

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ 

Васильев В. А., Волков А. С., Мусабекоев Е.,  
Теруков Е. И., Челноков В. Е., Чернышов С. В., Шерняков Ю. М.

Исследованы основные характеристики стационарной фотолюминесценции (ФЛ), ее температурная зависимость, а также кинетика затухания ФЛ пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  различного состава, полученных разложением смеси газов  $\text{SiH}_4\text{—CH}_4\text{—Ar}$  в ВЧ тлеющем разряде.

Показано, что ФЛ состоит из одной почти симметричной полосы, положение максимума которой и полуширина растут с ростом  $x$  от значений 1.4 и 0.30 эВ при  $x=0$  до значений 2.3—2.9 и 0.8 эВ при  $x=1$ . При этом резко ослабляется температурное гашение интенсивности ФЛ, а кинетика ее затухания на несколько порядков убыстряется, демонстрируя переход от туннельной к экситоноподобной излучательной рекомбинации.

При возбуждении «хвост—хвост» обнаружено крыло антистоксовского излучения, относительная интенсивность которого увеличивается по мере роста температуры и уменьшения энергии возбуждающих квантов.

Обсуждаются возможные причины сильной пространственной корреляции неравновесных электронов и дырок в пленках, обогащенных углеродом. На основании данных по антистоксовскому излучению делается вывод о том, что причиной такой корреляции является локализация носителей заряда на микронеоднородностях аморфной структурной сетки. Делается предположение о том, что эти неоднородности представляют собой нанокластеры графитовой фазы.

Анализ концентрационных зависимостей параметров ФЛ приводит также к заключению о том, что пленки  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ , выращенные указанным выше методом, остаются однородными лишь при малом содержании углерода ( $x < 0.3\div 0.4$ ).

*Введение.* Аморфные гидрогенизированные пленки  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  перспективны для использования их в tandemных солнечных батареях [1], электролюминесцентных экранах [2], для создания прозрачных и прочных покрытий, а также сред для записи информации [3]. С увеличением содержания углерода оптическая ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) в этих пленках может меняться в широких пределах от 1.7 до 4 эВ. К сожалению, однако, такое увеличение  $E_g$  сопровождается ростом дефектности пленок, приводящим в первую очередь к возрастанию плотности локализованных состояний в хвостах разрешенных зон. Поскольку именно эти состояния контролируют практически все неравновесные электронные процессы, задача излучения их энергетического распределения и роли в переносе и рекомбинации неравновесных носителей является первоочередной для предсказания свойств материала и его применений.

Рядом исследований установлено существенное изменение оптических, электронных и физических свойств пленок с ростом  $x$ : резкое падение фоточувствительности при  $x > 0.4$  [4-7], монотонное уменьшение плотности материала пленок, показателя преломления и диэлектрической константы [5], увеличение содержания водорода и уменьшение доли  $sp^3$ -связей [6, 7]. Основные данные о протекании электронных процессов в хвостах локализованных состояний получены фотолюминесцентным (ФЛ) методом. Изучая ФЛ в зависимости от содержания углерода, авторы [5-7] пришли к заключению о том, что при  $x > 0.4\text{—}0.5$  типичная для  $a\text{-Si} : \text{H}$  туннельная излучательная рекомбинация близнецовых электронно-дырочных пар (с характерным временем высвечивания  $\tau_{\text{eff}} \sim 10^{-4}$  с) уступает место близнецовой экситоноподобной рекомбинации, протекающей на 3—4 порядка быстрее. Названы две возможные при-

чины возникновения такой сильной пространственной корреляции электронов и дырок в паре: возрастание силы кулоновского взаимодействия вследствие уменьшения диэлектрической постоянной, ограничение пространственной диффузии носителей по локализованным состояниям вследствие ускорения процесса их термализации, что в свою очередь обусловлено увеличением плотности и протяженности энергетического распределения локализованных состояний. В [8] указана и третья возможность — локализация пары в хаотическом потенциале решетки. В [9] обнаружена независимость квантовой эффективности ФЛ (при ее высоком абсолютном значении) в  $a\text{-Si} : \text{H}$  от энергии фотонов возбуждающего света вплоть до 5.2 эВ, что говорит об очень сильной локализации пары, которая вряд ли может быть объяснена двумя первыми причинами

