

## ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ОСВЕЩЕНИЯ НА СВОЙСТВА КОМПЕНСИРОВАННОГО $a$ -Si:H

© А.Г.Казанский, Д.Г.Яркин

Московский государственный университет им.М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия  
(Получена 2 марта 1995 г. Принята к печати 18 апреля 1995 г.)

Исследована кинетика изменения под действием длительного освещения проводимости ( $\sigma_E(t)$ ), фотопроводимости и коэффициента поглощения в дефектной области компенсированного гидрированного аморфного кремния ( $a$ -Si:H). Полученные зависимости  $\sigma_E(t)$  имеют немонотонный характер, что указывает на существование двух процессов, один из которых приводит к увеличению  $\sigma_E$  на начальном этапе освещения, а другой — к последующему уменьшению  $\sigma_E$ . Исследовано влияние концентрации фосфора и бора на каждый из двух процессов. Рассмотрены возможные микроскопические механизмы, приводящие к увеличению и уменьшению  $\sigma_E$ . Полученные результаты объясняются образованием под действием длительного освещения оборванных связей, расположенных рядом с электрически активными атомами бора и атомами фосфора, чьи энергетические состояния расположены соответственно в верхней и нижней половине щели подвижности.

Основным фактором, приводящим к изменению свойств как нелегированного, так и легированного фосфором и бором аморфного гидрированного кремния ( $a$ -Si:H) под действием длительного освещения, является увеличение концентрации оборванных связей атомов кремния (эффект Стеблера-Вронского) [1]. Согласно ряду работ [2-4], в легированном  $a$ -Si:H под действием освещения может происходить также изменение концентрации электрически активных примесей. Влияние длительного освещения на свойства компенсированного  $a$ -Si:H менее изучено. В настоящее время известно [5], что длительное освещение компенсированного  $a$ -Si:H  $n$ -типа приводит к увеличению проводимости, а не к уменьшению, как в случае нелегированного и легированного одним видом примеси  $a$ -Si:H. Возникающее под действием длительного освещения метастабильное изменение проводимости (остаточная фотопроводимость (ОФП)) сохраняется в течение нескольких дней при комнатной температуре и отжигается при температуре около 100 °C [6]. Явление остаточной фотопроводимости существует также в сверхрешетках на основе  $a$ -Si:H, однако численные оценки показывают [7], что медленное нарастание остаточной фотопроводимости под действием освещения и большое время релаксации как в сверхрешетках, так

и в компенсированном  $\alpha$ -Si:H не удается объяснить пространственным разделением неравновесных носителей. Согласно имеющимся данным [8], при больших временах освещения пленок компенсированного  $\alpha$ -Si:H величина ОФП уменьшается, что указывает на существование двух конкурирующих процессов, один из которых приводит к увеличению, а другой — к уменьшению проводимости компенсированного  $\alpha$ -Si:H  $n$ -типа.

Представляется интересным выяснить влияние концентрации фосфора и бора на каждый из двух процессов.

Исследованные в данной работе пленки компенсированного  $\alpha$ -Si:H были получены разложением в тлеющем разряде смеси газов моносилана  $\text{SiH}_4$ , фосфина  $\text{PH}_3$  и диборана  $\text{B}_2\text{H}_6$  при температуре подложки (кварц)  $250^\circ\text{C}$ . Пленки с различной концентрацией фосфора и бора были получены варьированием объемного отношения  $k_1 = [\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4]$  и  $k_2 = [\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ . В дальнейшем для обозначения уровня легирования пленок фосфором и бором будет использоваться величина  $k = k_2 \cdot 10^6 / (k_1 \cdot 10^6)$ . Освещение пленок проводилось лампой накаливания через тепловой фильтр интенсивностью  $30 \text{ мВт/см}^2$ . Исследованные пленки имели проводимость в области  $5 \cdot 10^{-12} - 5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

На рис. 1 показаны зависимости от времени предварительного освещения относительного изменения проводимости ( $\sigma_E = \sigma_d^B / \sigma_d^A$ ), фотопроводимости ( $\sigma_{ph}^B / \sigma_{ph}^A$ ) и коэффициента поглощения в дефектной области, измеренного методом постоянного фототока ( $\alpha^B(1.2 \text{ эВ}) / \alpha^A(1.2 \text{ эВ})$ ). Индексы  $A$  и  $B$  обозначают значения соответственно до и после освещения пленки. Как видно, зависимость  $\sigma_E(t)$  имеет немонотонный характер. Со временем освещения  $\sigma_E$  сначала возрастает, а затем уменьшается. Зависимость  $\sigma_{ph}^B / \sigma_{ph}^A$  ведет се-

