

01;06

©1995 г.

СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ С ТРАНСФОРМИРУЮЩИМИСЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫМИ ДЕФЕКТАМИ

С.Ж.Каражанов

Физико-технический институт НПО "Физика-Солнце" АН Узбекистана,
700084, Ташкент, Узбекистан
(Поступило в Редакцию 26 мая 1993 г.
В окончательной редакции 3 октября 1994 г.)

Исследована кинетика изменения концентрации неравновесных носителей и метастабильных дефектов в гидрированном аморфном кремнии на основе всех общеизвестных механизмов их генерации и гибели. Показана возможность спонтанного образования временных автоволн в этом материале.

Введение

Гидрированный аморфный кремний, широко используемый в современной электронике материал, обладает рядом недостатков, связанных с нестабильностью его электронных свойств. Причиной этой нестабильности, как показали многие авторы (см., например, [1-5]), является генерация в нем метастабильных дефектов в процессе релаксации возбуждения (при термо-, фото- или инжекционном воздействии). Наиболее широко исследована генерация метастабильных дефектов при фотовозбуждении, известная как эффект Стэблера-Вронского [1]. Изучение в этом метериала сигналов электронного парамагнитного резонанса позволило установить, что метастабильными дефектами в нем являются главным образом оборванные связи [6], которые могут находиться в трех зарядовых состояниях (нейтральном D^0 , положительно D^+ и отрицательно D^- заряженном). Многие авторы (см., например, [6-8]) считают, что в нелегированном a -Si:H оборванные связи преимущественно находятся в нейтральном D^0 -состоянии (ответственном за пик распределения плотности состояний в щели подвижности $g(E)$ вблизи 1.3 эВ от края зоны проводимости) и при этом служат эффективными центрами рекомбинации N_R для электронов и дырок. В данной работе рассматривается только изменение концентрации метастабильных нейтральных D^0 -центров (которые тождественны рекомбинационным центрам N_R).

Уже известен ряд механизмов образования таких оборванных связей: разрыв слабых связей Si-Si за счет воздействия энергии, выделяемой при прямой безызлучательной рекомбинации электронов и дырок [6,7] или при рекомбинации через глубокие уровни самих метастабильных дефектов [9] и через стабильные центры легирующих примесей [9-11], а также при захвате носителей в хвосты зон [12-14]; прямой разрыв слабой связи Si-Si, Si-H фотоном [15] или фотоиндуцированная трансформация уже имеющихся дефектов в D^0 -состояния [13,16,17] и др.

Генерация метастабильных дефектов в процессе релаксации фото возбуждения приводит к росту их концентрации и соответственно к росту скорости их гибели. Метастабильные дефекты могут гибнуть по бимолекулярному закону (χN_R^2 [8]), т.е. за счет их попарной аннигиляции, и по мономолекулярному закону (N_R/τ_N , где τ_N — время жизни метастабильных дефектов [19]). Обычно при изучении кинетики изменения концентрации метастабильных дефектов время их жизни τ_N считают постоянной величиной, т.е. не зависящей от N_R (см., в частности, [19]). При этом не учитываются особенности взаимодействия метастабильных дефектов с водородом.

Нередко скорость гибели дефектов может даже превосходить скорость их генерации. Подобное явление, которое, в частности, проявлялось в росте коэффициента полезного действия фотоэлементов на основе a -Si:H, называемое обратным эффектом Стэблера-Вронского, экспериментально наблюдали авторы [20,21].

Когда становятся равны скорости генерации и гибели этих дефектов, в a -Si:H устанавливается устойчивое стационарное состояние, т.е. концентрация метастабильных дефектов выходит на насыщение [22,23]. Однако благодаря нелинейному характеру взаимодействия дефектов между собой, а также с неравновесными носителями устойчивость стационарного состояния может нарушиться. При этом в таком полупроводнике могут самовозбуждаться автоволны концентрации неравновесных носителей и метастабильных дефектов.

Целью настоящей работы является теоретически исследовать кинетику изменения концентрации неравновесных носителей и метастабильных эффектов на основе всех упомянутых выше механизмов их образования [5,7,9-17] и гибели [18,19] и показать возможность спонтанного образования временных автоволн в гидрированном аморфном кремнии.

