## Релаксация созданного освещением метастабильного состояния *a*-Si: Н *p*-типа, легированного бором

## © А.Г. Казанский, Э.В. Ларина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, 119889 Москва, Россия

(Получена 20 февраля 1997 г. Принята к печати 3 июня 1997 г.)

Исследована релаксация темновой проводимости пленок *a*-Si:H, легированных бором, после их освещения в интервале температур 360—470 К. Показано, что выбор условий освещения пленок (времени освещения и температуры) позволяет на основании изучения релаксации проводимости независимо исследовать релаксацию концентрации созданных светом метастабильных дефектов типа оборванных связей и релаксацию концентрации метастабильных состояний, связанных с примесными атомами. Как в первом, так и во втором случае релаксация происходит по закону растянутой экспоненты. Определены основные параметры, характеризующие релаксацию, и их температурные зависимости. Полученные результаты интерпретируются в рамках модели распределения энергий отжига, созданных светом метастабильных состояний.

Известно, что освещение пленок *a*-Si:Н приводит к возникновению метастабильного состояния материала [1]. Отжиг при температурах 100–200 К (в зависимости от уровня и типа легирования) восстанавливает исходные параметры пленок. В большинстве работ, посвященных изучению метастабильного состояния, исследованы нелегированные пленки *a*-Si:H. Считается установленным, что возникновение и релаксация метастабильного состояния в нелегированных пленках связаны с монотонным изменением концентрации дефектов типа оборванных связей, причем кинетика изменения характеризуется законом типа растянутой экспоненты [2,3].

Метастабильное состояние, вызванное освещением легированных пленок a-Si:H, исследовано в значительно меньшей степени. Наличие легирующих примесей существенно усложняет процессы возникновения метастабильного состояния. В частности, немонотонное по мере освещения изменение проводимости связывают с вкладом возможных процессов, определяемых примесными атомами (изменением концентрации электрически активных примесей [4,5], а также изменением концентрации дефектов, коррелированных с примесями [6]). Релаксация проводимости после прекращения освещения, связанная с релаксацией метастабильного состояния легированного фосфором [7], бором [4] и компенсированного *a*-Si: H [6], также имеет немонотонный характер. Это свидетельствует о том, что релаксация метастабильного состояния легированного a-Si:H, в общем случае, определяется как минимум двумя процессами.

Для корректного изучения указанных процессов представляет интерес проведение измерений в условиях подавления одного из них. Как отмечено в [8], это может быть сделано при измерении релаксации проводимости легированного *a*-Si:Н после его освещения при различных температурах в течение различного времени. В настоящей работе данные исследования были проведены для пленок *a*-Si:Н *p*-типа, легированных бором.

Измерения выполнялись на пленках *a*-Si:H, толщиной порядка 1 мкм, полученных разложением смеси моно-

силана (SiH<sub>4</sub>) и диборана (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) в высокочастотном тлеющем разряде при температуре подложки (кварц)  $250^{\circ}$ C. Объемное отношение B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> к SiH<sub>4</sub> составляло  $10^{-5}$  (образец 10 ppm) и  $3 \cdot 10^{-5}$  (образец 30 ppm). Пленки освещались светом лампы накаливания через тепловой фильтр с интенсивностью 60 мBt/cm<sup>2</sup>. Освещение проводилось в интервале температур 360–470 К. Релаксация измерялась при температурах освещения и регистрировалась с помощью запоминающего цифрового осциллографа С 9-8. Перед измерениями пленки отжигались в вакууме при температуре 190°C в течение 30 мин.

На рис. 1 показаны зависимости от времени освещения  $(t_{\rm ill})$  относительно изменения при различных температурах темновой проводимости  $(\sigma^B/\sigma^A)$  пленки 10 ppm, где  $\sigma^A$  и  $\sigma^B$  соответственно темновая проводимость до и после освещения. Измерения проводились через 3 с после выключения освещения. Как видно из рисунка, для T < 400 К зависимости  $\sigma^B/\sigma^A(t_{\rm ill})$  имеют немонотонный характер, убывая при малых и возрастая при больших



**Рис. 1.** Зависимости изменения относительной темновой проводимости  $\sigma^B/\sigma^A$  пленки 10 ppm от времени освещения  $t_{\rm ill}$ , полученные при разных температурах, К: I - 360, 2 - 380, 3 - 400, 4 - 440.