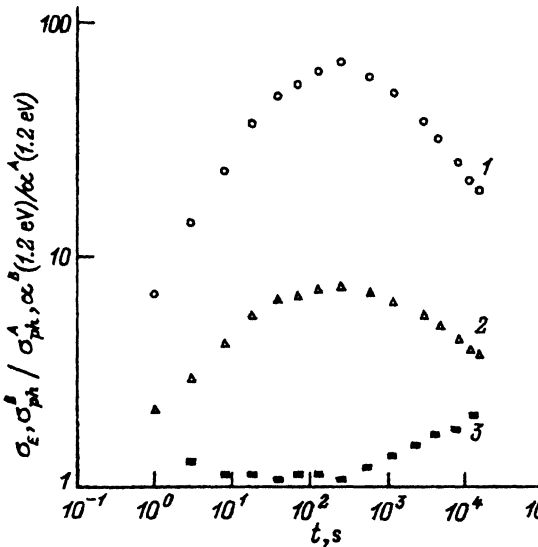


Рис. 1. Зависимость относительного изменения проводимости  $\sigma_E = \sigma^B / \sigma^A$  (1), фотопроводимости  $\sigma_{ph}^B / \sigma_{ph}^A$  (2) и коэффициента поглощения в дефектной области  $\alpha^B(1.2 \text{ эВ}) / \alpha^A(1.2 \text{ эВ})$  (3) от времени освещения для пленки с  $k = 30/90$  при  $T = 350 \text{ K}$ .

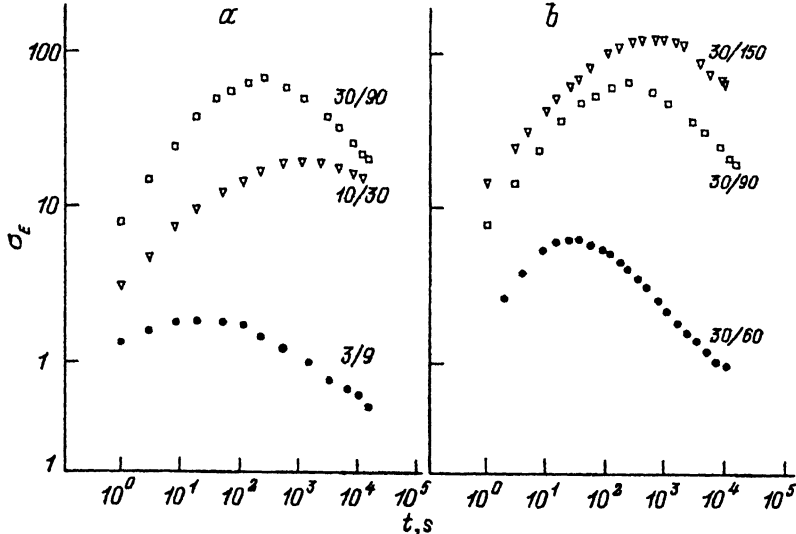


Рис. 2. Зависимость относительного изменения проводимости  $\sigma_E$  от времени освещения при  $T = 350$  К для пленок с одинаковым  $k = k_2/k_1$  (а) и для пленок с одинаковым  $k_2$  (б). Величина  $k$  для исследованных пленок указана на рисунке.

бя аналогичным образом. Поглощение в дефектной области начинает возрастать при больших временах освещения, когда концентрация вновь созданных дефектах становится сравнимой с их концентрацией в отожженном состоянии. Аналогичные результаты были получены в работе [8].

Влияние уровня легирования и компенсации на кинетику эффекта ОФП показано соответственно на рис. 2, а и б. Из рисунков видно, что в исследованной области концентраций примесей как увеличение концентрации примесей при постоянной величине  $k$ , так и увеличение концентрации фосфора при постоянной концентрации бора приводят к увеличению эффекта ОФП. Исследования зависимости эффекта ОФП от интенсивности освещения показали, что величина  $\sigma_E$  пропорциональна фотопроводимости пленок, измеренной при интенсивности света, при которой осуществляется деградация.

