k = \sigma_{ph}/\sigma_d$	$T_0, \text{K}$	$A, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
1	190	15	< 1	0.89	3.45	$3.5 \cdot 10^{-12}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^6$	—	—
2	350	12	< 1	0.81	2.64	$6.3 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^4$	—	—
3	450	6.5	< 1.5	0.71	2.57	$3.3 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$4.2 \cdot 10^2$	—	—
4	500	< 1	< 2	0.75	2.5	$2.5 \cdot 10^{-7}$	—	—	$2.6 \cdot 10^6$	71
5	550	< 1	< 2	0.76	2.9	$3 \cdot 10^{-7}$	—	—	$2.8 \cdot 10^6$	80

исследованных пленок при комнатной температуре и их отношение  $K = \sigma_{ph}/\sigma_d$ , характеризующее fotocувствительность пленок.

Из рисунков и таблицы следует, что темновая проводимость пленок растет с увеличением температуры отжига, а фотопроводимость и fotocувствительность падают. Отметим, что fotocувствительность неотожженной пленки велика и достигает величины  $K = 3.4 \cdot 10^6$  при мощности падающего света  $100 \text{ мВт/см}^2$ . Высокая fotocувствительность свидетельствует о хороших структурных характеристиках полученных пленок. Это обусловлено, по-видимому, тем, что в пленках имела место структурная релаксация в процессе отжига в водороде после осаждения каждого слоя. Кроме того, как показали исследования методом ИК спектроскопии, концентрация водорода в неотожженных пленках велика и достигает значения  $C_H = 15 \text{ ат}\%$ . Следствием этого являются увеличение ширины запрещенной зоны, энергии активации темновой проводимости  $E$  и уменьшение  $\sigma_d$ . В результате этого также может повышаться fotocувствительность неотожженных пленок.

Как показали измерения спектров ИК поглощения, концентрация водорода  $C_H$  в отожженных пленках уменьшается с увеличением температуры отжига (см. таблицу, пленки 2 и 3). Это приводит к увеличению концентрации оборванных связей кремния, т.е. к росту концентрации рекомбинационных центров и уменьшению фотопроводимости. Кроме того, уменьшение  $C_H$  приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны  $E_g$  и энергии активации  $E$  и, следовательно, увеличению темновой проводимости. Однако наблюдаемые нами в пленке 3 изменения  $\sigma_d$  и  $E$  (увеличение  $\sigma_d$  на 2 порядка при комнатной температуре и уменьшение  $E$  на  $0.18 \text{ эВ}$ ) по сравнению с пленкой 1, по-видимому, не могут быть обусловлены только уменьшением  $E_g$ , которое, согласно [9], при полной дегидрогенизации пленки составляет  $\sim 0.4 \text{ эВ}$ . Поэтому можно предположить, что уменьшение  $E$  и увеличение  $\sigma_d$  при отжиге может быть также связано с увеличением эффективности легирования пленок неконтролируемыми примесями, например кислородом. Присутствие кислорода часто наблюдается в пленках, выращенных в плазме силана, сильно разбавленного водородом [6]. В нашем случае в исходных пленках  $a\text{-Si:H}$  концентрация кислорода составляла  $0.3 \text{ ат}\%$ , а после отжига при  $450^\circ\text{C}$  практически удваивалась. Таким образом, существенное уменьшение fotocувствительности

пленок при отжиге происходит в результате значительного уменьшения их фотопроводимости и увеличения темновой проводимости.

Отметим, что проведенный выше анализ не учитывает влияния нанокристаллических включений в матрице аморфного кремния на электрические и фотоэлектрические параметры пленок 1, 2 и 3 вследствие малой объемной доли нанокристаллической фазы по отношению к полному объему пленки ( $\chi < 1.5\%$ ). Влияние этой структурной особенности на проводимость требует

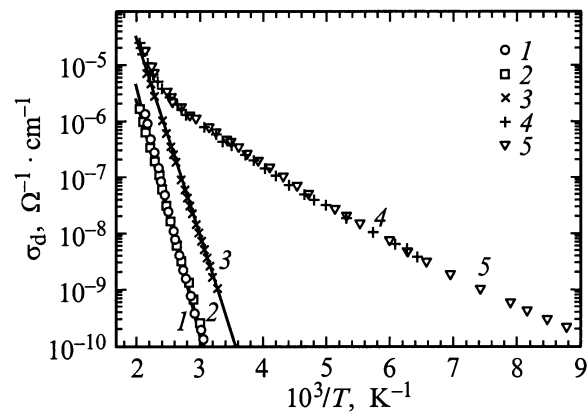


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости пленок. Номера кривых соответствуют номерам образцов, указанных в таблице.