**Рис. 2.** Релаксация положения уровня Ферми  $\Delta E_f(-\Delta E_f)$  после освещения пленки 10 ppm в течение 1 с при T < 400 K (*a*) и в течение 5 мин при T > 440 K (*b*). Сплошные кривые получены методом нелинейной регрессии для растянутых экспонент. *T*, K: *I*, *a* — 360, *2*, *a* — 380, *3*, *a* — 400; *I*, *b* — 440, *2*, *b* — 450, *3*, *b* — 460, *4*, *b* — 470.

временах освещения. Аналогичный характер изменения  $\sigma^B/\sigma^A$  наблюдался для пленки 30 ppm. Увеличение уровня легирования приводило лишь к смещению минимума  $\sigma^B/\sigma^A$  к меньшим временам освещения. Наблюдаемая зависимость  $\sigma^B/\sigma^A(t_{ill})$  свидетельствует о том, что изменение  $\sigma^B/\sigma^A$  определяется конкуренцией двух процессов, вызванных освещением. Один из них, приводящий к уменьшению  $\sigma^B/\sigma^A$  при малых временах освещения, может быть связан с появлением донороподобных состояний (ДС) выше положения уровня Ферми  $(E_f)$ . Предполагается [4,9], что этими состояниями могут быть состояния оборванных связей. Второй процесс, определяющий изменение  $\sigma^B/\sigma^A$  при больших временах освещения, может быть связан с появлением акцептороподобных состояний (AC) ниже  $E_f$ . По мнению авторов [4], это является следствием увеличения в результате освещения концентрации электрически активных атомов бора. С повышением температуры положение минимума  $(t_{\min})$  зависимости  $\sigma^B/\sigma^A(t_{ill})$  смещается в область меньших времен освещения. Это указывает на возрастание роли второго процесса в изменении проводимости с повышением температуры.

Рассмотрим область высоких температур. Как видно из рис. 1, при T = 440 К в условиях измерений наблюдается монотонное возрастание  $\sigma^B/\sigma^A$ . Подобное изменение  $\sigma^B/\sigma^A$  свидетельствует о превалирующей роли второго процесса в области высоких температур. Согласно [8], это связано с различием характерных температур отжига изменений, вызванных первым процессом (360–380 K) и вторым процессом (460–480 K).

Рассмотренные выше результаты указывают на возможность независимого изучения релаксации вызванных светом изменений, связанных с первым процессом (изменением концентрации дефектов) и со вторым процессом (возможным изменением концентрации электрически активных примесей). В частности, релаксация проводимости после кратковременного освещения ( $t < t_{min}$ ) при T < 400 K должна быть связана с первым процессом. В то же время релаксация проводимости после освещения при высоких температурах должна быть связана со вторым процессом.

Происходящее в результате первого или второго процесса изменение концентрации состояний ( $\Delta N$ ) приводит к смещению положения уровня Ферми  $\Delta E_f = E_f^B - E_f^A \cong N(E_f)\Delta N$ , где  $N(E_f)$  — плотность состояний в области смещения  $E_f$ , а  $\Delta E_f = kT \cdot \ln(\sigma^A/\sigma^B)$ . В предположении  $N(E_f)$  = const имеем  $\Delta E_f \sim \Delta N$ . Таким образом, измерение релаксации  $\Delta E_f(t)$  позволяет судить о релаксации  $\Delta N(t)$ .