Теоретическая модель

Рассматривается модель нелегированного аморфного полупроводника с метастабильными дефектами N_R (играющими роль рекомбинационных центров нейтральными оборванными связями D^0). Концентрация этих дефектов может возрастать за счет их фото- и рекомбинационно-стимулированной генерации, а также убывать как за счет бимолекулярной гибели, обусловленной их попарной аннигиляцией, так и по мономолекулярному закону. Кинетика релаксации возбуждения такого полупроводника описывается системой уравнений сохранения концентрации неравновесных электронов n и метастабиль-

ных дефектов N_R

$$\frac{dn}{dt} = G - U_n = G - \frac{n}{\tau_n} - \xi n N_R - \gamma n^2, \quad (1)$$

$$\frac{dN_R}{dt} = -U_N + \mu U_n + G^* = -\frac{N_R}{\tau_N} - \chi N_R^2 + \mu \left(\frac{n}{\tau_n} + \xi n N_R + \gamma n^2 \right) + G^*. \quad (2)$$

Здесь G — скорость фотогенерации неравновесных носителей; U_n — скорость их рекомбинации, которая состоит из зон-зонной рекомбинации γn^2 , рекомбинации через уровни метастабильных $\xi n N_R$ и стабильных дефектов n/τ_n , роль которых играют, в частности, легирующие примеси; G^* — скорость фотогенерации метастабильных дефектов, образующихся за счет фотоиндуцированной трансформации уже имеющихся дефектов [13,16,17] и за счет непосредственного разрыва фотоном имеющихся слабых связей Si-Si, Si-H [15]; μU_n — скорость рекомбинационно-стимулированной генерации метастабильных дефектов, вызванная разрывом слабых связей Si-Si или Si-H за счет воздействия на них энергии, выделяемой при безызлучательной зон-зонной рекомбинации [6,7], рекомбинации через уровни метастабильных [9] и стабильных [9-11] дефектов; U_N — скорость гибели метастабильных дефектов, состоящая из бимолекулярной χN_R^2 [18] и мономолекулярной N_R/τ_N [19] составляющих. Время жизни последней τ_N предполагается зависящим от концентрации самих метастабильных дефектов N_R

$$\tau_N = \tau_0(1 + \alpha N_R^2), \quad (3)$$

τ_0 — время жизни метастабильных дефектов в равновесном состоянии.

Автоингибирование скорости аннигиляции метастабильных дефектов

Выражение для скорости аннигиляции метастабильных дефектов в соответствии с (2) и (3) имеет вид

$$U_N = \frac{N_R}{\tau_0(1 + \alpha N_R^2)} + \chi N_R^2. \quad (4)$$

Графическая зависимость $U_N(N_R)$ представлена на рис. 1.

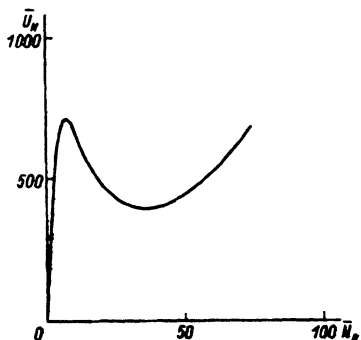


Рис. 1. Полученная математическим моделированием на ЭВМ зависимость скорости гибели метастабильных дефектов от их концентрации. В качестве функции U_N использовано выражение (4). $\bar{U}_N = U_N \cdot 10^{-19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\bar{N}_R = N_R \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$.

При низких концентрациях метастабильных дефектов скорость их мономолекулярной гибели преобладает над бимолекулярной, так что $\chi N_R < 1/\tau_N$. При этом если $\alpha N_R^2 < 1$, то, согласно (3), время жизни этих дефектов $\tau_N \approx \tau_0$, т.е. равно равновесному значению, и скорость аннигиляции (4) линейно растет с ростом N_R .

При более высоких концентрациях метастабильных дефектов, когда $\alpha N_R^2 > 1$, время их жизни $\tau_N \approx \tau_0 \alpha N_R^2$, т.е. растет пропорционально квадрату N_R . Следовательно, скорость гибели U_N в соответствии с (4) падает $U_N \approx (\alpha \tau_0 N_R)^{-1}$, т.е. имеет место автоингибирование U_N . При этом удовлетворяется условие

$$\frac{1 - \alpha N_R^2}{\tau_0(1 + \alpha N_R^2)^2} + 2\chi N_R < 0. \quad (5)$$

При еще более высоких N_R , когда $\chi N_R > \tau_N^{-1}$, имеет место преобладание бимолекулярной гибели над мономолекулярной. Соответственно, согласно (4), скорость аннигиляции метастабильных дефектов содержит восходящий участок.

Таким образом, благодаря зависимости времени жизни метастабильных дефектов от их концентрации зависимость скорости их аннигиляции $U_N(N_R)$ становится немонотонной N-образной функцией (рис. 1), т.е. имеет место автоингибирование U_N .

