

## Гамма-индуцированные метастабильные состояния легированного аморфного гидрированного кремния

© М.С. Аблова, Г.С. Куликов, С.К. Першеев

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

(Получена 6 июня 1997 г. Принята к печати 10 июня 1997 г.)

Исследована температурная зависимость электропроводности легированных В и Р пленок  $a\text{-Si:H}$  до и после  $\gamma$ -облучения от источника  $^{60}\text{Co}$ . Доза облучения составляла  $10^{17}$ – $10^{18}$  фот/см<sup>2</sup>. Обнаружено существенное различие в поведении пленок  $n$ - и  $p$ -типа. Электропроводность пленок  $p$ -типа слабо (в 2–3 раза) увеличивается, а электропроводность пленок  $n$ -типа резко (на 2–3 порядка) уменьшается. Наблюдаемое различие объясняется разным характером перераспределения зарядов на оборванных кремниевых связях  $\text{D}^+$  и  $\text{D}^-$  под влиянием  $\gamma$ -облучения. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет сделать заключение об индуцировании  $\gamma$ -квантами метастабильных состояний  $a\text{-Si:H}$ , которые обусловлены движением связанного водорода.

### Введение

Изучение влияния  $\gamma$ -облучения на свойства аморфного гидрированного кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) позволяет получить ценную информацию о дефектах в материале, насыщенном оборванными связями. Так, О. Имагава с соавт. [1], используя  $\gamma$ -облучение, изучали в собственном  $a\text{-Si:H}$  основные дефекты, которыми являются оборванные кремниевые связи в 3 электронных состояниях:  $\text{D}^+$ ,  $\text{D}^0$  и  $\text{D}^-$ . Было установлено, что  $\gamma$ -кванты, проходя сквозь пленку  $a\text{-Si:H}$ , не создают новых оборванных связей  $\text{D}^0$  (как это происходит, например, при облучении видимым светом), а вызывают перераспределение зарядов на оборванных связях с преобладанием пустых состояний  $\text{D}^+$ . Поскольку в работе [1] был исследован только нелегированный материал, мы провели исследование влияния  $\gamma$ -облучения на электрические свойства  $a\text{-Si:H}$ , легированного Р и В.

### Методика исследования и экспериментальные результаты

Пленки для исследования были получены разложением смеси газов моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и фосфина ( $\text{PH}_3$ ) или диборана ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) в высокочастотном тлеющем разряде при температуре подложки из кварца  $290^\circ\text{C}$ . Соотношение газовых компонент при осаждении пленок составляло  $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$  и  $[\text{PH}_3]/[\text{SiH}_4] = 3 \cdot 10^{-2}$ . Содержание водорода в пленках, по данным ИК спектроскопии, составляло 10–12%. Толщина пленок — 0.2–0.5 мкм.

