

РЕКОМБИНАЦИЯ ЧЕРЕЗ КОМПЛЕКСЫ ОБОРВАННЫХ СВЯЗЕЙ В АМОРФНОМ КРЕМНИИ

И. П. Звягин

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

(Получена 26 мая 1993 г. Принята к печати 24 июня 1993 г.)

Рассмотрены особенности рекомбинации носителей заряда в аморфном кремнии через комплексы близких оборванных связей, появление которых возможно, в частности, при длительном освещении пленок при температурах ниже комнатной. Показано, что многофононная трехступенчатая рекомбинация, включающая туннельные переходы внутри комплексов, может быть существенно более эффективной, чем двухступенчатая рекомбинация через изолированные оборванные связи.

Исследование температурной зависимости фотопроводимости (ФП), люкс-амперных характеристик и поглощения в дефектной области нелегированных пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, подвергнутых предварительному освещению белым светом при температурах, меньших комнатной, привело к выводу о том, что под действием освещения образуются не только оборванные связи (ОС), но и рекомбинационные центры другой природы (τ -центры) [$^{1-4}$]. Эти центры даже при концентрациях, заметно меньших, чем концентрация ОС, могут существенно сказываться на рекомбинационных характеристиках, поскольку они отличаются значительно большими коэффициентами захвата. В работе [4] наблюдаемые особенности ФП получили объяснение в предположении о том, что τ -центрами являются комплексы дефектов типа близких пар ОС, рекомбинация через которые может характеризоваться заметно большими вероятностями, чем рекомбинация через изолированные ОС. В настоящей работе мы рассмотрим основные особенности рекомбинации через близкие пары ОС, принимая во внимание как эффекты кулоновского взаимодействия, так и разброс уровней ОС, обусловленный случайным потенциалом.

Как известно, изолированная ОС создает в щели подвижности $a\text{-Si} : \text{H}$ два уровня, ϵ и ϵU , где ϵ — затравочная энергия уровня, соответствующая заполнению ОС одним электроном, а U — энергия корреляции двух электронов в одной и той же ОС. Разумеется, случайное поле (обусловленное, в частности, флуктуациями локальной конфигурации связей) приводит к различиям как в ϵ , так и в U для разных ОС, т. е. к уширению уровней ОС в щели подвижности (по разным оценкам величина этого уширения составляет 0.2—0.4 эВ). Спектр энергетических уровней пары близко расположенных ОС имеет более сложный вид. Действительно, энергии, соответствующие захвату носителей заряда из зон на одну из пары близких ОС, зависят как от исходного заполнения этой ОС, так и от зарядового состояния другой ОС пары. В таблице представлены энергии переходов электронов и дырок на каждый из шести уровней, отвечающих первому центру пары ОС, находящихся на расстоянии R_{12} друг от друга. Эти энергии определяются затравочными энергиями одноэлектронных состояний ϵ_1 , ϵ_2 , энергиями корреляции для ОС пары U_1 , U_2 и кулоновской энергией взаимо-

