

دراسة أثر الضوء والإشابة في عينات من السليسيوم البللوري المهدرج

الدكتور علي درويشو*

الدكتور برهان دالاتي**

(تاريخ الإيداع 1 / 7 / 2014. قُبِلَ للنشر في 22 / 10 / 2014)

□ ملخص □

تمت دراسة تركيز العيوب المتشكلة بالضوء من خلال دراسة انزياح سوية فيرمي المقيس من تغير الناقلية مع درجة الحرارة لعينات من السليسيوم البللوري المهدرج ، محضرة بطريقة الترسيب الغازي المعزز بالبلازما (Plasma "Enhanced Chemical Vapor Deposition" "PECVD"). بينت هذه الدراسة أن قيمة طاقة التنشيط للعينات في الحالة As-depos. تشير إلى أن العينات قبل الإحماء (كما تكون عند استلامها من المخبر) تتعرض جزئياً للضوء خلال عملية النقل والتخزين. تم تفسير تأثير هذه العينات بالضوء على أنه عائد إلى قطع روابط ضعيفة من السليسيوم وتشكل روابط مقطوعة.

وجدنا أيضاً أن العينات التي تحتوي على هيدروجين أقل هي الأكثر تأثراً بالضوء ، مما يدل على دور الهيدروجين الهام في إشباع العيوب. كذلك تبين أن العينات التي تحتوي على الجرمانيوم بنسبة إشابة أقل هي الأكثر تأثراً بالضوء.

الكلمات المفتاحية: سليسيوم لابلوري مهدرج، قياس الناقلية، طرق الترسيب، طاقة التنشيط

* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

** أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Study the effect of light and dopant in samples of hydrogenated amorphous silicon

Dr. Ali Darwisho*
Dr. Burhan Dalati**

(Received 1 / 7 / 2014. Accepted 22 / 10 / 2014)

□ ABSTRACT □

We study the concentration of the defects created by the light from the measurement of the Fermi state displacement deduced from the conductivity variation with the temperature for samples of hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD). This study demonstrated that the value of the activation energy of the samples in the case of As-depos. indicate that the samples before the warm-up (as are upon receipt of these samples from the laboratory) partially exposed to light during the process of transportation and storage. Been explained the effect of light on this samples that it was returning to cut weak silicon bonds and then the creation of new dangling bonds. We also found that the samples containing less hydrogen are the most affected by the light which indicates the important role of hydrogen in the satisfaction of defects. Also found that samples which contain germanium by less dopant are most affected by light.

Keyword: Hydrogenated amorphous silicon, conductivity measurement, Deposition methods, Activation energy.

*Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

**Associate Professor, Department of Physics, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

مقدمة:

تتأثر الخواص الإلكترونية والضوئية لأنصاف النواقل تأثراً كبيراً بالعيوب البلورية التي تنتج بشكل أساسي في أثناء عملية الصنع. هذه العيوب غالباً ما تكون ذات سويات طاقة عميقة ضمن العصابة المحظورة ، وتقوم بدور مصائد لحوامل الشحنة مما يؤثر بشكل كبير في عملية النقل الكهربائي في هذه المواد. لقد اهتم الباحثون منذ حوالي نصف قرن بدراسة هذه العيوب (آلية تشكلها، طبيعتها البلورية، تأثيرها في خصائص المادة،...)، اتبعت عدة طرائق في العقود الأخيرة لدراسة العيوب وخاصة المطيافيات (مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء والتألق الضوئي والمطيافية الانتقالية...) ، إضافة إلى الطرائق الكهربية. يعتمد قسم كبير من الطرائق الكهربية هذه على قياس السعة والناقلية الكهربية بدلالة كل من درجة الحرارة وتردد القياس والانحياز المطبق ، وكذلك على مطيافيات السعة كالمطيافية الانتقالية للمصائد العميقة ومشتقاتها وذلك بغية فهم آلية تشكل العيوب وتعيين خصائصها ، لأنها تنهض دور أساسي في آليات النقل الكهربائي ومفعول التحويل الفوتوفولطي. منذ ذلك الوقت اتجهت أنظار عدد كبير من الباحثين حول العالم إلى أنصاف النواقل البلورية ، وبخاصة السليسيوم البللوري المهدرج (Hydrogenated Amorphous Silicon "a-Si:H") ، لتكون بديلاً رخيصاً للمواد البلورية في تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربية ، بحيث نتمكن من استخدامها في الحياة اليومية. زاد الاهتمام بهذه الفكرة ليس فقط لأن هذه المادة رخيصة الثمن ، ولكن أيضاً كونها تعطي - من الناحية النظرية - مردوداً أكبر ، نظراً لأن الفجوة الطاقية أكبر بكثير مما هي عليه في السليسيوم البلوري . اصطدمت هذه الفكرة بكون الخلايا المصنعة من هذه المادة تفقد كثيراً من مردودها بعد تعرضها للضوء لفترة كبيرة، وهذا ما عرف باسم مفعول شبه الاستقرار أو مفعول ستيلر- فرونسكي (Stabler et Wronski) [1]. ومنذ اكتشاف هذا المفعول، انصبت جهود كثير من الباحثين، في البحث عن إطار تحسين خصائص هذه المادة، بدءاً من طرائق تصنيع متعددة مثل الرشاشة المهبطية تحت الخلاء (Cathodic sputtering) ، الترسيب الكيميائي بالطور الغازي ("CVD" Chemical Vapor Deposition) ، وصولاً إلى الترسيب الغازي المعزز بالبلازما ("PECVD" Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [2] وكذلك دراسة خصائص هذه المادة بدلالة معاملات التصنيع ، وبخاصة عندما تكون على شكل أفلام رقيقة . لقد وجد أن خصائص السليسيوم البللوري المهدرج تختلف اختلافاً شديداً بين طريقة وأخرى ، وأبدت الأفلام المحضرة بطريقة PECVD أفضل الخصائص [3-5].

قبل أن نشرح الطريقة التجريبية المستخدمة، لابد من إعطاء فكرة واضحة عن السليسيوم البللوري والفرق بينه وبين البللوري. يختلف السليسيوم البللوري عن السليسيوم البللوري اختلافاً جذرياً من حيث البنية البلورية المنتظمة وكمية العيوب وتوزعها. في حين يبدي السليسيوم البللوري بنية بلورية منتظمة ، إذ تتوضع ذراته في شبكة مكعبة مركزية الوجوه (بنية الماس) التي يمكن النظر إليها أيضاً بوصفها بنية مكونة من رباعيات وجوه تتكرر ضمن ترتيب معين ؛ فإن السليسيوم البللوري، شأنه كشأن معظم أنصاف النواقل ، يتكون من رباعيات وجوه في مجال المسافات القصيرة فقط أي الجوار الأول للذرة ، ويبدأ فقدان الترتيب بدءاً من الجوار الثاني ، ويزداد بازدياد المسافة حتى يصبح اللاتناظر كلياً عند الجوار الرابع [6]. ينعكس فقدان التدرجي للنتاظر على البنية البلورية للمادة ، بحيث يؤدي فقدان التناظر الموضوعي إلى وجود حلقات خماسية، وحدات رباعية، تحتوي كهوفاً وفجوات من جهة ، وكذلك تغيّر الزوايا بين وحدات التناظر يؤدي إلى تزايد الفتل الزاوي ، وبالتالي وجود روابط ضعيفة وروابط مقطوعة. هذه العيوب اللاترابطية تؤدي إلى تشكيل ذيل في عصابتي الناقلية والتكافؤ من جهة ، ومن جهة أخرى تؤدي إلى وجود سويات للعيوب في منتصف

