

## Влияние термического отжига на оптические и фотоэлектрические свойства пленок микрокристаллического гидрированного кремния

© А.Г. Казанский, Х. Мелл\*, П.А. Форш

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
119899 Москва, Россия

\* Philipps-Universität Marburg,  
D-35032, Marburg, Germany

(Получена 6 июня 2002 г. Принята к печати 14 июня 2002 г.)

Исследовано влияние термического отжига в интервале температур  $T_a = 300\text{--}600^\circ\text{C}$  пленок микрокристаллического гидрированного кремния ( $\mu\text{c-Si:H}$ ), слабо легированного бором, на спектральные зависимости коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) в области энергий фотонов  $h\nu = 0.8\text{--}2.0$  эВ, темновую проводимость ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимость ( $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ ). Измерения проводились при комнатной температуре. С увеличением температуры отжига наблюдалось немонотонное изменение  $\alpha$  в области энергий  $h\nu < 1.2$  эВ,  $\sigma_d$  и  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ . Полученные результаты объясняются изменением концентрации электрически активных примесей и образованием дефектов вследствие вызванной отжигом диффузии водорода, а также реструктуризацией связей при высоких температурах отжига.

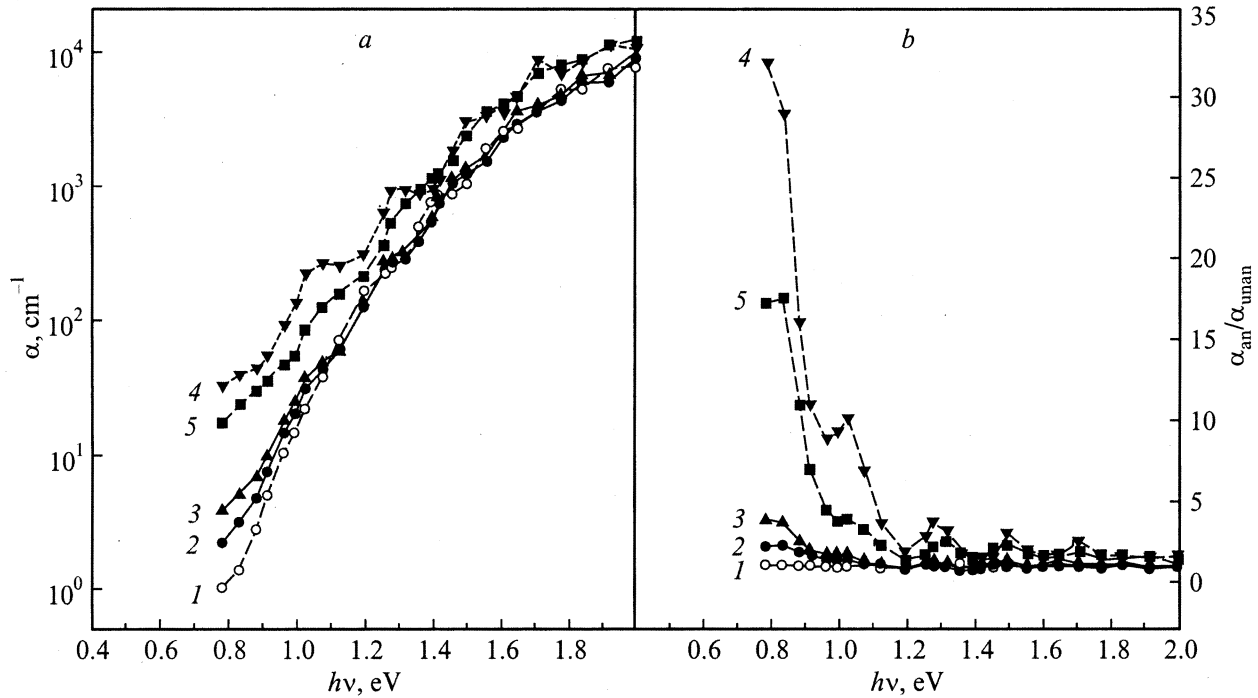
В последние годы микрокристаллический гидрированный кремний ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) широко используется при создании приборов электроники и оптоэлектроники [1,2]. В то же время процессы генерации, переноса и рекомбинации носителей в данном материале, определяющие параметры оптоэлектронных приборов на основе  $\mu\text{c-Si:H}$ , в настоящее время остаются до конца не ясными. В первую очередь это связано со сложной структурой  $\mu\text{c-Si:H}$ , элементами которой являются микрокристаллы, границы их раздела, аморфная фаза и поры. Многофазная структура  $\mu\text{c-Si:H}$  приводит к сложному пространственному и энергетическому распределению локализованных состояний, связанных с границами раздела микрокристаллов и дефектами, которые определяют поведение неравновесных носителей тока. Имеющиеся в литературе данные указывают на то, что высокотемпературный отжиг  $\mu\text{c-Si:H}$  изменяет как структуру материала [3], так и концентрации содержащегося в нем водорода [4] и дефектов [5]. Поэтому в настоящей работе исследовано влияние термического отжига на оптические, электрические и фотоэлектрические свойства микрокристаллического гидрированного кремния, слабо легированного бором. Отжиг проводился для изменения структуры, концентрации дефектов в  $\mu\text{c-Si:H}$  и выяснения их влияния на указанные свойства  $\mu\text{c-Si:H}$ .