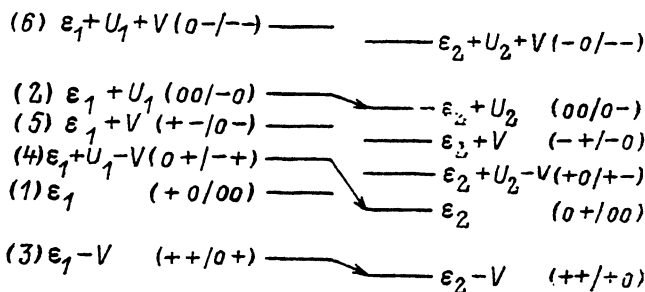
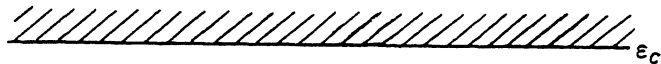
β	Процесс	Энергия перехода
1	$(D^+, D^0) + e \rightarrow (D^0, D^0)$ $(D^0, D^0) + h \rightarrow (D^+, D^0)$	$\varepsilon_c - \varepsilon_1$ $\varepsilon_1 - \varepsilon_V$
2	$(D^0, D^0) + e \rightarrow (D^-, D^0)$ $(D^-, D^0) + h \rightarrow (D^0, D^0)$	$\varepsilon_c - (\varepsilon_1 + U_1)$ $\varepsilon_1 + U_1 - \varepsilon_V$
3	$(D^+, D^+) + e \rightarrow (D^0, D^+)$ $(D^0, D^+) + h \rightarrow (D^+, D^+)$	$\varepsilon_c - (\varepsilon_1 - V)$ $\varepsilon_1 - V - \varepsilon_V$
4	$(D^0, D^+) + e \rightarrow (D^-, D^+)$ $(D^-, D^+) + h \rightarrow (D^0, D^+)$	$\varepsilon_c - (\varepsilon_1 + U_1 - V)$ $\varepsilon_1 + U_1 - V - \varepsilon_V$
5	$(D^+, D^-) + e \rightarrow (D^0, D^-)$ $(D^0, D^-) + h \rightarrow (D^+, D^-)$	$\varepsilon_c - (\varepsilon_1 + V)$ $\varepsilon_1 + V - \varepsilon_V$
6	$(D^0, D^-) + e \rightarrow (D^-, D^-)$ $(D^-, D^-) + h \rightarrow (D^0, D^-)$	$\varepsilon_c - (\varepsilon_1 + U_1 + V)$ $\varepsilon_1 + U_1 + V - \varepsilon_V$

действия электрона с соседней заряженной ОС $V = e^2/\kappa R_{12}$, где κ — эффективное значение диэлектрической проницаемости, отвечающей этому взаимодействию. Заметим, что, вообще говоря, энергия V зависит и от чисел заполнения ОС, поскольку смещения зарядов орбиталей ОС относительно атомного остова кремния несколько отличаются для орбиталей, ориентированных и заполненных по-разному. Поскольку эти смещения невелики (порядка половины размера орбитали), мы не будем их учитывать в рассматриваемой модели. Еще шесть уровней отвечают захвату носителей на другую ОС пары. Уровни 1 и 2 близки к соответствующим уровням изолированных ОС, поскольку при переходах на эти уровни вторая ОС пары однократно заполнена и нейтральна. Относительное положение уровней 1 и 4, 2 и 5 зависит от расстояния между ОС пары. Основное состояние близкой пары ОС с двумя электронами может отвечать либо паре нейтральных ОС (D^0, D^0), либо паре заряженных ОС (D^-, D^+). В случае, когда основное состояние пары ОС отвечает (D^0, D^0), реакция, соответствующая переходу электрона между ОС пары,



— экзотермическая. Если ОС 1 находится в состоянии D_1 , а ОС 2 — в состоянии D^+ , то переход электрона с центра 1 на центр 2 при $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + U_1 - V > 0$ есть экзотермическая реакция, при которой выделяется энергия $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + U_1 - V$. Если же ОС 2 содержит два электрона, а ОС 1 не заполнена, то при переходе электрона с ОС 2 на ОС 1 энергия $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + U_2 - V$ выделяется при $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + U_2 - V > 0$. Таким образом, в случае, когда $-U_1 + V < \varepsilon_1 - \varepsilon_2 < U_2 - V$, основное состояние пары близких ОС с двумя электронами отвечает нейтральным ОС (D^0, D^0). При малых R_{12} возможны ситуации, когда основное состояние пары ОС отвечает (D^-, D^+) с двумя электронами на центре 1 при $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 < U_1 + V$ или с двумя электронами на центре 2 при $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 > U_2 - V$.

