

УДК 621.315.592

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА В ВОДОРОДЕ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ ПЛЕНОК a-Si:H НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И. А. Курова, М. А. Нальгиева

(кафедра физики полупроводников)

E-mail: ormont@phys.msu.ru

Из спектров пропускания легированных бором пленок a-Si:H вычислены спектральные зависимости коэффициентов преломления и поглощения до и после их высокотемпературного отжига в потоке водорода и определены величины статического коэффициента преломления  $n_0$  и оптической ширины запрещенной зоны  $E_g$ . Получено, что  $n_0$  увеличивается от 3.4 до 3.69, а ширина запрещенной зоны  $E_g$  уменьшается от 1.82 до 1.52 эВ при увеличении температуры отжига до 650°C. Эти изменения обусловлены уменьшением содержания водорода в пленках до концентраций, меньших 1 ат.%, и в пределах точности эксперимента не зависят от концентрации бора в пленках и начальной концентрации водорода.

### Введение

Свойства пленок аморфного гидрированного кремния (a-Si:H) зависят от метода и режима их получения. Было показано [1, 2], что существенным фактором, влияющим на электрические, фотоэлектрические и оптические свойства нелегированных пленок a-Si:H, является температура их получения  $T_s$  (температура подложки). Последующие внешние воздействия — световые и тепловые — также влияют на эти свойства. В работах [3–6] было установлено, что отжиг нелегированных пленок a-Si:H в вакууме при температурах  $T_a$  выше  $T_s$  существенно изменяет их электрические и оптические параметры. Это, в частности, обусловлено тем, что после отжига в результате эффузии водорода изменяется его концентрация в пленках и концентрация оборванных связей (ОС) кремния. При высоких температурах отжига ( $T_a > 600$  К) наблюдаются и другие изменения структуры, например образование микрокристаллической фазы в аморфной сетке, что также проявляется в существенных изменениях электрических, фотоэлектрических и других свойств пленок a-Si:H [7].

В работе [8] было исследовано влияние высокотемпературного отжига в потоке водорода на электрические свойства легированных бором пленок. Обнаружено, что высокотемпературный отжиг в потоке водорода приводит к существенному изменению температурной зависимости проводимости легированных бором пленок a-Si:H. В отожженных легированных пленках наряду с зонным вкладом и вкладом прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка по оборванным связям в области промежуточных температур обнаружена прыжковая  $\epsilon_2$ -проводимость, связываемая с прыжковой прово-

димостью по локализованным состояниям вблизи края валентной зоны  $\epsilon$ .

Целью настоящей работы было определение влияния высокотемпературного отжига в потоке водорода на оптические свойства легированных бором пленок a-Si:H. Для сравнения были проведены аналогичные исследования на нелегированных пленках.

### 1. Образцы, методика определения параметров пленок a-Si:H

Исследовались нелегированные и легированные пленки a-Si:H с концентрациями бора  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-3</sup> (пленки 1–3) и  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup> (пленки 4–6). Пленки были выращены на кварцевых подложках соответственно при температурах 300 и 250°C методом осаждения в плазме высокочастотного тлеющего разряда. Концентрация водорода в пленках  $C_H$  определялась методом инфракрасной спектроскопии, а полная концентрация атомов бора  $C_B$  — методом вторичной ионной спектроскопии. Указанные параметры исследованных неотожженных (1, 4) и отожженных (2, 3, 5, 6) пленок приведены в таблице. Толщина пленок, определенная по скорости и времени их роста, составляла 1 мкм. Отжиг пленок проводился в потоке водорода при температурах 600 и 650°C в течение 30 мин.

На спектрофотометре UV 5270 «Beckman» при комнатной температуре измерялись спектры пропускания структуры тонкая пленка a-Si:H — толстая прозрачная подложка.

