

Метастабильные состояния нелегированного аморфного гидрогенизированного кремния, создаваемые γ -облучением

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

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

(Получена 4 февраля 2002 г. Принята к печати 5 февраля 2002 г.)

Проводимость собственного аморфного гидрогенизированного кремния (a -Si:H) после γ -облучения возрастает. Этот эффект обусловлен увеличением количества метастабильных состояний D^+ в щели подвижности. Проводимость несобственного (нелегированного) облученного a -Si:H уменьшается. Вероятно, что γ -облучение создает в этом материале комплексы, включающие водород. Обсуждается сравнение этих результатов с известными данными для a -Si:H, легированного В или Р.

1. Введение

К настоящему времени опубликовано большое число работ, посвященных изучению метастабильных дефектов в аморфном гидрогенизированном кремнии (a -Si:H). Это связано с важной ролью таких дефектов в материале, используемом при изготовлении солнечных батарей и других приборов. Именно поэтому исследования физического механизма образования дефектов в a -Si:H продолжают представлять большой научный интерес. В качестве внешних воздействий, создающих метастабильные состояния в a -Si:H, при научных исследованиях используют в основном утомление видимым светом (эффект Стаблера-Вронского), а также облучение в ультрафиолетовом диапазоне, облучение электронами, ионами, рентгеновское и γ -облучение. Относительно малое число работ посвящено изучению γ -индуцированных состояний в a -Si:H. Настоящая работа до некоторой степени претендует на ликвидацию этого пробела. В отличие от нашей предыдущей публикации [1], где изучалось влияние γ -облучения на пленки легированного a -Si:H (a -Si(B):H и a -Si(P):H), в данной работе приводятся результаты подобных исследований для нелегированного a -Si:H.

2. Методика эксперимента

Пленки для исследований получались методом разложения моносилана в высокочастотном тлеющем разряде и осаждения a -Si:H на кварцевую подложку при 290–330°C. Содержание водорода в пленках, по данным инфракрасной спектроскопии, составляло 10–12%. Толщина пленок составляла 0.2–0.5 мкм. В соответствии со сложившимися в настоящее время представлениями (см., например, [2–4]) пленки нелегированного аморфного гидрогенизированного кремния можно разделить на две группы: пленки собственного и пленки нелегированного (несобственного) a -Si:H. Резкой границы в свойствах между ними не существует, а имеющиеся различия определяются количеством дефектов N , образовавшихся при осаждении пленки: для собственного материала $N \sim 10^{15}–10^{16} \text{ см}^{-3}$, а для нелегированного (несобственного) $N \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Некоторые основные свойства исследованных в нашей работе образцов указанных двух групп приведены в табл. 1.

Исследуемой характеристикой образцов являлась температурная зависимость их темновой проводимости, $\sigma_d = f(1/T)$, в интервале температур 20–230°C. Измерения проводились на каждом образце до и после γ -облучения. Тип проводимости (n или p) определялся

Таблица 1. Основные параметры пленок собственного и нелегированного (несобственного) аморфного гидрогенизированного кремния a -Si:H

Параметры	Состояние образца			
	Собственный a -Si:H		Нелегированный (несобственный) a -Si:H	
	до γ -облучения	после γ -облучения	до γ -облучения	после γ -облучения
σ_d^{300} , См/см	$1.0 \cdot 10^{-11}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$7.0 \cdot 10^{-9}$
E_A , эВ	1.04	0.54	0.68	0.77; 1.5
T_E , °C*	208	208	162	156
Знак носителей заряда	n -тип, слабо выраженный	p -тип		n -тип

Примечание. * Температура перехода к термодинамически равновесному состоянию [5,6].