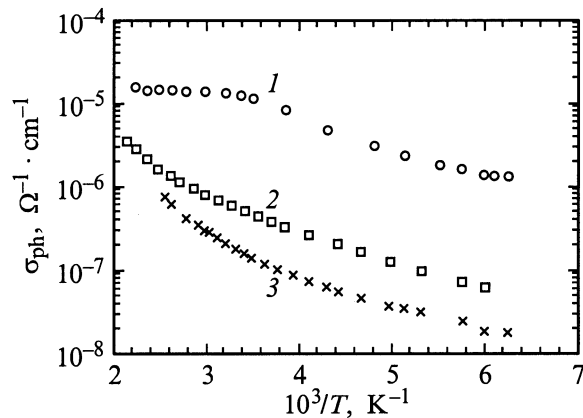
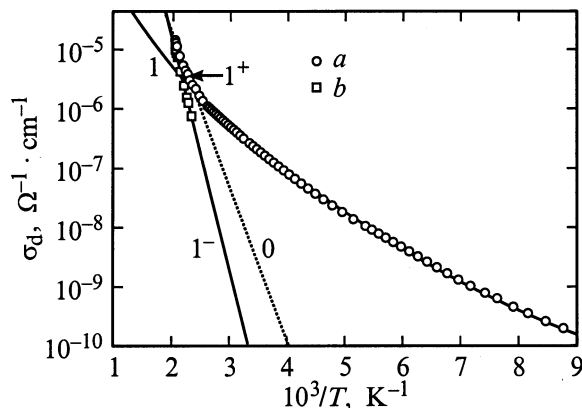
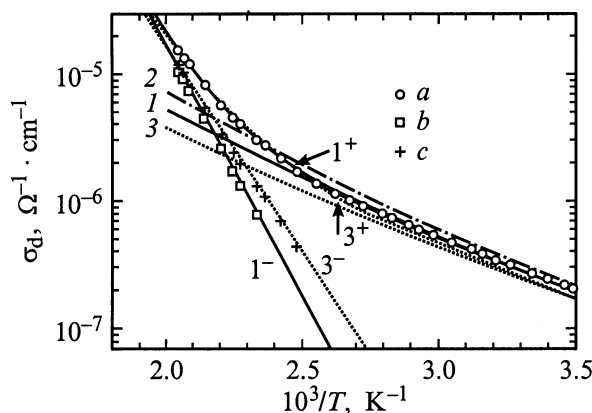


Рис. 2. Температурные зависимости фотопроводимости пленок. Интенсивность освещения  $W = 100 \text{ мВт/см}^2$ . Номера кривых соответствуют номерам образцов, указанных в таблице.



**Рис. 3.** Экспериментальная (точки *a*) и рассчитанные температурные зависимости темновой проводимости отожженной пленки 5 (линии и точки *b*).  $0 - \sigma_d(T) = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ ,  $1 - \sigma_2(T) = A \exp[-(T_0/T)^{0.325}]$ ,  $1^- - \sigma_1(T) = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ ,  $1^+ - \sigma_d(T) = \sigma_1(T) + \sigma_2(T)$ ; параметры расчета:  $\sigma_0 = 768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E = 0.76 \text{ эВ}$ ,  $A = 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $T_0 = 2.8 \cdot 10^6 \text{ К}$ ,  $n = 0.325$ .



**Рис. 4.** Экспериментальная (точки *a*) и рассчитанные температурные зависимости темновой проводимости отожженной пленки 5 (линии и точки *b*, *c*).  $1-3 - \sigma_2(T) = A \exp[-(T_0/T)^n]$ :  $1 - A = 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $T_0 = 2.8 \cdot 10^6 \text{ К}$ ,  $n = 0.325$ ;  $2 - A = 1 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $T_0 = 1.5 \cdot 10^8 \text{ К}$ ,  $n = 0.25$ ;  $3 - A = 1.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $T_0 = 4.34 \cdot 10^5 \text{ К}$ ,  $n = 0.38$ .  $(1^-, 3^-) - \sigma_1(T) = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ :  $1^- - \sigma_0 = 768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E = 0.76 \text{ эВ}$ ;  $3^- - \sigma_0 = 44 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $E = 0.64 \text{ эВ}$ ;  $(1^+, 3^+) -$  суммы соответствующих зонных и прыжковых проводимостей.