Спектры пропускания исследованных структур в области длин волн, сравнимых с толщиной пленок, имеют осциллирующий характер вследствие эффекта интерференции света. В работе [9] показано, что для оптически однородной пленки на толстой прозрачной подложке величина и спек-

Пленка	$T_a$ , °C	$T_s$ , °C	$C_H$ , ат.%	$C_B$ , см <sup>-3</sup>	$n_0$	$E_g$ , eV
1	—	300	10	$8 \cdot 10^{16}$	3.44	1.79
2	600	300	< 1	$8 \cdot 10^{16}$	3.67	1.54
3	650	300	< 1	$8 \cdot 10^{16}$	3.68	1.52
4	—	250	13	$4 \cdot 10^{18}$	3.40	1.82
5	600	250	< 1	$4 \cdot 10^{18}$	3.67	1.57
6	650	250	< 1	$4 \cdot 10^{18}$	3.69	1.56
7	—	250	9	—	3.5	1.75
8	600	250	< 1	—	3.68	1.53
9	—	200	—	—	3.42	1.8
10	—	300	—	—	3.53	1.75
11	—	400	—	—	3.6	1.7

тральная зависимость коэффициента преломления  $n(\lambda)$  в области прозрачности и слабого поглощения пленки вычисляются из спектров пропускания  $T(\lambda)$  по формуле

$$n(\lambda) = \left[ N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2}, \quad (1)$$

где

$$N = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2},$$

$T_M$ ,  $T_m$  — относительные величины пропускания в максимумах и минимумах спектра, а  $n_s$  — показатель преломления подложки. Величины коэффициентов преломления определялись с точностью до 1%.

Согласно работе [10], заключение об однородности пленки можно сделать по спектру пропускания структуры. Для однородной пленки в области ее прозрачности величины  $T_M$  и  $T_m$  постоянны и максимум пропускания структуры равен величине пропускания подложки  $T_s$ , вычисленной по формуле, приведенной в работе [9]:

$$T_s = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1}. \quad (2)$$

В области слабого поглощения однородной пленки  $T_M$  и  $T_m$  уменьшаются с уменьшением  $\lambda$ . Для неоднородной пленки в области прозрачности величины  $T_M$  не совпадают со значением  $T_s$ , а  $T_m$  в области слабого поглощения увеличивается с уменьшением  $\lambda$ .

Спектры пропускания всех исследованных нами пленок свидетельствуют о достаточной их однородности, что обуславливалось высокой температурой получения, когда скорость роста пленок мала. Поэтому расчет коэффициентов преломления исследованных пленок в области прозрачности и слабого поглощения проводился по формуле (1).

Как показано в работе [9], в области сильного (межзонного) поглощения, где  $T(\lambda) < 0.2$ , интерфе-

ренция практически отсутствует и коэффициент поглощения пленки  $\alpha(h\nu)$  определяется соотношением

$$\alpha(h\nu) = -\frac{1}{d} \ln \left[ (n(\lambda)+1)^3 (n(\lambda)+n_s^2) \cdot \frac{T}{16} n_s (n(\lambda))^2 \right], \quad (3)$$

где  $d$  — толщина пленки,  $T$  — относительная величина пропускания,  $n$  и  $n_s$  — показатели преломления пленки и подложки.

Величины  $n(\lambda)$  в области сильного поглощения определялись нами путем экстраполяции зависимости  $n(\lambda)$ , найденной нами для области прозрачности и слабого поглощения, в эту область длин волн.

Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g$  исследованных пленок a-Si:H определялась по методу Тауца [11] из найденной нами спектральной зависимости  $\alpha(h\nu)$  в области межзонного поглощения. Точность измерения величины  $E_g$  составляла 3%.

## 2. Результаты измерений

На рис. 1 показаны типичные спектры пропускания  $T(\lambda)$  исследованных неотожженной и отоженной структуры с концентрацией бора в пленке  $4 \cdot 10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Видно, что величины максимумов пропускания  $T_M$  неотожженной структуры в области длинных волн совпадают с величиной пропускания подложки  $T_s$  (горизонтальная линия), вычисленной при  $n_s = 1.51$ . Это означает, что неотожженная пленка прозрачна в области длинных волн и, следовательно, оптически однородна.