по термоэдс при комнатной температуре. Облучение γ -квантами осуществлялось в реакторе на воздухе при комнатной температуре потоком $W = 7.7 \cdot 10^{11}$ фот/(см²·с) от источника ⁶⁰Со. Было выяснено, что нагрев образца выше 150°C компенсировал (полностью или частично) те изменения проводимости, которые были вызваны γ -облучением, т.е. γ - и термоиндуцированные дефекты оказались взаимоисключающими. Поэтому для чистоты эксперимента было необходимо обеспечить непрерывное облучение без промежуточного нагрева. С этой целью образцы готовились следующим образом: пленка *a*-Si:H размерами 15 × 15 мм² разрезалась пополам и на каждую половину наносились контакты. Зависимости $\sigma_d = f(1/T)$ для таких половин образцов обычно совпадали. Затем обе половины образца помещались в реактор на облучение. Дозы облучения определялись по времени нахождения образцов в реакторе. Первая партия половинок пленок вынималась из реактора, получив дозу $5.1 \cdot 10^{17}$ фот/см². Вторая партия половинок продолжала находиться в реакторе до получения дозы $1.43 \cdot 10^{18}$ или $2.1 \cdot 10^{18}$ фот/см². Таким образом, для каждого образца обе его половины имели разные дозы непрерывного облучения.

Было важно знать тип проводимости материала. Однако с помощью измерения термоэдс по стандартной методике (градиент температур $\sim 20^\circ\text{C}$, расстояние между зондами ~ 0.5 мм) нам не удалось получить надежных количественных измерений этой величины. Это обусловлено низкой проводимостью нелегированного материала и связано с малой подвижностью носителей: $\mu < 1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Мы смогли определить лишь тип проводимости по знаку термоэдс.

3. Экспериментальные данные

На рис. 1, *a* представлены кривые $\sigma_d = f(1/T)$, полученные для собственного *a*-Si:H. Как видно из рисунка, кривая 1 для необлученного образца в интервале 20–208°C характеризуется одной энергией активации $E_A = 1.04$ эВ (излом кривой при $T_E = 208^\circ\text{C}$ соответствует переходу к термодинамически равновесному состоянию [5,6] с энергией активации $E_A^\sigma = 0.43$ эВ). Измерения термоэдс при комнатной температуре показали слабо выраженный *n*-тип проводимости таких образцов. Проводимость пленок растет с увеличением дозы облучения. Энергия активации после облучения уменьшается от 1.04 до 0.54 эВ. По оценке методом термоэдс после облучения образцы изменили тип проводимости на дырочный.

Изменение типа проводимости собственного *a*-Si:H в результате γ -облучения сопровождалось также уменьшением величины коэффициента σ_0 (рис. 2) в выражении для электропроводности $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$. Аналогичное уменьшение σ_0 при изменении типа проводимости с электронного на дырочный наблюдалось Спиром [7].