дальнейших исследований. Исследования отожженных пленок на просвечивающем электронном микроскопе показывают весьма незначительное увеличение доли кристаллической фазы в пленках 2–5 (см. таблицу), которая увеличивается примерно вдвое при максимальной температуре отжига 550°C. Это не позволяет связать наблюдаемое после отжига сильное изменение  $\sigma_d$  и  $\sigma_{ph}$  с кристаллизацией пленок.

Ко второй группе исследованных отожженных пленок можно отнести пленки 4 и 5, отожженные при  $T_a = 500$  и

550°C. Эти пленки не фоточувствительны, а их темновая проводимость имеет значительную величину при низких температурах и не носит активационного характера. Таким образом, свойства пленок 4 и 5 резко отличаются от свойств пленок *a*-Si:H первой группы. Как отмечалось выше, это отличие нельзя объяснить увеличением кристалличности этих пленок, так как степень их кристалличности мала и составляет менее 2%.

Данные ИК спектроскопии показывают, что в пленках 4 и 5  $C_H < 1 \text{ ат\%}$ . Такая малая концентрация водорода и отсутствие фотопроводимости указывают на большую концентрацию оборванных связей кремния. Это позволяет предположить появление прыжковой проводимости по оборванным связям вблизи уровня Ферми, что наблюдалось в отожженных стандартных пленках *a*-Si:H в [3]. Для объемных пленок такая прыжковая проводимость описывается соотношением

$$\sigma_2(T) = A \exp[-(T_0/T)^n], \quad (2)$$

где  $0.25 \leq n \leq 0.5$  [10].

На рис. 3 приведены экспериментальные данные для темновой проводимости пленки 5 (пленка 4 имеет аналогичную температурную зависимость  $\sigma_d$ ). Видно, что в области  $T > 380 \text{ К}$   $\sigma_d$  имеет более резкую температурную зависимость. Это может быть обусловлено проявлением при высоких температурах зонной проводимости или активационной прыжковой проводимости по локализованным состояниям хвоста зоны проводимости. Описывая этот участок кривой  $\sigma_d(T)$  соотношением (1), мы находим значения параметров  $\sigma_0$  и  $E$ :  $2.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и  $0.51 \text{ эВ}$  соответственно. Экстраполяция активационной зависимости  $\sigma_d(T)$  с найденными значениями  $\sigma_0$  и  $E$  в область низких температур (кривая 0) показывает, что в области  $T < 250 \text{ К}$  эта проводимость мала по сравнению с измеренной проводимостью пленки. Следовательно, при  $T < 250 \text{ К}$  можно считать полностью прыжковой проводимостью, описываемой соотношением (2).

Подбор значений параметров  $A$ ,  $T_0$  и  $n$  для описания экспериментальных точек в области температур  $100 < T < 200 \text{ К}$  дает следующие величины:  $A = 80 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $T_0 = 2.8 \cdot 10^6 \text{ К}$ ,  $n = 0.325$ . Экстраполируя зависимость (2) с этими значениями в область  $T > 200$  (рис. 3 и 4, кривые 1), мы видим, что экспериментальные точки хорошо ложатся на эти кривые вплоть до  $T > 380 \text{ К}$ . Видно также, что величина экстраполированной прыжковой проводимости сравнима с экспериментально измеренной проводимостью пленки при  $T > 380 \text{ К}$ . Следовательно, параметры активационной проводимости не могут соответствовать кривой 0. В предположении, что экспериментально наблюдаемая проводимость пленки 5 определяется суммой активационной проводимости  $\sigma_1$  и прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми  $\sigma_2$ , найдем  $\sigma_1(T)$  путем вычитания  $\sigma_2(T)$  (кривая 1) из экспериментально измеренной кривой  $\sigma_d(T)$ . Полученные значения  $\sigma_1(T)$  (кривая 1<sup>-</sup>) описываются активационным соотношением (1), где  $\sigma_0 = 768 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,

$E = 0.76$  эВ. Найденные значения параметров  $\sigma_0$  и  $E$  характерны для зонной проводимости, а не для активационной прыжковой проводимости по локализованным состояниям хвоста зоны. Предполагая, что темновая проводимость пленки определяется зонной и прыжковой проводимостями, мы вычислили их сумму, которая представлена кривой  $I^+$ . Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на эту кривую во всем исследованном интервале температур.

Было установлено, что в области  $100 < T < 200$  К возможно описание температурной зависимости измененных значений  $\sigma_d(T)$  формулой (2) с разными параметрами  $A$ ,  $T_0$  и  $n$ . Однако экстраполяция расчетных зависимостей  $\sigma_2(T)$  с разными параметрами на область высоких температур и представление  $\sigma_d(T)$  суммой зонной и прыжковой проводимостей позволяет выбрать те значения параметров  $A$ ,  $T_0$  и  $n$ , при которых экспериментальные точки ложатся на расчетную кривую  $\sigma_d(T) = \sigma_1(T) + \sigma_2(T)$  во всей области исследованных температур.