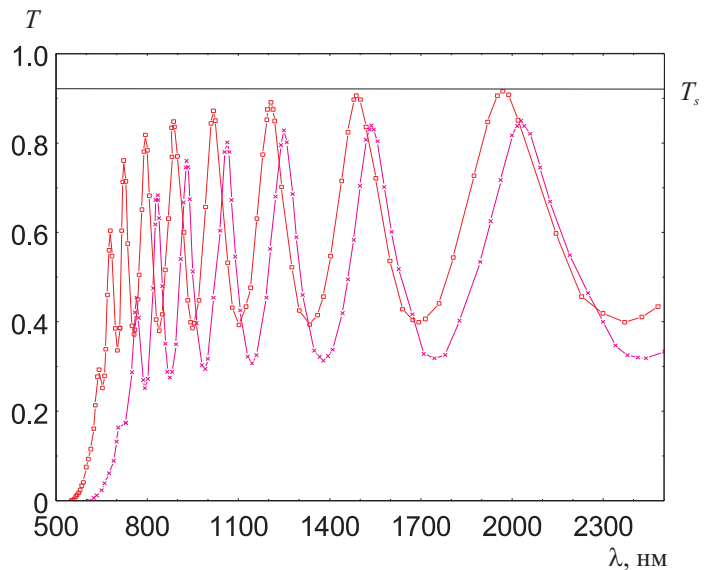


Рис. 1. Спектры пропускания структур с неотожженной пленкой 4 (квадраты) и отоженной пленкой 6 (крестики)

Из рисунка видно, что спектры отоженной и неотожженной пленок различны. В исследованном интервале длин волн в спектре отоженной структуры величины  $T_M$  меньше  $T_s$ , т.е. у пленки нет области прозрачности. Это может быть обусловлено уменьшением ширины запрещенной зоны

и увеличением концентрации ОС кремния после высокотемпературного отжига. На уменьшение ширины запрещенной зоны указывает сдвиг края пропускания в длинноволновую область. Уменьшение величины  $T_M$  может быть обусловлено возникающей в отожженной пленке оптической неоднородностью — изменением коэффициента преломления по толщине пленки. Однако в спектре оптически неоднородной пленки в области слабого поглощения  $T_m$  увеличивается с уменьшением длины волны. Этого не наблюдается в спектрах пропускания всех исследованных отожженных пленок, что позволяет нам сделать заключение об оптической однородности отожженных пленок и возможности применения формулы (1) для вычисления их коэффициента преломления.

На рис. 2 приведены величины  $n(\lambda)$  для неотожженных и отожженных пленок (1–8), вычисленные в области прозрачности и слабого поглощения по формуле (1). Сплошные кривые соответствуют зависимости

$$n(\lambda) = \frac{a}{\lambda^2} + n_0, \quad (4)$$

где  $a$  и  $n_0$  — параметры пленок. Значения  $n_0$  для всех исследованных пленок приведены в таблице.

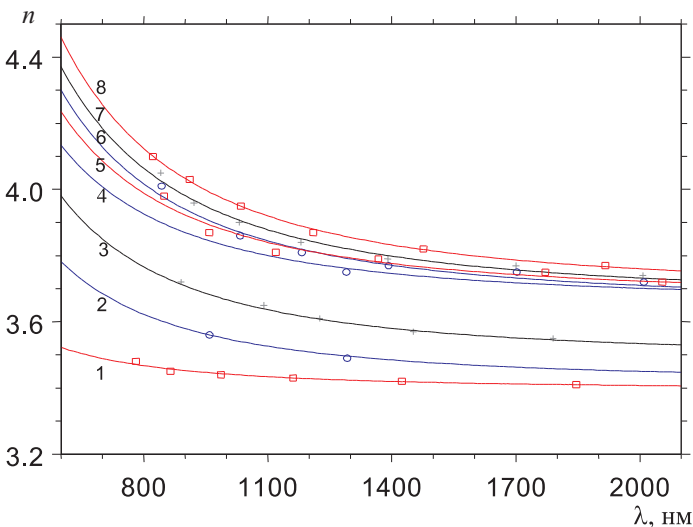


Рис. 2. Зависимости коэффициентов преломления  $n$  от длины волны в области слабого поглощения для пленок 1–8: кривые 1–3 — неотожженные пленки 1 (○), 4 (□) и 7 (+); кривые 4–8 — отожженные пленки 2, 3 (○), 5, 6 (□) и 8 (+). Сплошная линия соответствует зависимости  $n(\lambda) = a/\lambda^2 + n_0$