الفجوة الطاقية. يؤدي هذا إلى تناقص شديد في النقل الإلكتروني والخصائص الضوئية. من هنا جاءت فكرة إضافة الهيدروجين ، لأنّ من شأن هذه الإضافة أن تشبع الروابط المقطوعة، وتبيّن أنه بإضافة الهيدروجين ظهر تحسن كبير في خصائص هذه المادة الكهربائية والضوئية ، حتى أصبح الآن الكلام عن السليسيوم اللابلوري يعني المهدرج ، ومن الآن فصاعداً سنتكلم على السليسيوم اللابلوري المهدرج فقط ، لكن سرعان ما ظهرت إحدى أكبر مشاكل هذه المادة ، وهي أن خصائصها الكهربائية والفوتوفولطية تتأثر بشكل كبير عند تعرض هذه المادة تعرضاً مديداً إلى الضوء. فقد وجد [1] أن الناقلية الكهربائية لعينات من a-Si:H (مقيسة في درجة حرارة الغرفة) تناقصت بمقدار ثلاث إلى أربع مراتب بعد تعرضها لعدة ساعات لضوء شدته حوالي 200 mW/cm^2 ، وأنّ الناقلية الضوئية (Photoconductivity) انخفضت بمقدار مرتبة واحدة ، وأدى ذلك إلى تناقص مردود الخلية بمقدار يقع ما بين 20 و 50%. وقد تبين أن هذا المفعول الذي سمّي بالمفعول شبه المستقر أو مفعول ستيلر وفرونسكي (Steabler et Wronski effect) [1] وسمي كذلك لأنه يعود إلى حالة قبل التشعيع بإحماء العينة إلى درجة حرارة 150 إلى $200 \text{ }^\circ\text{C}$ لأكثر من ساعتين.

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى دراسة العيوب وعلاقة تشكل هذه العيوب بالضوء باستخدام طريقة قياس الناقلية قبل الإحماء وبعده ، وبعد التشعيع ومقارنة النتائج مع تلك التي تم الحصول عليها باستخدام مختلف الطرائق السعوية [7،8].

تقع أهمية هذا البحث في إطار تحسين خصائص السليسيوم اللابلوري المهدرج ليكون بديلاً رخيصاً للمواد البلورية في تحويل الطاقة الشمسية إلى طاقة كهربائية بحيث تتمكن من استخدامها في الحياة اليومية.

طرائق البحث ومواده:

تم في هذا العمل استخدام طريقة قياس الناقلية الكهربائية لمختلف العينات بدلالة درجة الحرارة في ثلاث حالات: الحالة **As-depos.** ، وهي أنّ العينة كما هي قبل خضوعها لأيّة معالجة حرارية أو ضوء، الحالة **A** بعد إحماء العينة لمدة ساعتين عند درجة حرارة $200 \text{ }^\circ\text{C}$ والحالة **B** بعد تعريضها للضوء لعدة ساعات ، ودراسة تغير سوية فيرمي من خلال قياس طاقة التنشيط . قبل المضي قدما في عرض النتائج وتحليلها لابدّ من عرض موجز لمختلف آليات الناقلية الكهربائية في المادة اللابلورية.

آليات النقل:

تعطى الناقلية الكهربائية σ في مادة نصف الناقل بالعلاقة التالية:

$$\sigma = q \mu_n n + q \mu_p p$$

حيث q تمثل شحنة الإلكترون و μ_n و μ_p تمثلان حركية الإلكترونات والتقوب ، و n و p تركيز الإلكترونات والتقوب الحرة على الترتيب. من أجل السهولة سنقوم في ما يلي بحساب الناقلية العائدة إلى الإلكترونات فقط ، وهذا بدوره ينطبق على التقوب.

عدد الإلكترونات الحرة يرتبط بتركيز الحالات الإلكترونية بالعلاقة التالية:

$$dn = N(E) f(E) dE$$

حيث $N(E)$ تمثل كثافة السويات الطاقة E و $f(E)$ تابع توزع فيرمي-ديراك الذي يعطي احتمال إشغال السوية الطاقة E ويعطى بالعلاقة:

$$f(E) = 1/\{1 + \text{Exp}[(E - E_F)/kT]\}$$

برهن Kubo et Granwood [9 - 11] أن الناقلية تعطى بالعلاقة التالية:

$$\sigma = q \int \mu(E) N(E) f(E) [1 - f(E)] dE \quad (1)$$

حيث $\mu(E)$ حركية الإلكترونات في السوية الطاقة E .