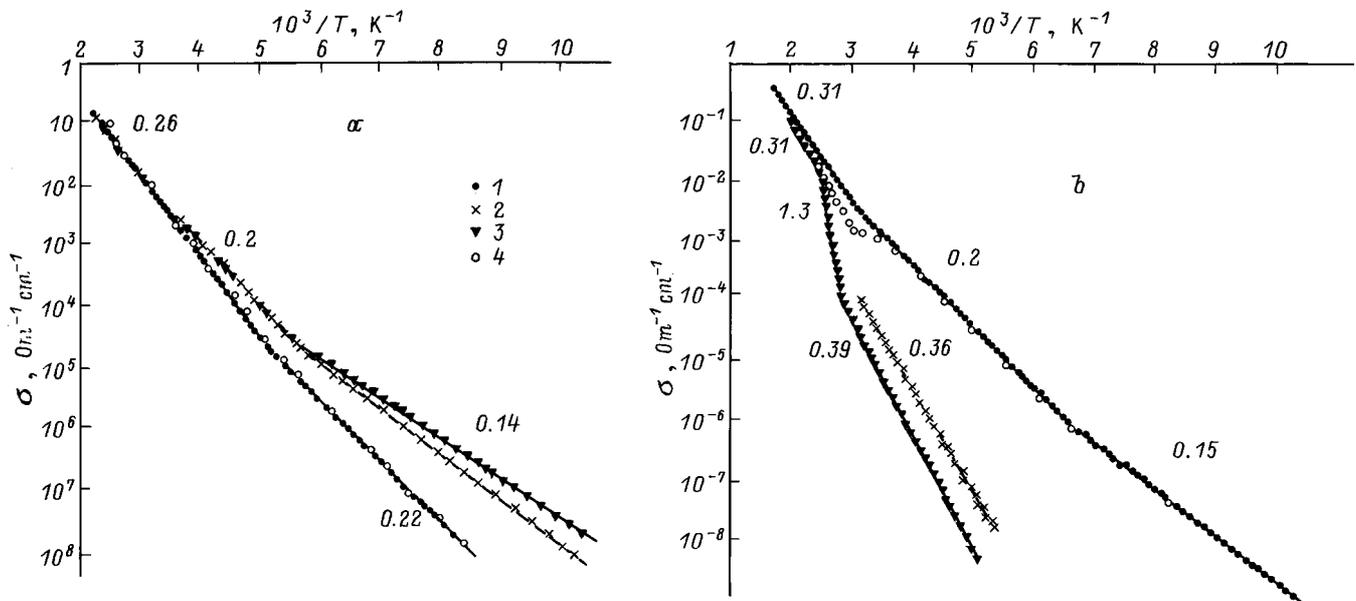
Облучение проводилось на воздухе при комнатной температуре потоком мощностью  $7.7 \cdot 10^{11}$  фотон/(см<sup>2</sup>·с) от источника  $^{60}\text{Co}$ . Дозы облучения составляли  $7.3 \cdot 10^{17}$  и  $1.6 \cdot 10^{18}$  фотон/см<sup>2</sup>. Так как глубина проникновения  $\gamma$ -фотонов превышала толщину пленки, можно было считать, что дефекты создаются однородно по всему объему пленки. До и после  $\gamma$ -облу-

чения определялась температурная зависимость темновой проводимости. Для определения знака носителей измерялась также термоэдс при комнатной температуре.

На рис. 1, *a* и 1, *b* представлены основные результаты измерений: типичные кривые  $\lg \sigma = f(1/T)$  для образцов  $n$ - и  $p$ -типа до и после облучения. Как следует из полученных результатов, в поведении облученных пленок  $n$ - и  $p$ -типа наблюдается существенное различие. В то время как электропроводность пленок  $p$ -типа в интервале температур 20–100°C слабо увеличивается (приблизительно в 2–3 раза), электропроводность пленок  $n$ -типа в том же интервале температур и при тех же дозах облучения резко уменьшается (примерно на 3 порядка). При этом после облучения пленки сохраняют исходный тип проводимости. С увеличением дозы облучения энергия активации проводимости у пленок  $p$ -типа уменьшается от 0.22 до 0.14 эВ, а у пленок  $n$ -типа увеличивается от 0.2 до 0.36 эВ. Отметим, что для пленок  $n$ -типа в интервале 72–127°C наблюдаются значения энергии активации  $E_A > 1$  эВ, которые, вообще говоря, нетипичны для легированного  $a\text{-Si:H}$ .

Наблюдаемые после  $\gamma$ -облучения изменения электропроводности являются обратимыми, поскольку в результате нагрева облученных пленок  $n$ - и  $p$ -типа до 200°C (в процессе измерения электропроводности), а также хранения при комнатной температуре в течение 40–60 дней их электропроводность восстанавливалась до исходных значений.

Заметим, что аналогичные различия в величине темновой проводимости образцов легированного  $a\text{-Si:H}$   $n$ - и  $p$ -типа наблюдалось И.А. Куровой и др. [2] при длительном облучении интенсивным белым светом. Они показали, что при этом темновая проводимость пленок  $p$ -типа увеличивается, а  $n$ -типа — уменьшается. Иными словами, эффект Стеблера–Вронского имеет разный знак для образцов, легированных В и Р.