Качественный анализ и результаты математического моделирования на ЭВМ

Стационарному неравновесному состоянию исследуемого полупроводника соответствуют стационарные концентрации электронов n_s и метастабильных дефектов N_s , определяемые решениями системы уравнений

$$U_n(n_s, N_s) = G^*, \quad U_N(N_s) = \mu U_n(n_s, N_s) + G^*.$$

Представляя малые возмущения концентрации электронов и метастабильных дефектов в виде $\delta n = n_a \exp(\lambda t)$, $\delta N_R = N_a \exp(\lambda t)$ и подставляя их в линеаризованную систему уравнений (1), (2)

$$\frac{d(\delta n)}{dt} = \left(\frac{\partial U_n}{\partial n} \right)_s \delta n - \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R} \right)_s \delta N_R,$$

$$\frac{d(\delta N_R)}{dt} = \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial n} \right)_s \delta n + \left[- \left(\frac{\partial U_N}{\partial N_R} \right)_s + \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R} \right)_s \right] \delta N_R,$$

получим систему алгебраических уравнений относительно фурье-амплитуд n_a и N_a , которая имеет нетривиальное решение в случае, когда параметр λ удовлетворяет вековому уравнению

$$\lambda^2 + S_p(D_{\lambda=0})\lambda + (D_{\lambda=0}) = 0. \quad (6)$$

При этом характеристический показатель λ определяет особенности эволюции малых возмущений δn и δN_R , тип и устойчивость стационарно-неравновесных состояний и, как следует из (6), непосредственно связан с величиной и знаком определителя

$$(D_{\lambda=0}) = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s & \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R}\right)_s \\ \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s & \left(\frac{\partial U_N}{\partial N_R}\right)_s - \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R}\right)_s \end{vmatrix}, \quad (7)$$

следом его

$$S_p(D_{\lambda=0}) = \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s + \left(\frac{\partial U_N}{\partial N_R}\right)_s - \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R}\right)_s,$$

а также дискриминантом $S_p^2(D_{\lambda=0}) - 4(D_{\lambda=0})$. Последние в свою очередь определяются особенностями механизма гибели и репродукции неравновесных носителей и метастабильных дефектов.

Когда скорость аннигиляции метастабильных дефектов самотормозится быстрее, чем растет скорость рекомбинации неравновесных носителей, что соответствует выполнению условия

$$S_p(D_{\lambda=0}) = \frac{1}{\tau_n} + \xi N_s + 2\gamma n_s + \frac{1 - \alpha N_s^2}{\tau_0(1 + \alpha N_s^2)^2} - \mu \xi n_s < 0, \quad (8)$$

стационарное состояние исследуемой системы может оказаться неустойчивым (поскольку при этом в (6) $\text{Re}(\lambda) > 0$). Детальный анализ (8) совместно с (1), (2) при $dn/dt = 0$ и $dN_R/dT = 0$ показывает, что причина неустойчивости связана с сверхлинейным ростом времени жизни метастабильных дефектов τ_N с ростом их концентрации N_R (3) и может иметь место даже только при наличии одного механизма генерации метастабильных дефектов: либо только при фотоиндуцированной генерации ($G^* \neq 0$, $\mu = 0$, см. (2)), либо только при рекомбинационно-стимулированной генерации ($\mu \neq 0$, $G = 0$, см. (2)).

В условиях неустойчивости стационарного состояния флуктуации концентрации неравновесных носителей и метастабильных дефектов со временем нарастают. Подобный рост может перейти во временные автоколебания, когда детерминант в (6) больше нуля ($D_{\lambda=0} > 0$, а дискриминант меньше нуля,

$$S_p^2(D_{\lambda=0}) < 4(D_{\lambda=0}). \quad (9)$$

Объединяя (9) и (8), с учетом (7) получим

$$\left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s < \left|\frac{\partial U_N}{\partial N_R}\right|_s + \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R}\right)_s < 2\sqrt{\left(\frac{\partial U_n}{\partial N_R}\right)_s \mu \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s - \left(\frac{\partial U_n}{\partial n}\right)_s}. \quad (10)$$

Правая часть этого неравенства показывает, что тип особой точки системы (1), (2) — фокус, а левая часть показывает, что этот фокус

неустойчивый. Это означает, что флуктуации концентрации неравновесных носителей и метастабильных дефектов отделяются от стационарного состояния, совершая вокруг него колебательное движение, и в результате система может перейти в устойчивый автоколебательный во времени режим. Анализ неравенства (10) показывает, что для возникновения таких автоколебаний необходимо, чтобы рекомбинация шла через уровни метастабильных дефектов $\xi n N_R \neq 0$ и имела место их рекомбинационно-стимулированная генерация $\mu(\partial U_n / \partial n)_s \neq 0$.