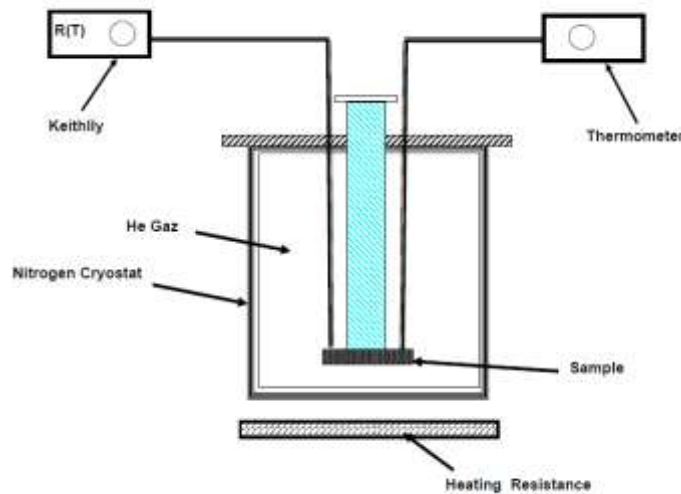
ضمن الشروط التجريبية المطبقة في هذا العمل (حيث $T > 300 K$) تكون السويات المعنية بالقياس هي السويات التي تحقق $E > E_C$ ، حيث E_C تمثل النهاية الصغرى لعصابة الناقلية. ضمن هذه الشروط يمكن مكاملة العلاقة (1) بحيث نحصل على العلاقة التالية للناقلية [10]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-E_\sigma/kT] \quad (2)$$

حيث σ_0 تمثل الناقلية الكهربائية المستقلة عن درجة الحرارة T و $(E_\sigma = E_C - E)$ تمثل طاقة التنشيط و k ثابتة بولتزمان . سيتم استخدام هذه العلاقة في قياساتنا التجريبية ، وللمزيد من التفاصيل في آليات النقل يمكن العودة إلى المرجع [9]. سيتم قياس طاقة التنشيط من خلال قياس مقاومة العينات بدلالة درجة الحرارة ، وذلك بوضع العينة داخل كربوستات تعمل على الآزوت السائل مملوءة بغاز الهليوم بغية الحصول على نقل حراري جيد . يتم قياس درجة الحرارة باستخدام مزدوجة حرارية من النوع Chromel-Alumel وقياس المقاومة بالوضع الثنائي باستخدام مقياس إلكتروني من نوع Keithley ، حيث تحسب الناقلية من العلاقة:

$$\sigma^{-1}(T) = R L/S$$

حيث L المسافة بين الإلكترودات و S سطح العينة و R مقاومتها الكهربائية. يتم الحصول على طاقة التنشيط من خلال قياس ميل المستقيم $\text{Log } \sigma$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة . المخطط التوضيحي لمنظومة القياس مبيّن في الشكل (1):



شكل (1): مخطط توضيحي لمنظومة القياس

لوضع العينة في الحالة **A** يتم تسخين العينة ضمن خلاء إلى 200 درجة مئوية لمدة ساعتين ولوضعها في الحالة **B** يتم تعريضها إلى ضوء شدته 1000 mW/cm^2 باستخدام محاك شمسي من النوع Kratos مجهز بمرشح ضوئي يحجز الأشعة تحت الحمراء ، وذلك لمنع تسخين العينة في أثناء التشعيع ، ويتم التشعيع لمدة 12 ساعة على الأقل.

شروط الترسيب:

تم تحضير العينات بطريقة الترسيب الغازي المعزز بالبلازما (PECVD) في مختبر فيزياء السطوح البينية والأفلام الرقيقة في بولونيا ، حيث معاملات الترسيب مبيّنة في الجدول (1).

جدول (1): شروط الترسيب للعينات الموضوعة بطريقة الطور الغازي المحثوث بالبلازما

رمز السلسلة	درجة حرارة الترسيب T_S (°C)	السماكة [μm]	الإستطاعة [W/cm^2]	ضغط الغاز [mtorr]
X_1	250	4	0.1	50
X_2	150	4	0.1	50
X_3	100	4	0.1	50

حيث وضعت الطبقات على ركازة من الزجاج (Cornining).