Рассмотрим полученные результаты. В настоящее время существуют две группы моделей, объясняющих эффект ОФП. Одна из этих групп основывается на предположении о существовании крупномасштабных флуктуаций потенциала [6,9] в компенсированном  $\alpha$ -Si:H. В моделях «крупномасштабных флуктуаций» эффект ОФП объясняется различной скоростью смещения уровня Ферми к середине щели подвижности в областях  $n$ - и  $p$ -типа в результате освещения. Другая группа моделей предполагает, что основой возникновения эффекта ОФП являются атомы бора [8,10].

Известно, что в компенсированном  $\alpha$ -Si:H с концентрацией примесей ( $k_1, k_2$ ), превышающей  $10^{-4}$ , наблюдается уменьшение крутизны хвоста Урбаха на спектральной зависимости коэффициента поглощения. Ряд авторов [11,12] связывает это с вкладом крупномасштабных флуктуаций в поглощение в области хвоста Урбаха. Если это предположение справедливо, то, по нашему мнению, смещение  $E_f$  к середине

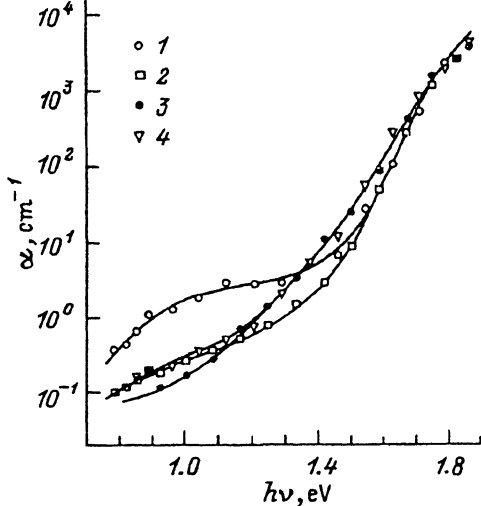


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения для нелегированной пленки (1), компенсированных пленок с  $k = 10/30$  (2) и  $k = 100/300$  (3), а также пленки с  $k = 100/300$  после освещения в течение 4 ч при  $T = 300$  К (4).

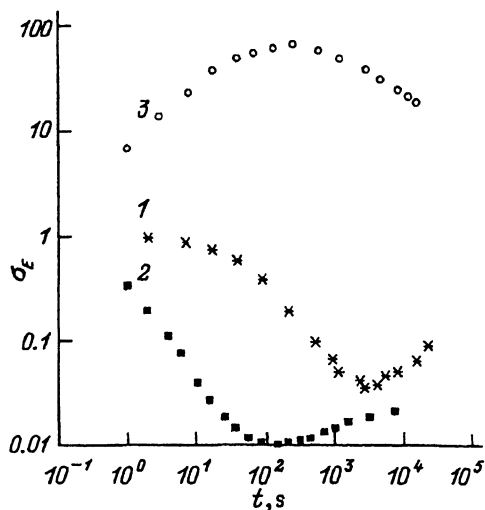


Рис. 4. Зависимость относительного изменения проводимости  $\sigma_E$  от времени освещения для легированной фосфором ( $k_1 = 10^{-5}$ ) (1), бором ( $k_2 = 10^{-5}$ ) (2) и компенсированной ( $k_1 = 9 \cdot 10^{-5}$ ,  $k_2 = 3 \cdot 10^{-5}$ ) пленок при  $T = 350$  К.

щели подвижности в условиях ОФП должно приводить к увеличению масштаба флуктуаций и соответственно к увеличению крутизны хвоста Урбаха. Измерения спектров поглощения в пленке с  $k = 100/300$ , для которой наблюдалось уменьшение крутизны хвоста Урбаха, показали, что в условиях ОФП крутизна хвоста Урбаха не изменяется (рис. 3). Этот результат не согласуется с моделями «крупномасштабных флуктуаций».

