

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ОБЛАСТИ 0,45 – 0,8 эВ a-Si:H, ПОДВЕРГНУТОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ

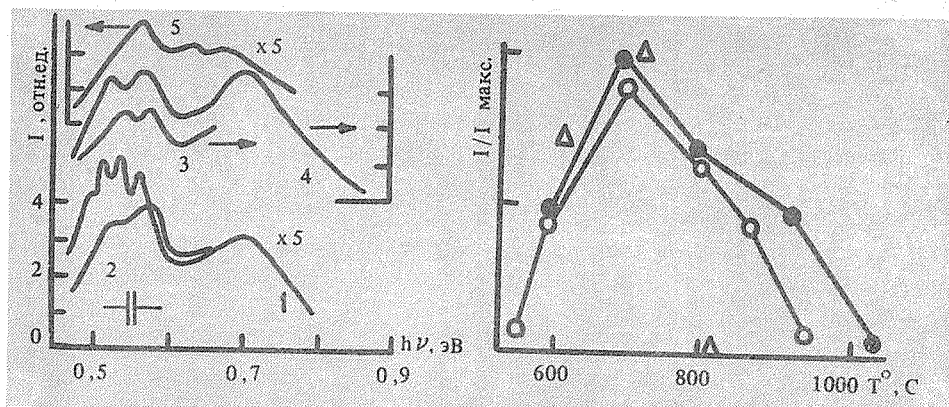
А.Н. Каррыев, И.П. Акимченко, В.С. Вавилов, А.А. Гипшиус

Исследовано влияние высокотемпературного отжига на фотолюминесценцию a-Si:H. Обнаружено, что отжиг a-Si:H при $T \geq 600 - 700$ °С, приводящий к его кристаллизации, создает центры люминесценции в области $\sim 0,45 - 0,8$ эВ.

Термический отжиг аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) при $T > 400 - 450$ °С приводит к разрушению кремниево-водородных связей, диффузии и выделению освобожденного при отжиге водорода. При температурах отжига $T \geq 600 - 700$ °С аморфный кремний начинает кристаллизоваться и характерная для него люминесценция в области $\sim 0,8 - 1,5$ эВ исчезает. В [1] сообщалось, что в результате отжига a-Si:H при $T > 550$ °С возникает фотолюминесценция (ФЛ) в области энергий фотонов $h\nu < 0,7$ эВ. В спектрах ФЛ образцов a-Si:H после отжига при 700 °С обнаружена полоса излучения с максимумом при энергии $\sim 0,54 - 0,55$ эВ [2]. В настоящей работе с целью выявления природы длинноволновой полосы ФЛ, возникающей в a-Si:H после отжига, проведено исследование ФЛ пленок a-Si:H и a-Si, подвергнутых высокотемпературному отжигу.

Пленки a-Si:H получены осаждением в ВЧ тлеющем разряде в чистом SiH₄ или в смеси Si:H₄ + Ar на подложки из кварца и кристаллического кремния при температурах 250 – 290 °С. Содержание водорода в пленках составляло 13 – 17 ат. %. Пленки a-Si получены путем катодного распыления кремния в атмосфере аргона. Термический отжиг образцов проводился в вакууме (давление остаточных газов $\sim 10^{-4}$ Па) при $T = 700$ °С в течение 30 – 60 мин. Спектры ФЛ при 77 К большинства исходных образцов a-Si:H состояли из интенсивной полосы краевой люминесценции с максимумом при энергии фотонов $\sim 1,2$ эВ [2, 3].

На рис. 1 представлены спектры ФЛ (77 К) некоторых пленок a-Si:H после их отжига. Видно, что спектры люминесценции различаются и состоят из нескольких спектральных полос разной интенсивности, занимающих область



Р и с. 1. Спектры ФЛ (77 К) пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в чистом SiH_4 (1 – 4) и смеси 4% SiH_4 + 96% Ag (5), после отжига при 700°C . Масштаб кривых 1, 2 и 5 увеличен в 5 раз.

Р и с. 2. Зависимости интенсивности ФЛ для $h\nu = 0,54$ эВ (●) и $h\nu = 0,58$ эВ (○) образца $a\text{-Si:H}$ от температуры изохронного отжига T . Время отжига 30 мин. Для сравнения представлены результаты отжига для $h\nu = 0,52$ эВ (Δ).