Чтобы определить роль отдельно взятых механизмов рекомбинационно-стимулированной генерации метастабильных дефектов $\mu n / \tau_n$, $\mu \xi n N_R$ и $\mu \gamma n^2$ в самопроизвольном возникновении временных автоволн, перепишем правую часть неравенства (10) в виде

$$\frac{|1 - \alpha N_s^2|}{\tau_0(1 + \alpha N_s^2)^2} + 2\chi N_s + \mu \xi n_s < 2\sqrt{\mu \xi n_s \left(\frac{1}{\tau_n} + \xi N_s + 2\gamma n_s \right)} - \left(\frac{1}{\tau_n} + \xi N_s + 2\gamma N_s \right). \quad (11)$$

Анализируя (11), нетрудно убедиться в том, что спонтанное образование временных автоволн возможно, если в исследуемом материале имеет место хотя бы один из механизмов рекомбинационно-стимулированной генерации метастабильных дефектов $\mu n / \tau_n$, $\mu \xi n N_R$

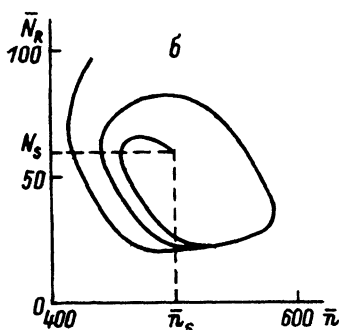
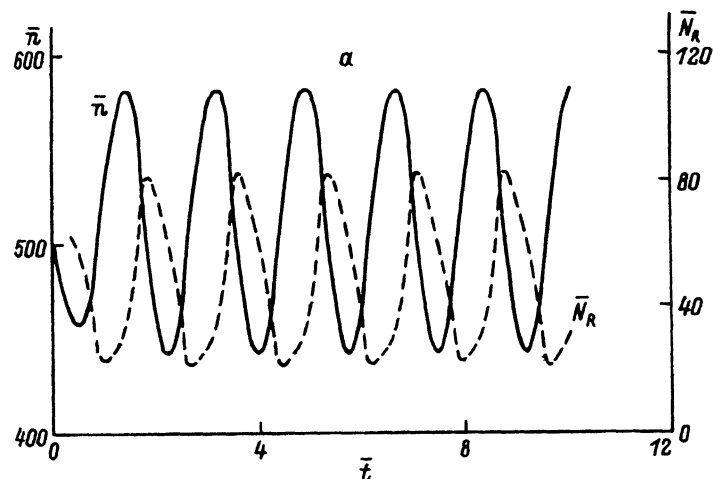


Рис. 2. Полученные математическим моделированием на ЭВМ (а) временные автоколебания концентрации неравновесных электронов n и метастабильных дефектов N_R и фазовый портрет, системы уравнений (1)–(2) (б); $\bar{n} = n \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$, $\bar{N}_R = N_R \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$, $\bar{t} = t \cdot 10^2 \text{ с}$.

или $\mu\eta^2$. Предположим, что в системе имеют место все механизмы рекомбинационно-стимулированной генерации дефектов одновременно и перейдем к решению системы уравнений (1), (2) на ЭВМ. Для математического моделирования воспользуемся методом Рунге-Кутты-Мерсона с автоматическим выбором шага с использованием стандартной программы [24,25]. При значениях параметров, используемых в (1), (2), $G = 750$, $\tau_n = 200$, $\xi = 0.02$, $\gamma = 10^{-3}$, $\mu = 1$, $G^* = 910$, $1/\tau_N = 90$, $\alpha = 10^{-3}$, $\chi = 0.15$ стационарному состоянию исследуемой системы соответствуют концентрации электронов $n_s = 500$ и метастабильных дефектов $N_s = 50$. При этом особая точка системы уравнений (1), (2) окажется неустойчивым фокусом и удовлетворяются необходимые условия возникновения автоволн $n(t)$ и $N(t)$ (10).

Решение системы уравнений (1), (2) на компьютере показало, что концентрация электронов $n(t)$ и метастабильных дефектов $N(t)$ периодически меняется со временем. Результаты моделирования приведены на рис. 2,а.

Соответствующий фазовый портрет приведен на рис. 2,б. На нем периодическому автоколебанию соответствует замкнутая кривая (предельный цикл). Фазовые траектории вокруг предельного цикла со временем сходятся к нему. Это свидетельствует о том, что полученные автоколебания устойчивы. Амплитуда, частота и форма полученных автоколебаний отражают особенности гибели и репродукции неравновесных носителей и метастабильных дефектов.