По нашему мнению, эффект ОФП связан с наличием атомов бора в компенсированном  $a$ -Si:H. На это, в частности, указывают сравнительные исследования динамики изменения проводимости в результате освещения пленок  $a$ -Si:H, легированных только фосфором или бором и в компенсированных пленках. Данные, полученные нами, приведены на рис. 4. Как видно из рисунка, скорость изменения  $\sigma_E$  в пленках, легированных бором, и в компенсированных пленках превышает скорость изменения  $\sigma_E$  в пленках, легированных фосфором. Аналогичные результаты были получены в работе [6]. Характерные температуры отжига эффекта ОФП и вызванных светом изменений  $\sigma_d$  в пленках  $a$ -Si:H, легированных бором, также близки друг к другу ( $\sim 300$  К) и меньше температур отжига изменений  $\sigma_d$ , вызванных светом, в пленках  $a$ -Si:H, легированных только фосфором ( $\sim 400$  К). В существующих в настоящее время моделях ОФП, рассматривающих атомы бора в качестве причины возникновения ОФП [8,10], предполагается, что в результате освещения происходит захват дырок ( $h$ ) и уменьшение концентрации электрически активных атомов бора в результате реакции  $h + B_4^- + Si_3^0 \rightarrow B_3^0 + Si_4^0$  [10], либо реакции  $h + B_4^- + Si_4^0 \rightarrow B_3^0 + Si_3^0$  [8], где символы  $B_4^-$ ,  $B_3^0$ ,  $Si_4^0$  и  $Si_3^0$  обозначают четырех- и трехкоординированные атомы бора и кремния. В результате указанных реакций,

по мнению авторов [8,10],  $E_f$  смещается к  $E_c$  и проводимость пленки возрастает. По нашему мнению, наличие комплексов  $B_4^- + Si_3^0$  в условиях, когда  $E_c - E_f > 0.5 \text{ эВ}$  (что характерно для компенсированных пленок), маловероятно. Это связано с тем, что уровни оборванных связей, находящихся вблизи заряженных атомов бора, по мнению авторов [13], расположены в области  $E_c - E < 0.5 \text{ эВ}$ , и, соответственно, при  $E_c - E_f > 0.5 \text{ эВ}$  атомы кремния должны находиться в состоянии  $Si_3^+$ . По нашему мнению, эффект ОФП возникает в результате разрыва слабых связей вблизи заряженных атомов бора, что может быть выражено реакцией  $B_4^- + 2Si_4^0 \rightarrow B_4^0 + Si_3^+ + Si_3^0 + e$ . В результате реакции образуется комплекс  $B_4^- + Si_3^+$ , а также некоррелированная с примесью оборванная связь. Это приводит к смещению  $E_f$  к  $E_c$  и увеличению проводимости. Уменьшение  $\sigma_E$  при длительном освещении может быть связано с процессом образования оборванных связей вблизи заряженных атомов фосфора ( $P_4^+$ ), чьи энергетические состояния расположены в нижней половине щели подвижности [13]. Заметим, что образование некоррелированных с атомами примесей оборванных связей также должно приводить к некоторому уменьшению  $\sigma_E$ . Меньшая вероятность образования  $Si_3^-$ , расположенных вблизи  $P_4^+$ , может объяснить немонотонную зависимость  $\sigma_E$  от времени освещения.

В рамках предложенной модели можно следующим образом интерпретировать наблюдаемое нами влияние концентрации примесей на величину эффекта ОФП и кинетику его изменения. Зависимость  $\sigma_E(t)$  характеризует смещение уровня Ферми  $\Delta E_f = kT \ln(\sigma_d^B / \sigma_d^A)$ . Зависимость  $\Delta E_f(t)$  определяется выражением  $\Delta E_f(t) = N(E_f)^{-1} \cdot (\Delta N_B(t) - \Delta N_P(t))$ , где  $N(E_f)$  — плотность состояний в области смещения  $E_f$ , а  $\Delta N_B$  и  $\Delta N_P$  — изменение концентрации оборванных связей вблизи атомов бора и фосфора, чьи состояния расположены, соответственно, в верхней и нижней половине щели подвижности. В данном выражении не учитывается влияние увеличения концентрации некоррелированных с примесями оборванных связей, поскольку для большинства исследованных пленок большая часть этих связей находится в зарядовом состоянии  $Si_3^0$ .