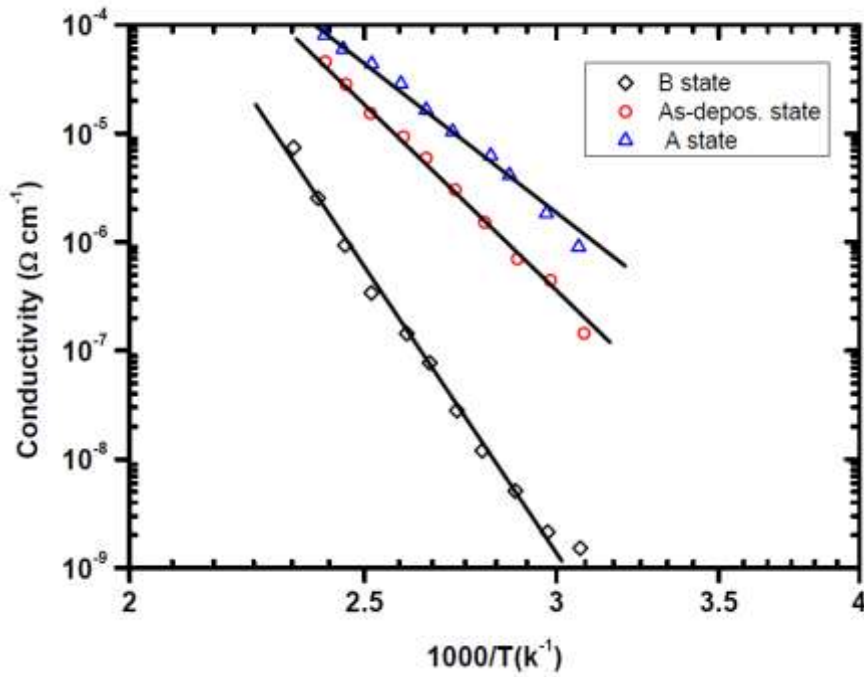
النتائج والمناقشة:

ميل المنحني $\log(\sigma)$ بدلالة مقلوب درجة الحرارة يمثل طاقة التنشيط $E_F = E_C - E_\sigma$ ، حيث E_C طاقة أسفل عصابة الناقلية و E_F طاقة فيرمي . لقياس E_σ للعينات المستخدمة قمنا بقياس الناقلية بدلالة درجة الحرارة في المجال بين 300 K و 473 K . نتائج هذه القياسات للعينات الموضوعة بطريقة الترسيب بالطور الغازي المحثوث بالبلازما (PECVD) مبيّنة في الجدول (2) في الحالات الثلاث للعيّنة: الحالة **As-depos.** و الحالة **A** والحالة **B**.

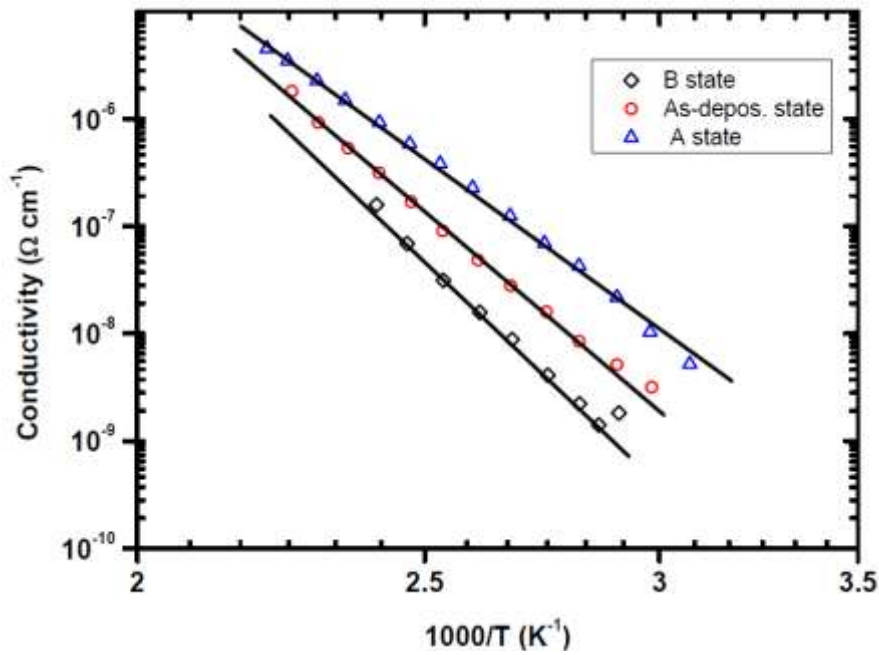
جدول (2): قيم طاقة التنشيط في الحالات الثلاث للعيّنة بالنسبة للسلسلة الموضوعة بطريقة PECVD.