На рис. 4 приведены расчетные кривые 1, 2 и 3 для соотношения (2) с различными значениями параметра  $n$ :  $n_1 = 0.325$ ,  $n_2 = 0.25$  и  $n_3 = 0.38$ . Кривая 2 лежит выше экспериментальных точек при  $T > 350$  К. Это наглядно показывает, что прыжковая проводимость пленки 5 не может быть описана формулой (2) с  $n = 0.25$ . Кривая 3 лежит ниже экспериментальных точек и, следовательно, возможно определить  $\sigma_1(T)$  — активационную составляющую проводимости в высокотемпературной области (кривая  $3^-$ ). Кривая  $3^+$  вычислена как сумма проводимостей, описываемых кривыми 3 и  $3^-$ . Видно, что кривая в некоторой области температур лежит ниже экспериментальных точек и эту разницу проводимостей невозможно объяснить наличием в пленке третьего типа проводимости (например, прыжковой проводимости по локализованным состояниям хвоста зоны проводимости) с разумными параметрами.

Таким образом, проводимость отожженных пленок 4 и 5 в области исследованных температур определяется суммой зонной проводимости и прыжковой проводимости по состояниям вблизи уровня Ферми. Показатель степени  $n$  в формуле (2) для прыжковой проводимости равен 0.325 и отличается от теоретической величины 0.25. Причиной этого отличия может быть, например, температурная зависимость предэкспоненциального множителя  $A$  [11]. Кроме того, в [12] экспериментально наблюдалось увеличение показателя степени до  $n = 0.33$  при уменьшении толщины аморфных пленок кремния и германия. В нашем случае возможно неоднородное распределение оборванных связей по толщине пленки с максимумом их концентрации на границах слоев. Тогда прыжковая проводимость в пленке может описываться формулой (2) с  $n = 0.325$ .

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

Работа выполнена в рамках грантов INTAS 97-1910 и COPERNICUS (грант № IC15-CT98-0819, TIMOC).

## Список литературы

- [1] Jung-Chuan Chou, Shen-Kan Hsiung, Chih-Yuan Lu. *J. Non-Cryst. Sol.*, **99**, 23 (1988).
- [2] T. Sakka, K. Toyoda, M. Iwasaki. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 1068 (1989).
- [3] И.А. Курова, А.Н. Лупачева, Н.В. Мелешко, Э.В. Ларина. *ФТП*, **28**, 1092 (1994).
- [4] K. Fukutani, M. Kanbe, *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 63 (1998).
- [5] J.P. Hong, C.O. Kim, T.U. Nahm, C.M. Kim. *J. Appl. Phys.*, **87**, 1676 (2000).
- [6] K. Lips, T. Kanschat, D. Will, C. Lerner, W. Fuhs. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 1021 (1998).
- [7] M. Kondo, T. Nishimiya, K. Saito, K. Matsuda. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 1031 (1998).
- [8] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, О.И. Коньков, М.М. Казанин, К.В. Коугия, А.П. Сазанов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **34**, 495 (2000).
- [9] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски (М., Мир, 1987) вып. 11.
- [10] Б.И. Шкловский, А.А. Эфрос. *Электронные свойства легированных полупроводников* (М., Наука, 1979).
- [11] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).
- [12] M.L. Knotek. *Sol. St. Commun.*, **17**, 1431 (1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Electrical and photoelectrical properties of $\alpha$ -Si:H layered films; the influence of thermal annealing

I.A. Kurova<sup>†</sup>, N.N. Ormont<sup>†</sup>, E.I. Terukov,  
I.N. Trapeznikova, V.P. Afanasiev\*, A.S. Gudovskikh\*

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

<sup>†</sup> Moscow State University,  
119899 Moscow, Russia

\* St. Petersburg Electrotechnical University,  
197376 St. Petersburg, Russia

**Abstract** Electrical and photoelectrical properties of  $\alpha$ -Si:H films deposited by the cyclic method and their dependence on annealing have been studied. It has been shown that photosensitivity of as-grown films is high and amounts to  $3.4 \cdot 10^6$ . The photosensitivity decrease after annealing depends on the dark photosensitivity rise and the photoconductivity reduction. After films annealing at temperatures above  $500^\circ\text{C}$  the film conductivity is determined by the sum of hopping conductivity at Fermi level states and by the gap conductivity.