Исследованные пленки  $\mu\text{c-Si:H}$  толщиной 0.7–0.8 мкм осаждались на кварцевую подложку при разложении смеси моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) и водорода в высокочастотном тлеющем разряде. Температура подложки составляла  $250^\circ\text{C}$ . Для увеличения фоточувствительности пленок проводилось слабое легирование их бором в процессе осаждения [6]. Легирование бором осуществлялось добавлением в реакционную камеру дибора ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ). Объемное отношение газов  $[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$  составляло  $4 \cdot 10^{-6}$ . Полученные пленки обладали проводимостью  $p$ -типа. Согласно данным электронной микроскопии, неотожженные пленки состояли из колонн

диаметром 30–100 нм, содержащих кристаллы размерами 3–30 нм. Кристаллическая компонента для этих пленок в спектре рамановского рассеяния составляла 85%. Образцы  $\mu\text{c-Si:H}$ , полученные в одном технологическом процессе, затем отжигались в вакууме при остаточном давлении  $P = 2 \cdot 10^{-4}$  Па при различных температурах в интервале  $T_a = 300\text{--}600^\circ\text{C}$ . На поверхности отожженных пленок напылялись омические контакты из Au. Расстояние между контактами составляло 0.6 мм. Все измерения проводились в вакууме при  $P = 10^{-3}$  Па после отжига пленок при температуре  $180^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

На рис. 1, *a* представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения ( $\alpha$ ), полученные методом постоянного фототока, для неотожженной пленки  $\mu\text{c-Si:H}$  и пленок  $\mu\text{c-Si:H}$ , отожженных при различных температурах. Спектральные зависимости относительного изменения поглощения, вызванного высокотемпературным отжигом,  $(\alpha_{\text{an}}/\alpha_{\text{unan}})$  показаны на рис. 1, *b*. Здесь  $\alpha_{\text{an}}$  и  $\alpha_{\text{unan}}$  — значения коэффициента поглощения соответственно отожженной и неотожженной пленки. Как видно из рис. 1, *b*, наибольшие изменения поглощения, вызванного высокотемпературным отжигом, происходят в области энергий фотонов  $h\nu < 1.2$  эВ. Согласно [7], поглощение в данной области энергий фотонов определяется состояниями дефектов в  $\mu\text{c-Si:H}$ . По мере увеличения температуры отжига до  $T_a = 500^\circ\text{C}$  поглощение в области  $h\nu < 1.2$  эВ возрастает, причем наибольший рост происходит в интервале  $T_a$  от 400 до  $500^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении  $T_a$  наблюдается некоторое уменьшение поглощения для  $h\nu < 1.2$  эВ. Заметим, что увеличение температуры отжига от 400 до  $500^\circ\text{C}$  приводит также к небольшому увеличению поглощения в области энергий фотонов  $h\nu > 1.2$  эВ.

Влияние температуры отжига на темновую проводимость ( $\sigma_d$ ) и фотопроводимость ( $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ ), измеренную при  $h\nu = 1.3$  эВ (интенсивность  $I = 4 \cdot 10^{15}$  см $^{-2}$  · с $^{-1}$ ) и 1.8 эВ ( $I = 6 \cdot 10^{14}$  см $^{-2}$  · с $^{-1}$ ), показано на рис. 2.

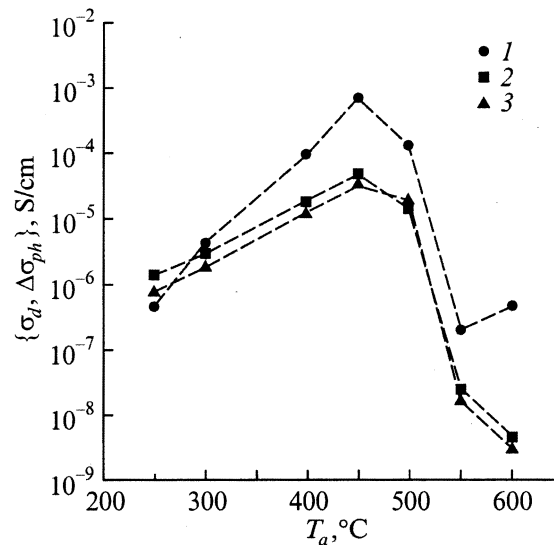


**Рис. 1.** Влияние температуры отжига пленок  $\mu\text{c-Si:H}$  на спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренные методом постоянного фототока, (а) и на спектральные зависимости относительного изменения коэффициента поглощения, вызванного отжигом, (б). 1 — неотожженная пленка;  $T_a$ , °C: 2 — 300, 3 — 400, 4 — 500, 5 — 600.