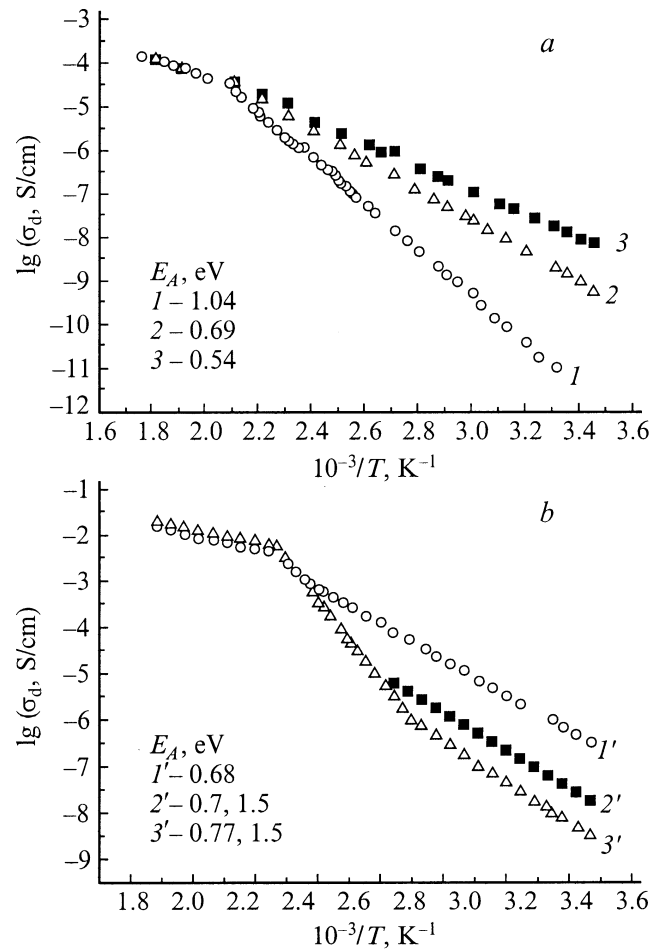


Рис. 1. Влияние γ -облучения на температурные зависимости темновой электропроводности $\sigma_d = f(1/T)$ нелегированных образцов аморфного гидрогенизированного кремния: *a* — собственный *a*-Si:H, *b* — нелегированный (несобственный) *a*-Si:H. 1, 1' — до облучения; после облучения дозой, фот/см²: 2, 2' — $5.1 \cdot 10^{17}$, 3 — $1.43 \cdot 10^{18}$, 3' — $2.1 \cdot 10^{18}$. Значения энергий активации E_A указаны на рисунке.

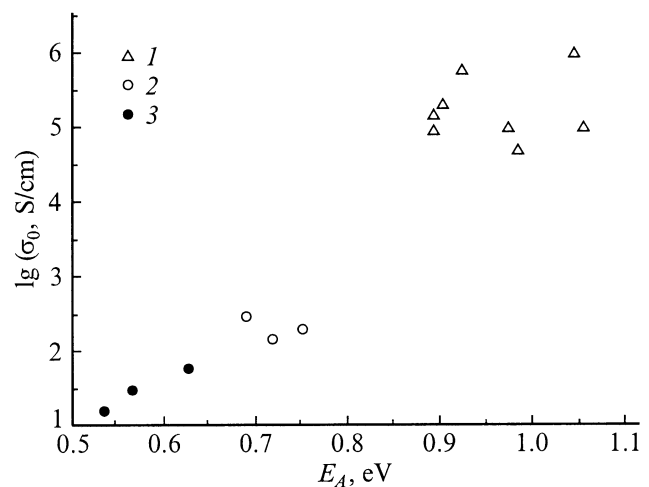


Рис. 2. Характер кривой Мейера–Нейделя $\sigma_0 = f(E_A)$ для необлученных и облученных образцов *a*-Si:H. 1 — до облучения; после облучения дозой, фот/см²: 2 — $5.1 \cdot 10^{17}$, 3 — $1.43 \cdot 10^{18}$.

Таблица 2. Распределение плотности состояний дефектов в щели подвижности *a*-Si:H [3,4]

Тип дефекта	Параметр	Состояние образца			
		Собственный <i>a</i> -Si:H		Нелегированный <i>a</i> -Si:H*	
		отожженный	облученный видимым светом	отожженный	облученный видимым светом
D^+	$E - E_v, \text{эВ}$ $N_{D^+}, \text{см}^{-3}$	1.28 $3.0 \cdot 10^{15}$	1.28 $6.0 \cdot 10^{16}$	~ 1.36 $6.0 \cdot 10^{16}$	~ 1.22 $1.1 \cdot 10^{17}$
D^0	$E - E_v, \text{эВ}$ $N_{D^0}, \text{см}^{-3}$	0.78 $4.5 \cdot 10^{15}$	0.78 $1.0 \cdot 10^{17}$	0.78 $8.0 \cdot 10^{15}$	0.78 $1.4 \cdot 10^{17}$
D^-	$E - E_v, \text{эВ}$ $N_{D^-}, \text{см}^{-3}$	0.5 $3.0 \cdot 10^{15}$	0.5 $6.0 \cdot 10^{16}$	~ 0.56 $6.0 \cdot 10^{16}$	~ 0.48 $1. \cdot 10^{17}$

Примечание. * Температура подложки $T_S = 280^\circ\text{C}$.