На рис. 3 приведены спектральные зависимости коэффициентов поглощения  $\alpha(h\nu)$  всех исследованных пленок для области межзонных переходов в координатах Тауца. Значения  $\alpha(h\nu)$  рассчитывались по формуле (3). Величины коэффициентов преломления для этой области длин волн находились путем экстраполяции найденной зависимости  $n(\lambda)$  для области слабого поглощения, описываемой

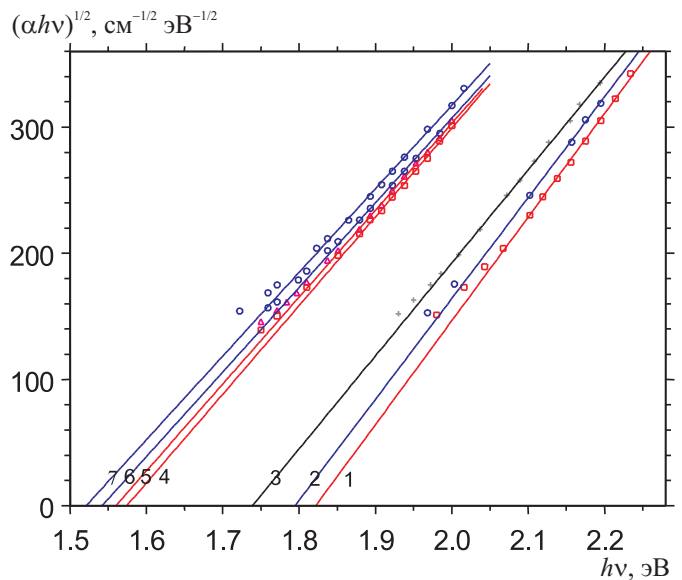


Рис. 3. Зависимости  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  для пленок 1–7: кривые 1–3 — неотожженные пленки 1 (○), 4 (□) и 7 (+); кривые 4–7 — отожженные пленки 2, 3 (○) и 5, 6 (□)

формулой (4). Экстраполяция линейных зависимостей  $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$  от  $h\nu$  к нулю дает значения оптических ширин запрещенной зоны  $E_g$ , которые приведены в таблице.

### 3. Обсуждение результатов измерений

Из таблицы видно, что ширина запрещенной зоны  $E_g$  и коэффициент преломления  $n_0$  имеют различные значения в разных исследованных пленках. В работе [2] показано, что значение  $n_0$  в пленках a-Si:H определяется концентрацией водорода  $C_H$  в них:  $n_0$  увеличивается с уменьшением  $C_H$ . Ширина запрещенной зоны  $E_g$ , напротив, уменьшается с уменьшением  $C_H$ . Как видно из таблицы, значения  $E_g$  и  $n_0$  в неотожженных пленках (1, 4, 7) коррелируют с этой зависимостью: при уменьшении  $C_H$  величина  $E_g$  уменьшается, а  $n_0$  увеличивается.

После отжига пленок величины  $n_0$  существенно увеличились, а  $E_g$  уменьшились (см. таблицу). Это может указывать на то, что в пленках значительно уменьшилась концентрация водорода. Была проведена оценка концентрации водорода в отожженных пленках методом инфракрасной спектроскопии. Оказалось, что концентрация водорода в пленках уменьшилась до величин, меньших 1 ат.%, что исключило возможность ее точного измерения.