В рамках предложенной модели  $\Delta E_f$  на участке нарастания  $\sigma_E$  определяется величиной  $\Delta N_B(t)$ , а на участке убывания  $\sigma_E$  — величиной  $\Delta N_P(t)$ . Концентрации  $\Delta N_B(t)$  и  $\Delta N_P(t)$  зависят от концентрации комплексов  $B_4^- + Si_3^+$  и  $P_4^+ + Si_3^-$ , которые могут образоваться в результате освещения пленки. Число этих комплексов ограничено, поскольку они образуются в результате разрыва слабой связи атомов кремния, расположенной рядом с электрически активным атомом примеси. Поэтому, чем больше уровень легирования и меньше концентрация оборванных связей, расположенных рядом с атомом примеси в отожженном состоянии, тем большее количество комплексов может образоваться при освещении пленки. В частности, влияние роста концентрации бора на  $\sigma_E$  на участке нарастания  $\sigma_E(t)$  видно из рис. 2, а. По нашему мнению, влияние фосфора на величину  $\sigma_E$  на участке нарастания состоит в изменении положения  $E_f$ . В настоящее время известно [14], что при смещении  $E_f$  к  $E_c$  концентрация оборванных связей, расположенных в верхней половине щели подвижности уменьшается,

а концентрация оборванных связей в нижней половине щели подвижности увеличивается. Поэтому при увеличении уровня легирования фосфором концентрация оборванных связей, расположенных рядом с атомами бора (в верхней щели подвижности) в пленке в отожженном состоянии, будет уменьшаться. Это должно привести к более значительному их возрастанию при освещении и, следовательно, к большему  $\sigma_E$ , что видно из рис. 2, b.

Аналогичное рассмотрение справедливо для комплексов  $P_4^+ + Si_3^-$ .

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что влияние длительного освещения на свойства компенсированного  $a-Si:H$  можно объяснить возникновением коррелированных с бором и фосфором оборванных связей, состояния которых расположены в верхней и нижней половине щели подвижности.

Авторы признательны проф. В. Фусу и д-ру Х. Меллу за предоставление пленок компенсированного  $a-Si:H$ .

#### Список литературы

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. J. Appl. Phys., **51**, 3262 (1980).
- [2] M. Stutzmann. Phys. Rev. B, **35**, 9735 (1987).
- [3] X.-M. Deng, H. Fritzsche. Phys. Rev. B, **36**, 9378 (1987).
- [4] J. Jang, S. Park, S. Kim, C. Lee. Appl. Phys. Lett., **51**, 1804 (1987).
- [5] H. Mell, W. Beyer. J. Non-Cryst. Sol., **59-60**, 405 (1983).
- [6] A. Hamed, H. Fritzsche. J. Non-Cryst. Sol., **114**, 717 (1989).
- [7] J. Kakalios. Phil. Mag. B, **54**, 199 (1986).
- [8] J.K. Rath, W. Fuhs, H. Mell. J. Non-Cryst. Sol., **137-138**, 279 (1991).
- [9] J. Kakalios. J. Non-Cryst. Sol., **114**, 714 (1989).
- [10] B.-S. Yoo, Y.-H. Song, C. Lee. Phys. Rev. B, **41**, 10787 (1990).
- [11] J.A. Howard, R.A. Street. Phys. Rev. B, **44**, 7935 (1991).
- [12] S. Aljishi, S. Jin, L. Ley. J. Non-Cryst. Sol., **137-138**, 387 (1991).
- [13] J. Kocka. J. Non-Cryst. Sol., **90**, 91 (1987).
- [14] K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell. Phil. Mag. B, **63**, 123 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

## The influence of prolonged illumination on the properties of a compensated $a-Si:H$

*A.G. Kazanski, D.G. Yarkin*

M.V. Lomonosov Moscow State University, 119899 Moscow

The kinetics of conductivity ( $\sigma_E(t)$ ), photoconductivity, and defect absorption changes under prolonged illumination of a compensated hydrogenated amorphous silicon ( $a-Si:H$ ) have been investigated. The obtained dependences  $\sigma_E(t)$  were non-monotonic. This fact points out that two processes are at work, one making  $\sigma_E$  larger (short exposure time) and the other making  $\sigma_E$  smaller (long exposure time). The influence of phosphorus and boron concentrations on these two processes has been studied. Possible microscopic mechanisms of non-monotonic time exposure dependence of  $\sigma_E$  have been considered. The results are explained by formation of dangling bonds in the vicinity of electrically active atoms of boron and phosphorus, of which the energy states are located in the upper and lower half of the mobility gap, respectively.