رمز السلسلة	T_S [°C]	تركيز الهيدروجين X%	$E_{\sigma A}$ [eV]	$E_{\sigma B}$ [eV]	E_σ As-depos. [eV]
X_1	250	6.7	0.6	1	0.72
X_2	150	12.8	0.77	1	0.9
X_3	100	16.8	0.68	0.87	0.77

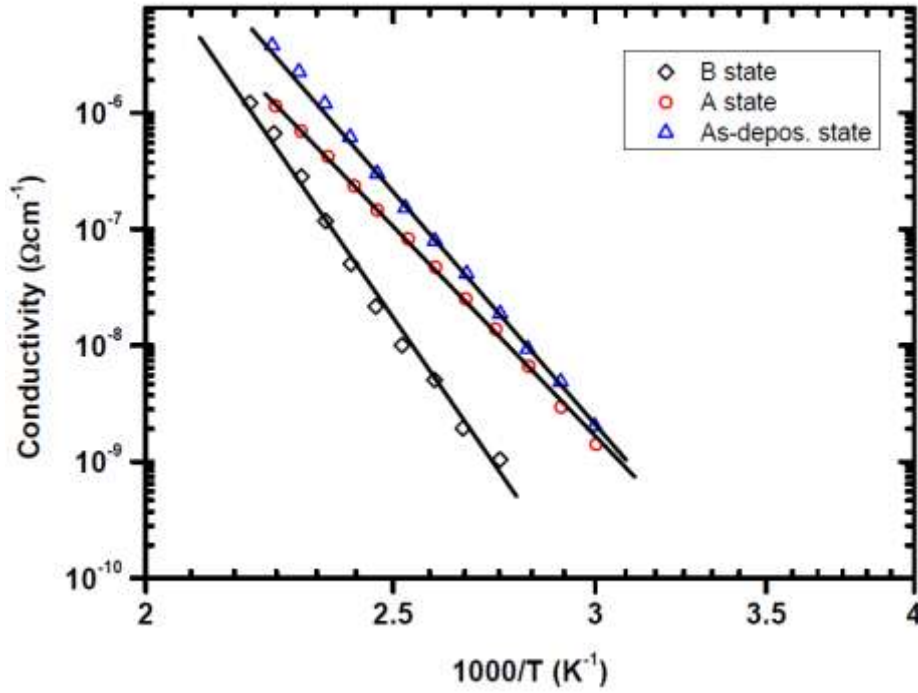
الأشكال (2) و (3) و (4) تبين أن الحالة **As-depos.** هي لهذه السلسلة من العينات (X_1, X_2, X_3) هي حالة تقع بين الحالتين **A** و **B** ماعدا العينة X_3 ، إذ إنّ المستقيم الذي يمثل الحالة **As** لا يقع بين المستقيمين اللذين يمثلان الحالتين **A** و **B** ، مع بقاء الميل متوافقاً مع سلوك العينة X_1 و X_2 . يعزى هذا السلوك إلى أننا اضطررنا إلى إعادة تركيب هذه العينة ، مما قد يسبب تغييراً في قيم معاملات الوصلة خاصة المعامل L .



شكل (2): تغير الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للعينة X_1 .



شكل(3): تغير الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للعينة X_2 .

شكل (4): تغير الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للعيّنة X₃.