На рисунке представлены уровни энергии, соответствующие захвату носителей заряда на ОС 1 в случае, когда основное состояние пары ОС отвечает (D^0, D^0). Для пар с двумя электронами в возбужденных состояниях (D^-, D^+) реакция (1) может фактически осуществляться за счет туннельных переходов электронов между близкими ОС; вероятности таких переходов могут быть достаточно большими в силу пространственной близости центров. Возможны и туннельные переходы между близкими ОС с одним или тремя электронами на пару. Например, реакция $(D_1^0, D_2^+) \rightarrow (D_1^+, D_2^0)$ экзотермична при $\varepsilon_1 > \varepsilon^2$, а реакция $(D_1^-, D_2^0) \rightarrow (D_1^0, D_2^-)$ — при $\varepsilon_1 + U_1 > \varepsilon_2 + U_2$. Для схемы уровней пары близких ОС, представленной на рисунке, возможные туннельные переходы внутри комплекса обозначены стрелками.



Система уровней, отвечающая захвату электронов и дырок на комплекс двух близких ОС. В скобках указаны зарядовые состояния первой и второй ОС до и после захвата электрона (после и до захвата дырки). Стрелками обозначены возможные туннельные переходы между ОС близких пар.

Случайные изменения положения уровней энергии, связанных с парами близких ОС, обусловлены не только разбросом затравочных энергий уровней и энергий корреляции, но и случайными изменениями расстояний R_{12} между ОС пар. Для пар с разными R_{12} различными могут быть не только расстояния между уровнями, но и порядок их следования.

Как отмечалось в [4], возможность туннельных переходов между близкими ОС открывает возможность трехступенчатой рекомбинации. В качестве примера рассмотрим один из таких трехступенчатых каналов рекомбинации через пару близких ОС, основное состояние которой есть (D^0, D^0) . Первая ступень отвечает захвату дырки из валентной зоны на D^0 ,

$$(D^0, D^0) + h \rightarrow (D^+, D^0), \quad (2)$$

вторая — захвату электрона на другую ОС D^0 .

$$(D^+, D^0) + e \rightarrow (D^+, D^-), \quad (3)$$

а третья — туннельному переходу (1).

Эффективность различных каналов рекомбинации определяется соответствующими коэффициентами захвата. Ясно, однако, что трехступенчатые процессы с туннельной рекомбинацией на комплексе могут оказаться значительно более вероятными, чем двухступенчатые процессы, связанные с захватом носителей заряда противоположных знаков на один и тот же локальный центр. Действительно, поскольку процесс безызлучательного захвата является многофононным, его вероятность экспоненциально убывает при возрастании выделяемой энергии. Среди близких пар со случайным распределением затравочных энергий, энергий корреляции и межцентровых расстояний существуют пары, для которых темп

переходов для каждого из этапов трехступенчатого процесса оказывается значительно меньшим, чем темп двухступенчатого процесса, что и может приводить к экспоненциальному возрастанию вероятностей соответствующих переходов.

Общий темп ухода электронов из зоны проводимости (температура рекомбинации) r определяется суммой вкладов всех каналов, как двух-, так и трехступенчатых. Запишем его как сумму вкладов переходов через изолированные ОС, r_i , и через комплексы близких ОС, r_j . Первый представляет собой обычный канал рекомбинации, определяющий ФП отожженных и освещенных при не слишком низких температурах пленок α -Si : H. Второй для модели переходов, указанных в таблице, равен

$$r_{ni} = \sum_i \sum_{\beta} n c_{ni}^{(\beta)} f_i^{(\beta)}, \quad (4)$$

где i нумерует комплексы ОС, β — номер перехода (в соответствии с таблицей $\beta = 1, \dots, 6$), n — концентрация свободных электронов в зоне, $c_{ni}^{(\beta)}$ — коэффициент захвата электронов на i -й комплекс для перехода типа β , а $f_i^{(\beta)}$ — вероятность того, что комплекс находится в состоянии, когда захват электрона на него соответствует процессу типа β . Мы считаем здесь, что определяющую роль играет рекомбинация свободных носителей заряда через ОС и комплексы. Рассмотрение нетрудно провести и для случая, когда рекомбинация связана с переходами из хвостов зон на уровни комплексов ОС.