**Рис. 1.** Влияние  $\gamma$ -облучения на температурную зависимость электропроводности  $\sigma$  легированных образцов аморфного гидрированного кремния: *a* — *a*-Si:H(B), *b* — *a*-Si:H(P). Измерения проведены: 1 — до облучения, 2 — после облучения дозой  $7.3 \cdot 10^{17}$  фотон/см<sup>2</sup>, 3 — после облучения дозой  $1.6 \cdot 10^{18}$  фотон/см<sup>2</sup>. Светлыми кружками показаны результаты измерений: *a* — через 40 дней после облучения, *b* — после нагрева до 200°C в процессе измерения электропроводности. Цифрами у кривых обозначены значения энергии активации в эВ.

## Обсуждение результатов

Действие  $\gamma$ -облучения на аморфный полупроводник можно разделить на 2 части: электронные возбуждения и нарушения структурного характера, приводящие к формированию многокомпонентных комплексов.

Как уже отмечалось, в *a*-Si:H основным типом электронных заряженных дефектов, которые определяют его электропроводность, является оборванная кремниевая связь в 3-х ее состояниях:  $D^+$ ,  $D^0$  и  $D^-$ . Нейтральные оборванные связи  $D^0$  обуславливают существование глубоких ловушек (вблизи середины запрещенной зоны) для электронов и дырок по реакциям



С введением легирующей примеси в запрещенной зоне вместо состояний  $D^0$  появляется пик плотности состояний  $D^-$  для пленок *n*-типа и пик  $D^+$  для пленок *p*-типа [3]. В связи с этим изменяются и основные реакции (1) и (2). При этом, по данным работы [4], в пленках *n*-типа преобладает двойной захват состояний  $D^-$  по реакции



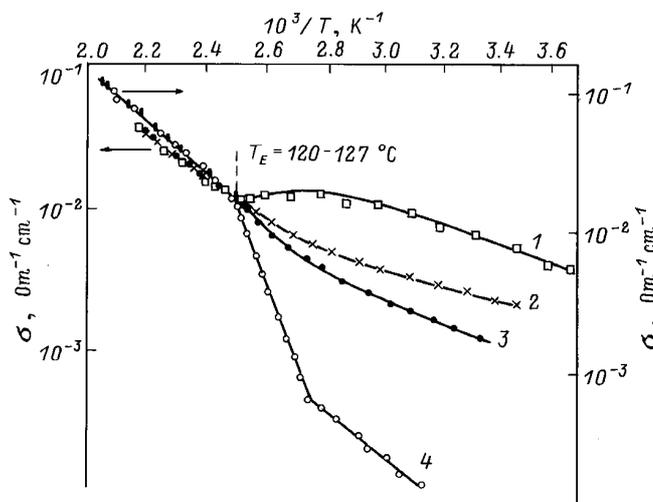
который определяет глубокие ловушки для дырок, а для пленок *p*-типа характерным является двойной захват состояний  $D^+$  по реакции



который определяет глубокие ловушки для электронов.

Полагая, что результаты работы [1] справедливы и для легированных пленок *a*-Si:H, будем считать, что  $\gamma$ -кванты не создают новых оборванных связей  $D^0$  и в наших пленках, а вызывают перераспределение зарядов на имеющихся оборванных связях с преимущественным образованием пустых состояний  $D^+$ . Тогда действие процессов, описываемых реакцией (3), направлено в ту же сторону, что и действие  $\gamma$ -квантов, а процессы, протекающие по реакции (4), компенсируют действие  $\gamma$ -квантов. Таким образом, можно ожидать, что влияние облучения для пленок *n*- и *p*-типа будет существенно различаться.

Рассмотрим с учетом изложенного результаты, полученные нами для пленок *a*-Si:H *n*-типа. Облученная пленка *n*-типа (рис. 1, *b*) имела концентрацию атомов фосфора  $N_P = 8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, соответствующую концентрации доноров  $N_D = 6.34 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>, и концентрацию отрицательно заряженных оборванных связей  $D^- = 6.30 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> [5]. Для конверсии проводимости пленки в *p*-тип необходимо, чтобы концентрация связей  $D^+$ , введенная при облучении, была бы не менее чем  $6.3 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Между тем, по данным работы [1], общее количество дефектов в нелегированном *a*-Si:H после  $\gamma$ -облучения дозой  $10^{17}$  фотон/см<sup>2</sup> составляет  $2[D^0] + [D^+] + [D^-] = 4 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup>. Сопоставление показывает, что даже общее количество дефектов на 2 порядка меньше, чем требуется для смены знака проводимости нашей облученной пленки. Таким образом, под действием  $\gamma$ -облучения рассматриваемая пленка *n*-типа не могла изменить знак проводимости.