На рис. 2, *а* показана релаксация  $\Delta E_f$  после освещения пленки 10 ppm в течение 1 с при  $T \leq 400$  К. Релаксация  $\Delta E_f$  в этих условиях определяется релаксацией изменений  $\sigma^B/\sigma^A$ , вызванных первым процессом, приводящим к уменьшению проводимости при освещении. Как видно из рисунка, за исключением начального участка, релаксация  $\Delta E_f$ , связанная с релаксацией метастабильных состояний, удовлетворительно описывается растянутой экспонентой  $\Delta E_f \sim [\exp -(t/\tau_r)^\beta]$  (сплошные кривые). Анализ начального участка релаксации проведен в работе [9]. На рис. 2, *b* показана релаксация  $\Delta E_f$  после освещения пленки 10 ррт в течение 5 мин при  $T \ge 440$  К. В этих условиях релаксация  $\Delta E_f$  в основном должна определяться релаксацией изменений  $\sigma^B/\sigma^A$ , вызванных вторым процессом, приводящим к увеличению проводимости при освещении. Для T = 440 К на начальном этапе релаксации наблюдается некоторое увеличение  $-\Delta E_f$ , связанное с вкладом в релаксацию состояний, вызванных первым процессом. Из рисунка видно, что, как и для низких температур, релаксация, полученная при высоких температурах, удовлетворительно описывается растянутой экспонентой (сплошные кривые).

Если предположить, что первый и второй процессы связаны с появлением соответственно ДС и АС, то представленные на рис. 2, a, b кривые отражают релаксацию их концентраций. На рис. 3 показаны температурные зависимости параметров растянутой экспоненты для релаксации концентраций ДС и АС, представленных на рис. 2. Эффективное время релаксации  $\tau_r$  для ДС активационно зависит от температуры  $\tau_r = \tau_0 \exp(E/kT)$  с энергией активации E = 1.02 эВ и  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-12}$  с. Полученное значение Е близко к значению энергии активации отжига созданных светом оборванных связей в *a*-Si: H. B случае АС в области высоких температур значение  $\tau_r$  также активационно уменьшается с повышением температуры с энергией активации E = 1.33 эВ и  $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-14}$  с. В то же время, как видно из рис. 3, изменение температуры существенно по-разному влияет на параметр  $\beta$ , характеризующий релаксацию концентраций ДС и АС. В случае ДС параметр  $\beta$  практически не зависит от температуры (наблюдается тенденция его увеличения с температурой). В случае же релаксации концентрации АС значение  $\beta$  существенно уменьшается с ростом температуры. Аналогичное изменение  $\beta$  наблюдалось для образца 30 ppm. Заметим, что подобная температурная зависимость  $\beta$  и E = 1.39 эВ для  $\tau_r$  были получены в работе [10] для релаксации проводимости пленок a-Si: H, легированных бором, после их закалки и последующего отжига при



**Рис. 3.** Влияние температуры на параметры релаксации  $\tau_r$  (1, 2) и  $\beta$  (3, 4), полученные из анализа данных, представленных на рис. 2, *a* (1, 3) и рис. 2, *b* (2, 4).

Физика и техника полупроводников, 1998, том 32, № 1



**Рис. 4.** Влияние температуры освещения на распределение энергий активации отжига  $P(E_a)$  метастабильных состояний, соответствующих первому (1) и второму (2) процессам.

различных температурах. Предполагается, что в этих условиях происходит релаксация (уменьшение) концентрации электрически активных примесей [11].