Как видно из рисунка, с ростом температуры отжига до  $T_a = 450^\circ\text{C}$  величина  $\sigma_d$  возрастает. При дальнейшем увеличении температуры отжига  $\sigma_d$  начинает уменьшаться. Наибольшее уменьшение наблюдается в интервале температур от 500 до  $550^\circ\text{C}$ . Отжиг при  $T_a = 600^\circ\text{C}$  приводит к некоторому увеличению  $\sigma_d$ . Характер изменения  $\Delta\sigma_{ph}$  с температурой отжига аналогичен характеру изменения  $\sigma_d(T_a)$ , за исключением высокотемпературной области, в которой  $\Delta\sigma_{ph}(600^\circ\text{C}) < \Delta\sigma_{ph}(500^\circ\text{C})$ .

Рассмотрим полученные результаты. Как было отмечено выше, по мнению авторов [7] поглощение в области энергий  $h\nu < 1.2\text{ эВ}$  определяется состояниями дефектов в  $\mu\text{c-Si:H}$ . Поэтому наблюдаемое изменение величины поглощения в данной области энергий фотонов может характеризовать изменение концентрации дефектов при отжиге  $\mu\text{c-Si:H}$ . В частности, увеличение поглощения в результате отжига  $\mu\text{c-Si:H}$  при температурах до  $T_a = 500^\circ\text{C}$  может быть связано с ростом концентрации дефектов типа оборванных связей как в основном на поверхности, так и внутри колонн, возникающих вследствие эффузии водорода при отжиге  $\mu\text{c-Si:H}$ . Область температур, в которой наблюдается максимальное увеличение поглощения, ( $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ) соответствует температурной области максимальной скорости эффузии водорода из  $\mu\text{c-Si:H}$  [8]. Уменьшение поглощения для  $T_a = 600^\circ\text{C}$  может быть вызвано реструктуризацией связей на поверхности колонн, приводящей к уменьшению концентрации оборванных связей. Наблюдаемое нами немонотонное изменение поглощения в

области  $h\nu < 1.2\text{ эВ}$  с температурой отжига согласуется с полученным в [5] немонотонным изменением величины сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), соответствующего оборванным связям, для нелегированных пленок  $\mu\text{c-Si:H}$ , отожженных при разных температурах.



**Рис. 2.** Зависимости темновой проводимости  $\sigma_d$  (1) и фотопроводимости  $\Delta\sigma_{ph}$ , измеренной при энергиях фотонов  $h\nu = 1.8$  (2) и  $1.3\text{ эВ}$  (3), от температуры отжига. Значения при  $T_a = 250^\circ\text{C}$  соответствуют неотожженному образцу.

Заметим, что некоторый вклад в поглощение  $\mu\text{c-Si:H}$  могут давать оптические переходы с участием состояний аморфной фазы и экспоненциальных хвостов плотности состояний, возникающих вследствие структурного беспорядка и наличия границ раздела микрокристаллов в  $\mu\text{c-Si:H}$ . Изменение плотности этих состояний с температурой отжига может также влиять на изменение спектральной зависимости поглощения.

Известно, что высокотемпературный отжиг аморфного гидрированного кремния приводит к увеличению концентрации электрически активных примесей [9]. Если предположить, что аналогичный процесс происходит в  $\mu\text{c-Si:H}$ , то увеличение проводимости с ростом  $T_a$  для  $T_a \leq 450^\circ\text{C}$  (рис. 2), по-видимому, также связано с ростом концентрации электрически активных атомов бора и соответственно со смещением уровня Ферми к краю валентной зоны. Уменьшение  $\sigma_d$  в интервале  $T_a = 450\text{--}550^\circ\text{C}$  может быть вызвано увеличением плотности состояний дефектов внутри колонн, расположенных в середине запрещенной зоны  $\mu\text{c-Si:H}$ , и, следовательно, смещением положения уровня Ферми к середине запрещенной зоны. Для пленок  $\mu\text{c-Si:H}$ , отожженных при  $T_a \geq 550^\circ\text{C}$ , возможно также изменение механизма переноса носителей. На это указывают результаты наших исследований влияния  $T_a$  на температурные зависимости  $\sigma_d$  пленок  $\mu\text{c-Si:H}$ . Заметим, что в работах [3,5] также наблюдалось резкое уменьшение  $\sigma_d$  пленок нелегированного  $\mu\text{c-Si:H}$  после их отжига в интервале температур  $T_a = 470\text{--}570^\circ\text{C}$ . Авторы [5], используя „барьерную“ модель переноса носителей в  $\mu\text{c-Si:H}$  [10], объяснили данное уменьшение  $\sigma_d$  распространением обедненного носителями слоя на всю область колонны, возникающим вследствие превышения концентрации оборванных связей на границе колонн некоторого критического значения. Наблюдаемое для  $T_a > 570^\circ\text{C}$  увеличение  $\sigma_d$ , коррелирующее с уменьшением сигнала ЭПР, авторы [5] связывают с реконструкцией связей и (или) эффектами рекристаллизации.