**Рис. 2.** Температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  в образцах  $a\text{-Si:H}$   $n$ -типа: 1 — быстро охлажденный образец (400 К/мин); 2 — медленно охлажденный (1 К/мин); 3 — после экспонирования белым светом; 4 — после  $\gamma$ -облучения дозой  $1.6 \cdot 10^{18}$  фотон/см<sup>2</sup>. Кривые: 1–3 — из работы [6], 4 — наши данные. Для удобства сравнения данные [6] немного сдвинуты по оси ординат.

Как уже отмечалось, для образцов  $n$ -типа в интервале температур 72–127°С на кривой  $\lg \sigma = f(1/T)$  наблюдалось необычно большое для легированного  $a\text{-Si:H}$  значение энергии активации  $E_A > 1$  эВ (рис. 1, *b*). При более высоких температурах (в интервале 127–200°С) зависимости  $\sigma(T)$  для облученного и необлученного образцов совпадают так же, как и при охлаждении от 200°С до комнатной температуры и ниже. Таким образом, большие значения энергии активации устраняются отжигом.

Характер кривых  $\lg \sigma = f(1/T)$ , подобный форме кривой 3 на рис. 1, *b*, неоднократно отмечался и исследовался в публикациях [6–10]. Было установлено, что такой характер кривых соответствует разным метастабильным состояниям  $a\text{-Si:H}$ . В настоящее время принято считать, что электронные свойства легированного  $a\text{-Si:H}$  хорошо описываются в рамках представлений о метастабильном термодинамическом равновесии. На рис. 2, на котором наши результаты сопоставляются с данными работы С. Агарвела [6], показан спектр возможных метастабильных состояний легированного  $a\text{-Si:H}$ , получаемых при разных внешних воздействиях. Температуру  $T_E$ , соответствующую излому на кривых 1–4, можно рассматривать как температуру установления термодинамического равновесия. При температурах ниже  $T_E$  имеют место метастабильные состояния, обусловленные движением связанного водорода по дефектам, в соответствии с предложенной Стритом моделью "водородного стекла" [7]. При температурах выше  $T_E$  водород в значительной степени "освобождается" и его перемещение уже не влияет на химические связи в матрице кремния. На рис. 2 кривые 1 и 2 в соответствии с изложенным выше определяются движением водорода по слабым связям

Si–Si, разорванным при нагреве; кривая 3 — движение водорода по таким же связям, разорванным светом. Кривая 4, построенная по нашим данным, характеризует, по-видимому, одно из возможных метастабильных состояний  $a\text{-Si:H}$ , индуцированных  $\gamma$ -облучением. Ввиду подобия формы кривых 1–4 и близости значений температур  $T_E$  (для кривых 1–3  $T_E = 120^\circ\text{C}$ , для кривой 4  $T_E = 127^\circ\text{C}$ ), мы имеем основание считать, что процессы, определяющие характер этих кривых, по-видимому, могут быть объяснены с точки зрения единой физической модели водородного стекла.

Однако, как нам кажется, трудно представить себе, что только перераспределение зарядов на оборванных связях может обусловить наблюдаемую нами большую энергию активации (более 1 эВ). Скорее всего при больших дозах облучения в  $\gamma$ -индуцированном метастабильном состоянии  $a\text{-Si:H}$  начинает играть роль образование комплексов типа Si–P–H, стимулированное движением связанного водорода. Процесс распада таких комплексов в интервале температур 72–127°С, вероятно, и может являться дополнительным фактором, определяющим наблюдаемые в эксперименте большие значения энергии активации проводимости.