Рассмотрим полученные результаты. Согласно [12], наблюдаемая при отжиге релаксация концентрации метастабильных состояний по закону растянутой экспоненты может свидетельствовать о распределении энергий активации отжига  $P(E_a)$  метастабильных состояний, созданных светом. Более широкому распределению соответствует меньшее значение параметра  $\beta$ . В то же время для данного распределения с ростом температуры отжига параметр  $\beta$  должен возрастать. В условиях нашего эксперимента релаксация исследовалась при температурах освещения. Поэтому, если изменение температуры освещения приводит к изменению  $P(E_a)$  созданных светом метастабильных состояний, то это должно сказаться на наблюдаемой зависимости  $\beta(T)$ . Как показано в работе [13], распределение  $P(E_a)$  может быть получено при дифференцировании кривых релаксации концентрации метастабильных состояний, вызванных освещением  $\Delta N$ (что в нашем случае соответствует релаксации  $\Delta E_f$ ), а именно  $P(E_a) \sim d[\Delta N(t)]/d[kT \cdot \ln(t/\tau_0)]$ . Полученные на основании наших измерений данные для  $P(E_a)$  при некоторых температурах для ДС и АС представлены на рис. 4. При вычислении использовались указанные выше значения  $\tau_0$ . Как видно из рисунка, максимумы  $P(E_a)$ соответствуют измеренным энергиям активации  $\tau_r$ . В случае ДС ширина  $P(E_a)$  практически не зависит от температуры освещения. В то же время для АС наблюдается существенное уширение  $P(E_a)$  с ростом температуры освещения. Это может объяснить наблюдаемые зависимости  $\beta(T)$  и свидетельствует о существенном отличии механизмов, определяющих первый и второй процесс.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить основные параметры, характеризующие релаксацию изменений проводимости, связанных с процессом образования дефектов, приводящим к уменьшению проводимости в результате освещения *a*-Si: Н *p*-типа, и процессом, приводящим к увеличению проводимости и связанным, по-видимому, с примесями.

Авторы признательны проф. В. Фусу, д-ру Х. Меллу за предоставление пленок *a*-Si:H, легированных бором, и И.А. Куровой за полезные дискуссии.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантом INTAS-93-1916 и Госкомвузом РФ (грант 95-0-7.1-153 в области фундаментального естествознания).

## Список литературы

- [1] D.L. Staebler, C.R. Wronski. Appl. Phys. Lett., 31, 292 (1977).
- [2] W.B. Jackson, J. Kakalios. Phys. Rev. B, 37, 1020 (1988).
- [3] W.B. Jackson, D.M. Moyer. Phys. Rev. B, 36, 6217 (1987).
  [4] J. Jang, S.C. Park, S.C. Kim, C. Lee. Appl. Phys. Lett., 51, 1804 (1987).
- [5] А.Г. Казанский, Д.Г. Яркин. ФТП, 27, 1693 (1993).
- [6] A.G. Kazanskii, I.A. Kurova, I.P. Zvyagin, D.G. Yarkin. J. Non-Cryst. Sol., 198–200, 470 (1996).
- [7] X.-M. Deng, H. Fritzsche. Phys. Rev. B, 36, 9378 (1987).
- [8] А.Г. Казанский. Вест. МГУ. Сер. 3, Физика, астрономия, 33, 70 (1992).
- [9] А.Г. Казанский. ФТП, 31, 347 (1997).
- [10] R. Meaudre, M. Meaudre, P. Roca i Gabarrocas. Appl. Phys. Lett., 62, 594 (1993).
- [11] C.E. Nebel, R.A. Street, W.B. Jackson, N.M. Jonson. Phil. Mag. B, 69, 291 (1994).
- [12] D. Redfield. Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 258, 341 (1992).
- [13] M. Stutzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai. Phys. Rev. B, 32, 23 (1985).

Редактор В.В. Чалдышев

## Relaxation of a light-induced metastable state of boron doped *p*-type *a*-Si:H

A.G. Kazanskii, E.V. Larina

Moscow State University, 119899 Moscow, Russia

**Abstract** Dark conductivity relaxation of boron doped a-Si:H films after their illumination within temperature range 360-470 K has been studied. It is shown that the measurements of conductivity relaxation after illumination in different conditions (the illumination time and temperature) makes it possible to ivestigate separately both the relaxation of the light-induced metastable dangling bond concentration and the relaxation of the measurements. Both relaxations obey the stretched-exponential time law. Parameters of the relaxations and their temperature dependences have been measured. The experimental results can be explained in the framework of a model based on the annealing activation energies distribution for light-induced metastable states.

Fax: (095) 939 37 31 (Kazanskii) E-mail: Kazanski@scon279.phys.msu.su (Kazanskii)