Выводы

Таким образом, автоингибирование скорости аннигиляции метастабильных дефектов может стать причиной неустойчивости стационарного состояния исследуемого полупроводника. При этом в условиях рекомбинации неравновесных носителей через уровни метастабильных дефектов и их рекомбинационно-стимулированной генерации в исследуемом материале возможно самопроизвольное образование временных автоволн концентрации электронов и метастабильных дефектов. В этом принципиальное отличие возникающих автоколебаний от случая, когда самовозбуждение автоволн связано с разогревом (полем, джоулевым теплом и т.д.) [26,27]. Возможно, в этом причина возникновения автоколебаний в a -Si:H, экспериментально обнаруженных в [28].

В заключение автор выражает глубокую благодарность А.Ю.Лейдерман за помощь при выполнении работы, активное участие в обсуждении и критические замечания.

Список литературы

- [1] Staebler D.L., Wronsky C.R. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31. N 4. P. 292-294.
- [2] Staebler D.L., Grandal R.S., Williams R. // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39. P. 733-735.
- [3] Smith Z., Wagner S. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. P. 5510-5515.
- [4] Den Boer W., Geerts M.J., Ondris M., Wentinck H.M. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. Vol. 66. P. 363-368.
- [5] Street R.A. // Solar Cells. 1988. N 24. P. 211-221.
- [6] Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C. // Appl. Phys. Lett. 1984. Vol. 45. N 10. P. 1075-1078.

- [7] *Stutzmann M., Jackson W.B., Tsai C.C.* // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 32. N 1. P. 23-47.
- [8] *Балагуров Л.А., Карпова Н.Ю., Омеляновский Р.М. и др.* // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 3. С. 550-553.
- [9] *Redfield D.* // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 13. P. 846-848.
- [10] *Shimizu T., Kumeda M., Morimoto A. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. 1985. N 77 & 78. P. 377-380.
- [11] *Hirabayashi I., Morigaki K., Nitta S.* // J. Non-Cryst. Sol. 1985. N 77 & 78. P. 519-522.
- [12] *Jackson W.B., Moyer D.M.* // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. N 7. P. 6217-6223.
- [13] *Stutzmann M.* // Phys. Mag. B. 1987. Vol. 56. N 1. P. 63-70.
- [14] *Зягун И.П., Курова И.А., Мелешко Р.И., Ормонт Р.Р.* // ФТП. 1990. Т. 24. Вып. 10. С. 1726-1731.
- [15] *Алдабергенова С.Б., Андреев А.А., Виноградов А.Я. и др.* // Матер. конф. "Некристаллические полупроводники-89". Ужгород, 1989. С. 222-224.
- [16] *Adler D.* // Solar Cells. 1993. N 9. P. 133.
- [17] *Казанский А.Г., Милчевич Е.П.* // Матер. конф. "Некристаллические полупроводники-89". Ужгород, 1989. С. 254-256.
- [18] *Ullal H.S., Morel D.L., Willet D.R. et al.* // 17th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. New York, 1984. P. 359-363.
- [19] *Redfield D., Bube R.H.* // Appl. Phys. Lett. 1989. Vol. 54. P. 1037-1040.
- [20] *Volltrauer H., Gau S.C., Kampas F.J. et al.* // Prog. 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. New York, 1986. P. 1760-1763.
- [21] *Eser E., Ramaprasad K.R., Volltrauer H. et al.* // Solar Cells. 1987. Vol. 21. P. 25-29.
- [22] *Bube R.H., Lisa Echeverria, Redfield D.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 1. P. 79-80.
- [23] *Park H.R., Liu J.Z., Roca i Cabarrocas P. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 57. N 14. P. 1440-1442.
- [24] *Tsuda S., Nakamura N., Nishikuni M. et al.* // J. Non-Cryst. Sol. 1985. N 77 & 78. P. 1465-1468.
- [25] *Дьяконов В.П.* Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ. М.: Наука, 1987, 240 с.
- [26] *Scholl E.* Nonequilibrium Phase Transitions in Semiconductors. Self-Organization Induced by Generation and Recombination Processes. Berlin; Heidelberg; New York; London; Paris; Tokyo: Springer Verlag, 1987. 464 p.
- [27] *Бонч-Бруевич В.Л., Зягун И.П., Миронов А.Г.* Доменная электрическая неустойчивость в полупроводниках. М.: Наука, 1972. 414 с.
- [28] *Будагян Б.Г., Становой О.Н.* // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 12. С. 88-91.