энергий от $\sim 0,45$ эВ до $0,8$ эВ. Максимумы наиболее четко выраженных пиков находятся при энергиях $\sim 0,52$; $0,54$; $0,57$ и $0,7$ эВ. Изменение экспериментальных условий измерения спектров ФЛ, в частности геометрии возбуждения ФЛ, положения и температуры образца позволило сделать вывод, что структура ФЛ в области $0,45 - 0,8$ эВ не интерференционного происхождения, а вероятнее всего связана с образованием в результате отжига новых центров люминесценции. Анализ данных ФЛ, полученных на отожженных образцах, позволил установить следующее:

1. Появление ФЛ в области $0,45 - 0,8$ эВ, как правило, связано с кристаллизацией пленки $a\text{-Si:H}$, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, комбинационного рассеяния и оптического поглощения в области края собственного поглощения отожженных образцов.

2. Концентрации центров люминесценции в области $0,45 - 0,8$ эВ в разных пленках отличаются. Этот вывод основан на следующих фактах: интенсивность ФЛ в области $0,45 - 0,8$ эВ после отжига образцов $a\text{-Si:H}$, полученных в SiH_4 (рис. 1, кривые 1 – 4), больше, чем интенсивность ФЛ образцов, приготовленных в смеси SiH_4 + Ag (рис. 1, кривая 5); в тоже время в некото-

рых пленках a-Si:H, а также пленках a-Si, подвергнутых отжигу, люминесценция в области 0,45 – 0,8 эВ отсутствует.

3. Положения максимумов, ширина и зависимость интенсивности спектральных полос от температуры свидетельствуют о том, что длинноволновая люминесценция не связана ни с краевой люминесценцией остаточной аморфной фазы a-Si:H, ни с дефектной люминесценцией в области 0,8 – 0,9 эВ, которая часто наблюдается в a-Si:H с высокой плотностью оборванных связей /3/.

4. Появление ФЛ в области 0,45 – 0,8 эВ не зависит от материала подложки. Центры люминесценции распределены в объеме пленки достаточно однородно. При возбуждении ФЛ путем освещения образца со стороны пленки или через прозрачную подложку изменений в структуре спектра ФЛ не наблюдалось.

Таким образом, полученные результаты позволяют предположить, что в пленках a-Si:H, кристаллизованных путем отжига, появились новые центры люминесценции, для образования которых, по-видимому, необходимо наличие в a-Si:H примесей или дефектов. Согласно данным время-пролетной масс-спектрометрии с лазерным возбуждением, исходные пленки a-Si:H содержали такие примеси, как C, O, N, Al и др. в концентрациях не менее $5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$, причем содержание примесей зависело от условий осаждения пленки. Образцы a-Si:H после отжига скорее всего имеют поликристаллическую структуру и содержат большое количество дефектов.

Известно, что в спектрах люминесценции c-Si, содержащего радиационные дефекты, наблюдается богатая структура, которая связана с образованием различных дефектно-примесных комплексов /4, 5/. Поскольку в a-Si:H после отжига возникают условия, по структуре, наличию большого количества дефектов и остаточных примесей похожие на состояние c-Si, подвергнутого облучению жесткой радиацией, можно предположить, что люминесценция в области 0,45 – 0,8 эВ является следствием образования в отожженном a-Si:H дефектно-примесных комплексов. Не исключено, что образуются центры нескольких типов и при изменении условий отжига происходят диссоциация, перестройка, диффузия компонент и другие процессы. На рис. 2 представлены результаты изохронного отжига для двух спектральных полос с максимумами при энергии 0,54 и 0,58 эВ. Видно, что максимальная интенсивность ФЛ наблюдается при температурах отжига 700 – 750 °С. Поскольку изменение интенсивности полос излучения при 0,54 и 0,58 эВ с ростом температуры отжига происходит примерно одинаково, можно предположить, что они связаны с одним и тем же центром люминесценции.

Авторы благодарны Д.П. Уткину-Эдину за предоставление пленок a-Si:H, О.В. Александрову — за проведение рентгенофазового анализа, Ю.А. Алещенко — за измерение спектров комбинационного рассеяния и А.К. Кузакову — за масс-спектрометрический анализ примесного состава a-Si:H.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshida M., Morigaki K. *J. Non-Cryst. Solids*, **59/60**, 357 (1983).
2. Акимченко И.П. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 7, 52 (1984).
3. Street R.A. *Advances in Physics*, **30**, 593 (1981).
4. Hare A.P.G., Davies G., Collins A.T. *J. Physics*, **C 5**, 1265 (1972).
5. Радиационные эффекты в полупроводниках. Сб. под. ред. Л.С. Смирнова, Новосибирск, Наука, 1979, с. 101.

Поступила в редакцию 26 июля 1985 г.