Влияние γ -облучения на проводимость нелегированного (несобственного) *a*-Si:H имеет иной характер (рис. 1, *b*). Для зависимости $\sigma_d = f(1/T)$, полученной до облучения (кривая 1'), характерным является наличие двух значений энергии активации 0.68 и 0.91 эВ в интервале 20–162°C (перегиб при $T_E = 162^\circ\text{C}$ соответствует переходу к равновесному состоянию с энергией активации $E_A^\sigma = 0.3 \text{ эВ}$). Измерения на облученных образцах такого материала (рис. 1, *b*, кривые 2' и 3') обнаружили уменьшение проводимости примерно на 2 порядка по сравнению с ее первоначальным значением и увеличение энергии активации до значения 0.77 эВ в интервале 20–97°C и до значения 1.5 эВ в интервале 97–156°C. При этом переход к равновесному состоянию у облученных образцов происходил при более низкой температуре ($T_E = 156^\circ\text{C}$), чем у необлученных, что может быть связано с увеличением числа дефектов в результате γ -облучения. Обращает на себя внимание появление после облучения не типичной для *a*-Si:H, большой энергии активации 1.5 эВ. Тип проводимости после облучения образцов несобственного материала по-прежнему оставался электронным.

4. Обсуждение результата

Изменение проводимости пленок *a*-Si:H под влиянием γ -облучения следует связывать с состояниями дефектов в щели подвижности как собственного, так и нелегированного (несобственного) материала.

Оценим наши результаты с точки зрения современных представлений о распределении плотности состояний дефектов $g(E)$ в щели подвижности нелегированного *a*-Si:H. Несмотря на интенсивные многолетние (с 70-х гг.) исследования, в вопросе об энергетических состояниях вблизи середины зазора *a*-Si:H долгое время не было ясности, и данные разных авторов были противоречивы. В 90-е годы ситуация изменилась. Было выяснено, что заряженные состояния дефектов, приписываемые вначале только легированному *a*-Si:H,

оказались всегда присутствующими в щели подвижности и нелегированного материала. Было установлено [3,4] наличие трех максимумов плотности состояний в зазоре: D^+ , D^0 , D^- . Их величина и энергетическое положение для собственного и нелегированного (несобственного) *a*-Si:H приведены в табл. 2, построенной по результатам работ Вронского и др. [3,4]. Видно, что концентрация дефектов для нелегированного материала изменяется в узком интервале ($8 \cdot 10^{15} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$), однако, как было показано в [3,4], даже небольшие вариации заряженных дефектов существенно сказываются на свойствах *a*-Si:H, особенно электрических и оптических. Причина заключается в том, что возникающие в *a*-Si:H (в процессе выращивания пленки или при внешних воздействиях на нее) оборванные связи кремния, D^0 , при взаимодействии со свободными носителями легко конвертируют в другие состояния по реакциям:



Таким образом, все три вида дефектов, D^+ , D^0 , D^- , могут стать ловушками и для электронов, и для дырок.

Для собственного *a*-Si:H на облученных образцах мы наблюдали увеличение темновой проводимости и уменьшение энергии активации, а также изменение типа проводимости с электронного на дырочный (рис. 1, *a*). С учетом последнего мы полагаем, что γ -фотоны создают в облучаемом материале дырки, количество которых возрастает с увеличением дозы облучения, и это согласуется с результатами работы Имагавы и др. [8], определившего, что γ -облучение создает оборванные кремниевые связи с преобладанием дефектов D^+ [см. реакции (1) и (4)].