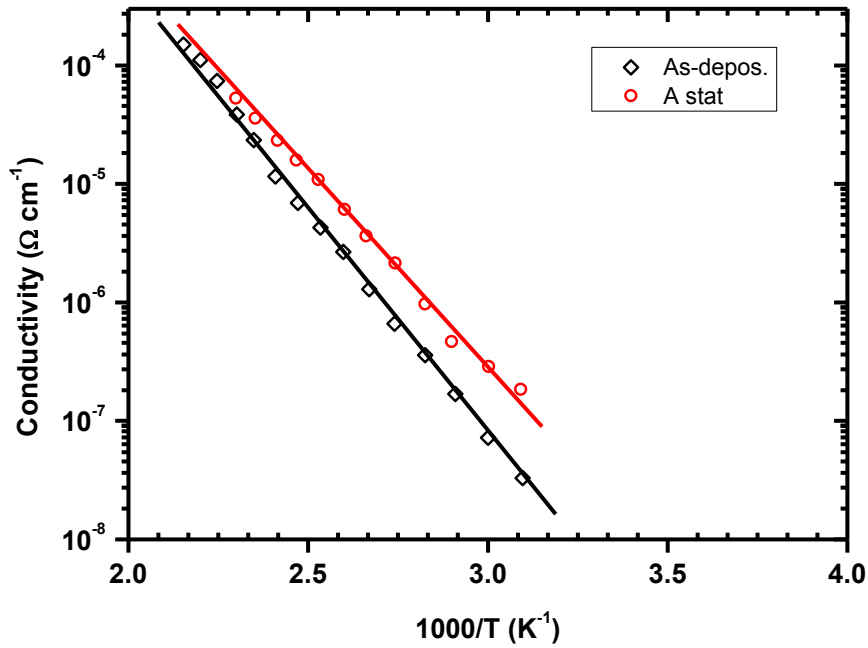
تأثير الإشابة

قمنا بقياس الناقلية لسلسلتين من عينات a-Si:H مشوبة بالجرمانيوم. قمنا بدراسة تركيزين مختلفين للجرمانيوم السلسلة الأولى مشوبة بتركيز جرمانيوم 5% (G1) ، والثانية بتركيز 16% (G2). شروط التوضيع والنتائج التجريبية مبينة في الجدول (3):

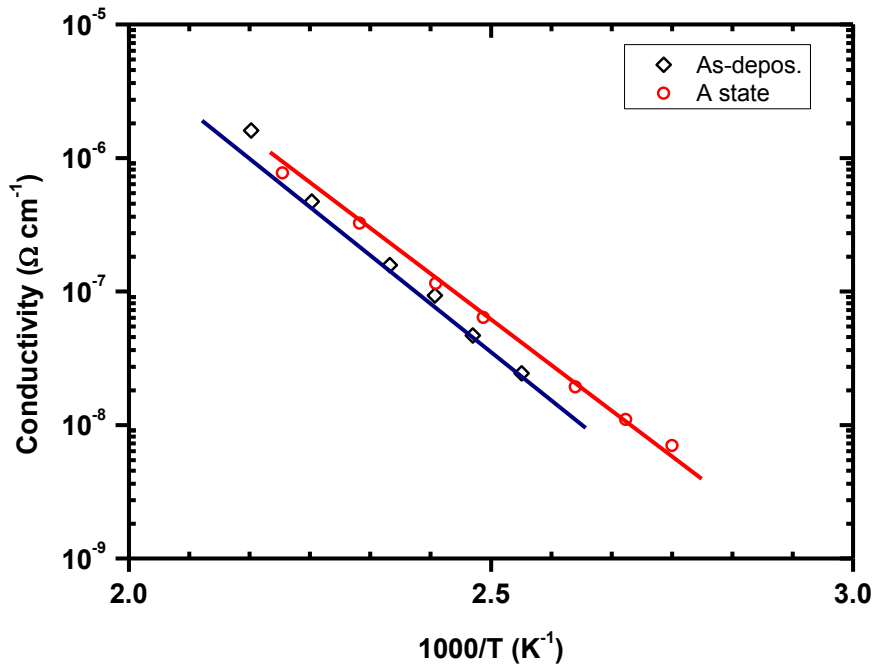
جدول (3): شروط التوضيع وطاقة التنشيط للعينات المشوبة

اسم السلسلة	T _S (°C)	السماكة (μm)	استطاعة (W/cm ²)	E _{σA} (eV)	E _σ As-depos. (eV)
G1	250	1.5	5	0.7	0.77
G2	250	1.75	5	0.76	0.8

الشكلان (5) و(6) يبيّنان أنّ طاقة التنشيط في الحالة **A** هي من مرتبة 0.7 و 0.76 eV لأفلام المشوبة بتركيز 5% و 16% على الترتيب. السلسلة G1 المشوبة بتركيز 5% من الجرمانيوم تبدي حالة متوسطة من الحالة **As-depos.** ، وتتميز بطاقة تنشيط 0.77 eV التي تكون عائدة إلى كون هذه السلسلة معرضة جزئياً للضوء.



شكل (5): تغير الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للعينة G1.



شكل (6): تغير الناقلية بدلالة مقلوب درجة الحرارة للعينة G2.