Представленная на рис. 2 зависимость  $\Delta\sigma_{\text{ph}}(T_a)$ , по нашему мнению, объясняется изменением при отжиге пленок положения уровня Ферми и концентрации дефектов, которые, согласно [5,11], влияют на время жизни неравновесных носителей в  $\mu\text{c-Si:H}$ . Для  $T_a < 450^\circ\text{C}$  увеличение  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$  с ростом  $T_a$ , по-видимому, определяется смещением уровня Ферми к краю валентной зоны. В то же время для  $T_a > 450^\circ\text{C}$  уменьшение  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$  с ростом  $T_a$  связано как со смещением уровня Ферми к середине запрещенной зоны, так и с увеличением при отжиге концентрации дефектов, являющихся рекомбинационными центрами.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термический отжиг пленок  $\mu\text{c-Si:H}$ , слабо легированных бором, приводит к немонотонным изменениям коэффициента поглощения в области  $h\nu < 1.2\text{ эВ}$ , темновой проводимости и фотопроводимости. Указанные изменения, по нашему мнению, определяются изменением

концентрации электрически активных примесей, образованием дефектов на границах и внутри колонн, а также реструктуризацией связей при высоких температурах отжига.

## Список литературы

- [1] H. Stiebig, T. Brammer, J. Zimmer, O. Vetterl, H. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 1104 (2000).
- [2] Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ufno, H. Haruki. *Jap. J. Appl. Phys.*, **21**, L586 (1982).
- [3] D. Will, C. Lerner, W. Fuhs, K. Lips. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **467**, 361 (1997).
- [4] M. Kondo, S. Yamasaki, A. Matsuda. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 544 (2000).
- [5] K. Lips, P. Kanschatsch, D. Will, C. Lerner, W. Fuhs. *J. Non-Cryst. Sol.*, **227–230**, 1021 (1998).
- [6] R. Fluckiger, J. Meier, M. Goetz, A. Shah. *J. Appl. Phys.*, **77**, 712 (1995).
- [7] N. Beck, J. Meier, J. Fric, Z. Remes, A. Poruba, R. Fluckiger, J. Pohl, A. Shah, M. Vanecek. *J. Non-Cryst. Sol.*, **198–200**, 903 (1996).
- [8] T. Itoh, K. Yamamoto, K. Ushikoshi, S. Nonomura, S. Nita. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 201 (2000).
- [9] И.А. Курова, А.Н. Лупачева, Н.В. Мелешко, Э.В. Ларина. *ФТП*, **28**, 1092 (1994).
- [10] J.W. Orton, M.J. Powell. *Rep. Progr. Phys.*, **43**, 81 (1980).
- [11] А.Г. Казанский, Х. Мелл, Е.И. Теруков, П.А. Форш. *ФТП*, **36**, 41 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

## The influence of thermal annealing on optical and photoelectrical properties of microcrystalline hydrogenated silicon films

A.G. Kazanskii, H. Mell\*, P.A. Forsh

M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Department of Physics,  
119899 Moscow, Russia

\* Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Physik,  
D-35032, Marburg, Germany

**Abstract** Investigated was the influence of thermal annealing of lightly boron doped  $\mu\text{c-Si:H}$  films in the temperature range  $T_a = 300\text{--}600^\circ\text{C}$  on the spectral dependence of the absorption coefficient ( $\alpha$ ) in the photon energy range  $h\nu = 0.8\text{--}2.0\text{ eV}$ , the conductivity ( $\sigma_d$ ) and the photoconductivity ( $\Delta\sigma_{\text{ph}}$ ). Measurements were carried out at room temperature. Non monotonous changes of  $\alpha$  in the photon energy range  $h\nu < 1.2\text{ eV}$ ,  $\sigma_d$  and  $\Delta\sigma_{\text{ph}}$  were observed with the increase in the annealing temperature. The results obtained are explained by the increase of the electrically active impurities and the defect concentrations, that was caused by annealing the resultant hydrogen effusion, as well as by a reconstruction of bonds at high annealing temperatures.