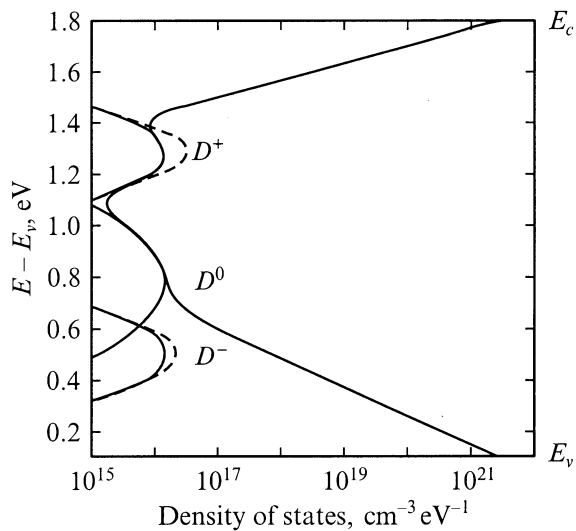


Рис. 3. Схема энергетического распределения плотности состояний дефектов D^+ , D^0 , D^- в щели подвижности, установленная для нелегированного $a\text{-Si:H}$ в работах [3,4]. Пунктиром отмечено предполагаемое изменение концентраций дефектов D^+ и D^- в результате γ -облучения наших образцов с учетом данных из работы [8].

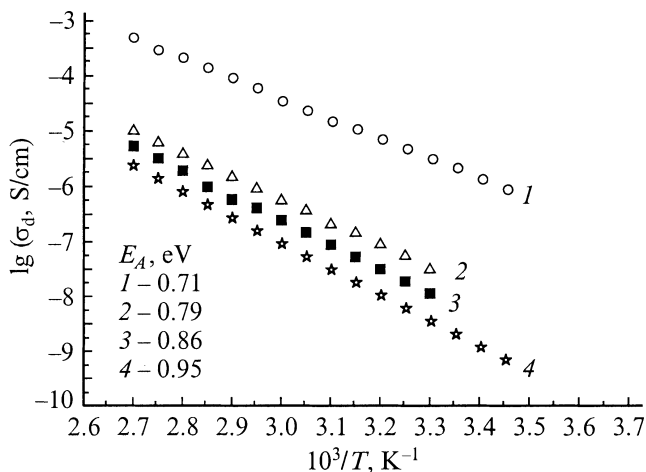


Рис. 4. Эффект Стаблера–Вронского в нелегированных образцах несообственного $a\text{-Si:H}$: 1 — до облучения белым светом; 2–4 — после облучения. Время экспозиции, мин: 2 — 3, 3 — 8, 4 — 60. Значения энергий активации указаны на рисунке.

Если перейти на язык зонной схемы и учесть данные [3,4], то можно полагать, что в γ -облученных образцах возрастает плотность состояний на глубоком акцепторном уровне (рис. 3). Энергетическая разность $E_c - E_{D^+}$ примерно соответствует тем энергиям активации, которые мы наблюдали на опыте (~ 0.6 эВ). В квазиравновесном состоянии справедливо равенство $N_{D^+} = N_{D^-}$. Поскольку при γ -облучении преобладают дефекты D^+ , следует считать, что это равенство нарушается, $N_{D^+} > N_{D^-}$, и уровень Ферми сдвигается вверх. На рис. 3 изображена зонная схема $a\text{-Si:H}$ из работ [3,4].

На ней пунктиром указаны предполагаемые изменения в плотности состояний D^+ в результате γ -облучения. Таким образом, из всей совокупности данных для собственного $a\text{-Si:H}$ можно сделать вывод, что γ -облучение вносит асимметрию в величины плотностей состояний заряженных дефектов D^+ и D^- в щели подвижности и создает большее отклонение состояния образца от равновесного (например, по сравнению с облучением светом).

Результаты воздействия γ -облучения на несообственный $a\text{-Si:H}$ (рис. 1, *b*) существенно отличаются от приведенных выше данных для собственного материала (рис. 1, *a*). После γ -облучения проводимость несообственного образца уменьшалась, а энергия активации становилась более 1 эВ. При этом проводимость образца оставалась электронной. Можно полагать, что в результате взаимодействия γ -фотонов с аморфной матрицей $a\text{-Si:H}$ возникают электрически активные центры, захватывающие свободные носители.