السلسلة G2 المشوية بـ 16% من الجرمانيوم تبدي حساسية أقل بالنسبة للضوء. لسوء الحظ لم نستطع قياس ناقلية هاتين السلسلتين في الحالة B ، لأنه في كل مرة حاولنا فيها القياس نجد أن طبقة السليسيوم اللابلوري المهذرج قد انتزعت من مكانها بسبب سوء الالتصاق ، وهذا ربما يكون عائداً إلى ضغوط داخلية في هذه الأفلام.

الاستنتاجات والتوصيات:

الاستنتاجات:

* إن طاقة التنشيط المحسوبة من الأشكال (2) و (3) و (4) بعد تسخين العينة إلى $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ لمدة ساعتين (الحالة A) هي على الترتيب 0.6 و 0.77 و 0.68 eV ، وهذه القيم قريبة من تلك التي تم الحصول عليها من القياسات السعوية [8،7].

* في الحالة B تصبح طاقة تنشيط هذه العينات على الترتيب 1.0 و 1.0 و 0.87 eV . هذا يعني أنه في العينات الثلاث تزداد طاقة التنشيط ، ويظهر هذا الازدياد على شكل انزياح في سوية فيرمي بحوالى $\Delta E_F = E_{\sigma A} - E_{\sigma B} = 0.4\text{ eV}$ ، كما هو مبين في الجدول (3).

* إن طاقة تنشيط الحالة As-depos. تقع بين هاتين القيمتين للحالة A و B ، وهذا الانزياح في سوية فيرمي يترافق مع ازدياد في تركيز العيوب [13].

* تعريض العينات إلى الضوء يزيد تركيز العيوب في هذه المادة ، إذ يمكن أن يزداد تركيز هذه العيوب بمقدار 10 مراتب بالنسبة لهذه السلسلة [13].

* طاقة تنشيط العينات في الحالة As-depos. (التي تقع بين الحالتين A و B) تدلّ على أن هذه العينات قبل الإحماء (كما تكون عند استلامها من المخبر) تتعرض جزئياً للضوء خلال عملية النقل والتخزين ، وهذا الانزياح في سوية فيرمي المترافق مع ازدياد في تركيز العيوب يمكن أن يفسر ضمن إطار كسر الروابط الضعيفة [14].

التوصيات:

* يجب استكمال هذا العمل بطرق تجريبية أخرى كالمطيافية السعوية ، وذلك لتحديد نسب الهيدروجين والجرمانيوم بقيم أكثر دقة ، إذ وجدنا أن العينات التي تحتوي على هيدروجين أقل ، والعينات المشوية بـ جرمانيوم أقل هي الأكثر تأثراً بالضوء ، مما يدلّ على دور الهيدروجين والإشابة الهامين في إشباع العيوب.

* يجب استكمال هذا العمل من حيث التركيز على دور الركازة ودور شروط التوضيع (درجة حرارة الركازة، ضغط الغاز،) وأيضاً دراسة دقيقة لعينات مشوية من النوعين n و p ، ومقارنتها بغير المشوية.

المراجع:

- [1] STEABLER D. L., WRONSKI C. R., *Appl. Phys. Lett.*, 31, 292 (1977).
- [2] MAISSEL L. I., GLANG R., *Handbook of Thin Film Technology.*, McGraw-Hill Book Company, (1970).
- [3] VOSSEN J. L., KERN W., *Physics Today*, 33, 26 (1980).
- [4] RAND M. J., *J. Vac. Sci. Technol.*, A16, 420 (1979).
- [5] REIF R., *J. Vac. Sci. Technol.*, A2, 429 (1984).
- [6] MOSS S. C., GRACZYK J. F., *Phys. Rev. Letters*, 23, 581 (1969).
- [7] DARWICH R., ROCA P., *Thin Solid Films*, 451, 5364 (2011).
- [8] DARWICH R., ROCA P., *Thin Solid Films*, 451, 5473 (2011).

- [9] KUBO R., *J. Phys. Soc. Japan.*, 12, 570 (1957)
- [10] GREENWOOD D. A., *Proc. Phys. Soc.* 71, 585 (1958).
- [11] ONGARO R., GAROUM M., PILLONNET A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30, 241 (1997).
- [12] MOTT F., *Phil. Mag.*, 19, 835 (1969).
- [13] LABIDI H., *Phd, University of Paris VII* (1989).
- [14] STUTZMAN M., JACKSON W. B., TSAI C. C., *Phys. Rev. B*32, 23 (1985).