На рис. 4 приведена зависимость  $n_0$  от  $E_g$  для исследованных пленок 1–8. Здесь же приведены данные  $n_0(E_g)$  для неотожженных нелегированных пленок 9–11, полученных при высоких температурах подложки и исследованных в работе [12]. Видно, что точки  $n_0(E_g)$  для неотожженных нелегированных (7, 9–11) и легированных (1, 4) пленок ложатся

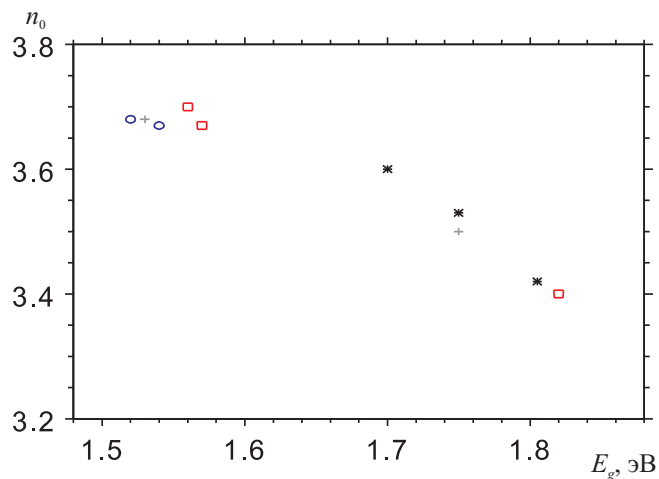


Рис. 4. Зависимость  $n_0(E_g)$  для неотожженных (1, 4, 7, 9–11) и отоженных (2, 3, 5, 6, 8) пленок: 1–3 (○), 4–6 (□), 7, 8 (+) и 9–11 (\*)

на одну кривую, что определяется изменением концентрации водорода в этих пленках из-за различий в технологических режимах их получения.

Из рис. 4 видно также, что в отоженных пленках (2, 3, 5, 6, 8) величины  $n_0$  существенно увеличились, а  $E_g$  уменьшились по сравнению с их величинами в неотоженных пленках. Это связано с тем, что существенно уменьшилась концентрация водорода в них (от  $C_H = 13\text{--}9\%$  до величин  $C_H < 1\%$ ). Величины  $n_0$  в отоженных пленках 2, 3, 5, 6, 8 различаются меньше, чем на 1%, что лежит в пределах точности измерения. Значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  в этих пленках также различаются на величины, лежащие в пределах точности измерений, равной 3%.

Таким образом, в отоженных при высоких температурах пленках ширина запрещенной зоны  $E_g$  и коэффициент преломления  $n_0$  не зависят от концентрации бора и начальной концентрации водорода.

Авторы выражают глубокую благодарность за помощь в работе и внимание А. Г. Казанскому и И. П. Звягину за обсуждение результатов работы.

#### Литература

1. Meiling H., Lenling W., Bezemer J., Wan Der Weg F. // Phil. Mag. В. 1990. **62**, P. 19.
2. Yamaguchi M., Morigaki K. // Phil. Mag. В. 1999. **79**, P. 387.
3. Казанский А.Г., Милчевич Е.П. // ФТП. 1989. **23**, С. 2027.
4. Mitra S., Gleason K.K., Jia H., Shinar J. // Phys. Rev. В. 1993. **48**, P. 2175.
5. Курова И.А., Лупачева А.Н., Мелешко И.В., Ларина Э.В. // ФТП. 1994. **28**, С. 1092.
6. Курова И.А., Ормонт Н.Н., Теруков Е.И. и др. // ФТП. 2001. **35**, С. 367.
7. Афанасьев В.П., Гудовских А.С., Теруков Е.И., Трапезникова И.Н. // ФТП. 2002. **36**, С. 238.
8. Курова И.А., Ормонт Н.Н., Нальгиева М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2005. № 4, С. 54.
9. Swanepoel R. // J. Phys. E. 1983. **16**, P. 1214.
10. Swanepoel R. // J. Phys. E. 1984. **17**, P. 896.
11. Tauc J., Grigorivici R., and Vanclu A. // Phys. Status Solidi. 1966. **15**, P. 627.
12. Myburg G., Swanepoel R. // Non-Crystalline Solids. 1987. **96**, P. 15.

Поступила в редакцию  
13.07.05