Сумма по β в (4) содержит вклады как двухступенчатых, так и трехступенчатых процессов. Рекомбинационный поток через некоторый комплекс ОС определяется вероятностью самого медленного этапа наиболее быстрого канала. Для трехступенчатой рекомбинации (1—3) (захват электрона отвечает процессу с $\beta = 4$ в таблице) в стационарном состоянии в пренебрежении тепловым выбросом носителей с рекомбинационных уровней в зоны поток через i -й комплекс $q_i^{(4)}$ определяется соотношениями

$$q_i^{(4)} = n c_{ni}^{(4)} f_i^{(0+)} = c_{ti} f_i^{(-+)} = p c_{pi}^{(1)} f_i^{(00)}, \quad (5)$$

где верхние индексы указывают зарядовые состояния ОС комплекса (так, $f_i^+ = f_i^{(0+)}$).

Для каждого из рассматриваемых комплексов можно определить демаркационные уровни для электронов и для дырок условиями, что вероятность обратного теплового выброса носителя с этих уровней в соответствующую зону равна вероятности туннельной рекомбинации. Существенный вклад в рекомбинационный поток будут давать те комплексы, оба уровня которых попадают между их демаркационными уровнями. Нетрудно показать, что при малых уровнях возбуждения (в пределе малых n и p) для близких пар ОС поток через комплекс равен $q_i^{(4)} = n c_{ni}^{(4)}$ при $n c_{ni}^{(4)} < p c_{pi}^{(1)}$ и $q_i^{(4)} = p c_{pi}^{(1)}$ при $n c_{ni}^{(4)} > p c_{pi}^{(1)}$ (см. Приложение). Заметим, что коэффициенты c_{ni} , c_{ti} , c_{pi} , вообще говоря, зависимы. Поскольку рассматриваемые рекомбинационные переходы являются многофононными, эти коэффициенты экспоненциально зависят от энергии, передаваемой фононам (см. [5, 6]). Так, при сдвиге уровней за счет изменения расстояния между ОС, указанные выше коэффициенты меняются таким образом, что произведение $c_{ni}^{(4)} c_{ti} c_{pi}^{(1)}$ остается неизменным.

Результирующий рекомбинационный поток электронов через комплексы близких ОС можно получить, суммируя выражения типа (5) или усредняя их по распределению уровней, через которые происходит переход. Коль скоро поток определяется захватом электронов на нейтральную ОС комплекса (D^0 , D^+), соответствующий эффективный коэффициент захвата дается выражением

$$C_n^{(4)} = \int d\varepsilon \rho_4(\varepsilon) c_n^{(4)}(\varepsilon), \quad (6)$$

где $\rho_4(\varepsilon)$ — плотность распределения уровней типа 4 рассматриваемых комплексов, а интегрирование проводится по области энергий между демаркационными уровнями. Основной вклад в интеграл дают уровни данного типа, лежащие на верхнем хвосте распределения по возможности ближе к демаркационному уровню для электронов; переходы на них из зоны проводимости и ограничивают рекомбинационный поток в этом канале. Положим, что плотность состояний $\rho_4(\varepsilon)$ имеет вид гауссова пика шириной Δ , расположенного при $\varepsilon = \tilde{\varepsilon}_1$, $\rho_4(\varepsilon) = \rho_4(\tilde{\varepsilon}_1) \exp\{-[(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_1)/\Delta]^2\}$, а $c_n^{(4)}(\varepsilon) = c_n^{(4)}(\tilde{\varepsilon}_1) \exp\{(\varepsilon - \tilde{\varepsilon}_1)/\varepsilon_0\}$, где ε_0 — энергия порядка энергии оптического фонона [5]. Тогда из (6) находим

$$C_n^{(4)} = \rho_4(\tilde{\varepsilon}_1) c_n^{(4)}(\tilde{\varepsilon}_1) \exp\{(\Delta/4\varepsilon_0)^2\}. \quad (7)$$