Наряду с исследованием влияния γ -облучения на электропроводность нелегированного (несообственного) $a\text{-Si:H}$, на образцах той же партии ранее нами изучалось воздействие белого света на зависимость $\sigma_d = f(1/T)$ (эффект Стаблера–Вронского). При этом использовались стандартные условия для его наблюдения: излучение вольфрамовой лампы КГМ-300, отфильтрованное на пропускание фотонов в диапазоне длин волн 600–900 нм. Мощность излучения составляла ~ 50 мВт/см². Полученные результаты приведены на рис. 4. Обращает на себя внимание сходство кривых температурной зависимости электропроводности на рис. 4 и 1, *b*. Это дает основание сделать предположение о сходстве механизмов образования дефектов для этих двух видов облучения. Природа эффекта Стаблера–Вронского достаточно хорошо изучена [3,4,8,9]. Установлено, что в результате воздействия видимого света на $a\text{-Si:H}$ разрываются связи Si=Si и в особенности слабые связи Si~Si с образованием дефектов D^0 (табл. 2), которые способствуют формированию электрически активных водородосодержащих комплексов. При нагреве в процессе измерения электропроводности такие комплексы полностью распадаются с высвобождением водорода, поскольку кривая $\sigma_d = f(1/T)$ возвращается к исходной и для γ -облученных, и для облученных светом образцов.

5. Заключение

В заключение отметим сходство результатов, изложенных в настоящей статье, с данными нашей предыдущей работы по γ -облучению легированных образцов $a\text{-Si:H}$ [1]. Влияние γ -облучения на электропроводность собственного материала качественно похоже на его воздействие на легированный бором материал: и в том, и в другом случае γ -кванты увеличивают проводимость пленок (правда, в разных температурных интервалах), оставляя ее p -типа. Качественное сходство результатов

для собственного материала и легированного p -типа дает основание считать, что при γ -облучении идут процессы, сводящиеся к перезарядке оборванных связей с преобладанием состояний D^+ .

Другую сравнимую пару материалов составляют нелегированный (несобственный) и легированный фосфором a -Si:H. Влияние γ -облучения на электропроводность этих материалов обнаруживает еще большее сходство: во-первых, это существенное уменьшение проводимости, во-вторых, неизменность типа проводимости (n -тип) и, в-третьих, появление большой энергии активации (> 1 эВ). Можно полагать, что сходство влияния γ -облучения на эту пару материалов связано с образованием водородосодержащих комплексов и их распадом при нагреве выше 150°C .

Сказанное выше позволяет сделать вывод о том, что, по-видимому, при γ -облучении легированных образцов более существенным является наличие дефектов водорода D^+ , D^0 , D^- , чем наличие самой примеси.

Список литературы

- [1] М.С. Аблова, Г.С. Куликов, С.К. Першеев. ФТП, **32**, 245 (1998).
- [2] О.А. Голикова. ФТП, **31**, 281 (1997).
- [3] M. Gunes, C.R. Wronski, T.J. McMahon. J. Appl. Phys., **76**, 2260 (1994).
- [4] M. Gunes, C.R. Wronski. J. Appl. Phys., **81**, 3526 (1997).
- [5] R.A. Street, J.R. Kakalios, C.C. Tsaj, T.M. Hayes. Phys. Rev. B, **35**, 1316 (1987); Phys. Rev. B, **34**, 3030 (1986).
- [6] *Аморфный кремний и родственные материалы*, под ред. Х. Фрицше (М., Мир, 1991).
- [7] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982). т. 2, с. 424.
- [8] O. Imagawa, K. Yasuda, A. Yoshida. J. Appl. Phys., **66**, 4719 (1989).
- [9] D.L. Staebler, C.R. Wronski. J. Appl. Phys., **51**, 3262 (1980).

Редактор Т.А. Полянская

Gamma-ray irradiation induced metastable states in undoped amorphous hydrogenated silicon

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

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

Abstract A conductivity of an intrinsic amorphous hydrogenated silicon (a -Si:H) increases after γ -irradiation. This effect takes place due to the enhancement of metastable states D^+ in the gap. A conductivity of a nonintrinsic (undoped) irradiated a -Si:H decreases. It is probable that the gamma-ray produces complexes involving a hydrogen in this material. The comparison of these results with available ones for doped B or P a -Si:H are being discussed.