Появление структурных образований в матрице Si при  $\gamma$ -облучении можно ожидать и в пленках  $p$ -типа. Легирующие пленку атомы В проявляют сильные акцепторные свойства. Имея энергетически неустойчивую электронную конфигурацию ( $2s^2 2p^1$ ), такой атом в аморфной матрице может удерживать вокруг себя большой коллектив связывающих электронов. При этом он будет стремиться перейти в более устойчивое состояние  $sp^3$ -гибридизации ( $2s^1 2p^2$ ) или даже может принять конфигурацию  $2s^2 p^6$ . Как показано в работах [11,12], в образовании связей В проявляет большую гибкость, изменяя "при необходимости" координационное число от 3 до 4–6 и даже до 9. Бор может образовывать мостиковые связи друг с другом или с Si через водород. Учитывая это, можно ожидать, что пленки  $a\text{-Si:H}\langle\text{B}\rangle$  с момента их приготовления являются гетерогенными (за счет комплексов на основе атомов В, Si и H). Тогда при переходе  $a\text{-Si:H}$  в другое метастабильное состояние в процессе облучения атомы В могут быстро произвести структурную адаптацию и залечить часть образовавшихся дефектов. Это возвращает систему в метастабильное состояние, близкое к первоначальному, что и обуславливает наблюдаемое нами малое влияние  $\gamma$ -облучения на электропроводность пленок  $p$ -типа.

## Список литературы

- [1] O. Imagawa, K. Yasuda, A. Yoshida. *J. Appl. Phys.*, **60**, 4719 (1989).
- [2] И.А. Курова, В.Н. Мелешко, Д.А. Мачалова, Н.Н. Ормонт. В сб.: *Тезисы Всесоюзной конференции по фотоэлектрическим явлениям в полупроводниках* (Ташкент, Фан, 1989).
- [3] R.A. Street. *J. Non-Cryst. Sol.*, **77/78**, Part I, 1 (1985).

- [4] R.A. Street, J. Zesch, M.J. Thompson. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 672 (1983).
- [5] М.С. Аблова, У.Ж. Абдуманов, К.П. Абдурахманов, Г.С. Куликов, Д.П. Уткин-Эдин, К.Х. Ходжаев. *ФТП*, **22**, 20 (1988).
- [6] S.C. Agarwal. *Bull. Mater. Sci.*, **18**, 669 (1995).
- [7] R.A. Street, J. Kalalios, C.C. Tsai, T.M. Hayes. *Phys. Rev. B*, **35**, 1316 (1987).
- [8] А.А. Андреев, М.С. Аблова, Т.А. Сидорова, Е.А. Казакова, А.Г. Пилатов, Т. Тургунов. *Неорг. матер.*, **25**, 900 (1989).
- [9] S.B. Aldabergenova, S.B. Feoktistov, V.C. Karpov, K.V. Koughia, A.V. Pevtsov, V.N. Solovyov. In: *Transport, correlation and structural defects*, ed. by H. Fritzsche (N. Y., 1990).
- [10] *Аморфный кремний и родственные материалы*, под ред. Х. Фрицше (М, Мир, 1991).
- [11] О.А. Голикова, И.А. Дробикин, В.Н. Зайцев, М.М. Казанин, Д.Н. Мирлин, И.В. Нельсон, Э.Н. Ткаченко, Т. Хамидов. В сб.: *Бор, получение, структура и свойства* (Тбилиси, Мецниереба, 1974).
- [12] П.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. В сб.: *Бориды* (М, Атомиздат, 1975).

Редактор Т.А. Полянская

## Gamma-ray induced metastable states in doped amorphous hydrogenated silicon

M.S. Ablova, G.S. Kulikov, S.K. Persheev

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

**Abstract** The gamma-ray irradiation effect on the temperature dependence of electroconductivity in *a*-Si:H doped films has been investigated. The total dose was in the range of  $10^{17} - 10^{18}$  photons/cm<sup>2</sup>. We have found that after irradiation conductivity of *p*-type samples slightly increases (0.5 of the order) and the activation energy decreases from 0.22 to 0.14 eV; in contrast to *p*-type samples, the conductivity of *n*-type samples decreases (by 2–3 orders) and the activation energy strongly increases. We have also observed that induced by the gamma-quantum irradiation metastable states of *a*-Si:H were recovered by annealing. Explanation of the results obtained is based on the analysis of the reactions of dangling bonds  $D^-$ ,  $D^0$ ,  $D^+$  with electrons and holes.