Видно, что темп рекомбинации определяется захватом электронов на комплексы, для которых уровни $\varepsilon_1 + U_1 - V$ близки к $\tilde{\varepsilon}_1 + \Delta^2/4\varepsilon_0$. Сдвиг эффективной полосы уровней захвата может быть значительным: так, при $\Delta = 0.2$ эВ, $\varepsilon_0 = 0.02$ эВ имеем $\Delta^2/4\varepsilon_0 = 0.5$ эВ. Соответственно, эффективный коэффициент захвата электронов в случае трехступенчатого процесса возрастает в $\exp\{(\Delta/4\varepsilon_0)^2\}$ раз по сравнению с коэффициентом захвата в состоянии, близкие к максимуму плотности состояний $\rho_4(\varepsilon)$. Для двухступенчатого процесса такие переходы неэффективны, поскольку энергия $\tilde{\varepsilon}_1 + \Delta^2/4\varepsilon_0 - \varepsilon_v$ может заметно превышать половину ширины щели подвижности, а в этих условиях коэффициент захвата дырок мал. Отметим, что коль скоро демаркационный уровень лежит выше уровня $\tilde{\varepsilon}_1 + \Delta^2/4\varepsilon_0$, эффективный коэффициент захвата электронов для рассматриваемого канала рекомбинации практически не зависит от температуры, а темп рекомбинации линейно зависит от концентрации свободных электронов. Эти особенности рекомбинации экспериментально наблюдались в работе [4].

Таким образом, за счет возможности трехступенчатой рекомбинации близкие пары ОС могут быть существенно более эффективными центрами рекомбинации, чем изолированные ОС, и определять время жизни уже при сравнительно небольших их концентрациях. Разумеется, существуют и другие возможные каналы рекомбинации через пару близких ОС. Это, однако, — менее вероятные двухступенчатые процессы, обусловленные, например, захватом одного из носителей на нейтральную ОС пары (D^0 , D^0) и последующим захватом носителя другого типа на ту же ОС. Для пар близких ОС, основное состояние которых соответствует (D^+ , D^-), также возможны в трехступенчатые процессы, включающие захват носителей разных знаков на комплекс с последующей их туннельной рекомбинацией. Основные особенности этих процессов по существу не отличаются от рассмотренных выше процессов рекомбинации, включающих туннельный переход (1).

Приложение

Рассмотрим рекомбинационный поток через систему двух уровней, связанных, например, с комплексом ОС и определяемый процессами захвата дырки и электрона на различные ОС комплекса с последующим туннелированием электрона между ОС пары. В соответствии с (5) имеем

$$q = nc_1(1 - f_1) = cf_1(1 - f_2) = pc_2f_2,$$

где f_1 , f_2 — вероятности заполнения первой и второй ОС пары, а c_1 , c_2 — коэффициенты захвата электрона и дырки на первую и вторую ОС пары соответственно. Отсюда следует, что

$$q = \frac{nrc_1c_2}{2\Gamma} - \frac{nrc_1c_2}{2} \sqrt{\frac{1}{\Gamma^2} - \frac{4}{nrc_1c_2}},$$

где $\Gamma^{-1} = (nc_1)^{-1} + ct^{-1} + (pc_2)^{-1}$, а знак минус перед корнем выбран из условия, что вероятности заполнения ОС лежат в интервале от 0 до 1. При малых уровнях возбуждения, когда $(nc_1)^{-1}, (pc_2)^{-1} > ct^{-1}$, имеем $\Gamma^{-1} \approx (nc_1)^{-1} + (pc_2)^{-1}$ и $q = \min \{(nc_1), (pc_2)\}$.

Я благодарю И. А. Курову за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] D. Han, H. Fritzsche. *J. Non-Cryst. Sol.*, **59/60**, 397 (1983).
- [2] Ch. Qiu, W. Li, D. Han. *J. Pankove. J. Appl. Phys.*, **64**, 713 (1988).
- [3] M. Zhu, H. Fritzsche, In: *Proc. Int. Workshop on Amorphous Semicond.* Ed. H. Fritzsche, D.-X. Han, C. C. Tsai. — World Scientific, Singapore. 185 (1987).
- [4] И. П. Звягин, И. А. Курова, Н. Н. Ормонт. *ФТП*, **27** (1993).
- [5] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Т. 1 М. (1982).
- [6] А. Д. Беляев, И. П. Звягин. *ФТП*, **25**, 35 (1991).

Редактор Л. В. Шаронова