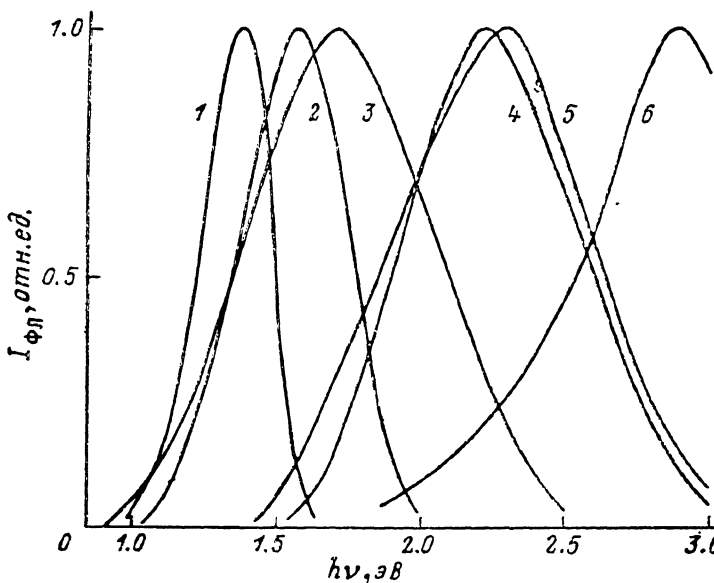


Рис. 1. Спектры стационарной ФЛ пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  различного состава.  
 $x$ : 1 — 0.0; 2 — 0.19; 3 — 0.35; 4 — 0.58; 5, 6 — 1.0.

Настоящая работа посвящена выяснению природы локализации электронов и дырок в  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ . В ней мы сообщаем новые экспериментальные данные по ФЛ, которые свидетельствуют в пользу локализации на нанонеоднородностях структуры и приводят к представлению о пленках  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  при  $x \geq 0.4-0.5$  как о неомогенной мелкозернистой системе.

### 1. Объекты исследования и методика

Аморфные пленки  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  были получены ВЧ разложением смеси метана, силана и аргона в ВЧ тлеющем разряде при частоте 44 МГц и фиксированной мощности около  $0.01 \text{ Вт/см}^2$ . Пленки выращивались на кварцевых подложках при  $250^\circ\text{C}$ . Типичная скорость роста при указанных условиях зависела от состава смеси газов и менялась от  $0.5-1.0$  для  $\text{SiH}_4\text{-Ar}$  до  $1.5-2.0 \text{ \AA/с}$  для  $\text{CH}_4\text{-Ar}$ -смесей. Величина  $x$  определялась для твердой фазы с помощью оже-спектроскопии и изменялась от 0 до 1.0.

Изучение ФЛ проводилось на пленках толщиной 1 мкм в температурном интервале  $4.2-370 \text{ K}$ . Спектры измерялись на двойном дифракционном спектрометре ДФС-12 и корректировались с учетом спектральной чувствительности аппаратуры. Возбуждение ФЛ осуществлялось линиями излучения  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Kr}^+$  и  $\text{He-Ne}$ -лазеров непрерывного действия и  $\text{N}_2$ - и  $\text{Cu}$ -лазеров, работающих в импульсном режиме.

Изучались композиционные зависимости формы стационарных спектров ФЛ, температурные зависимости интенсивности и кинетика затухания ФЛ для различных составов.

а) Стационарные спектры ФЛ пленок всех составов при возбуждении зона-зона состоят из одной почти симметричной полосы (рис. 1), положение максимума ( $E_m$ ) и полуширина ( $\Delta$ ) которой в зависимости от  $x$  представлены на рис. 2 а, б. Обращает на себя внимание тот факт, что если в области составов  $x < 0.4$   $E_m$  и  $\Delta$  почти линейно растут с  $x$ , то при  $x > 0.4$  характер зависимостей  $\Delta(x)$  и  $E_m(x)$  существенно меняется:  $\Delta$  остается практически неизменным, а значение параметра  $E_m$  весьма чувствительно к режиму выращивания пленок.

Так, например, для  $a$ -C : H при вариации скорости осаждения получены пленки с  $E_m$  от 2.1 до 2.9 эВ.

Квантовая эффективность ФЛ ( $\eta$ ) с ростом  $x$  вначале падает, а при  $x \geq 0.5$  возрастает до значений, близких к  $\eta$   $a$ -Si : H (рис. 2, в).

Полученные результаты качественно соответствуют данным [4-7] и отражают в целом картину разупорядочения в системе с ростом содержания углерода в ней.

б) Температурные зависимости интенсивности интегральной стационарной ФЛ  $I(T)$  для восьми пленок различного состава представлены на рис. 3. Как и в ранее опубликованных работах [4-7], наблюдается резкое ослабление температурного гашения ФЛ с ростом  $x$ , особенно в области составов  $x > 0.4-0.5$ .

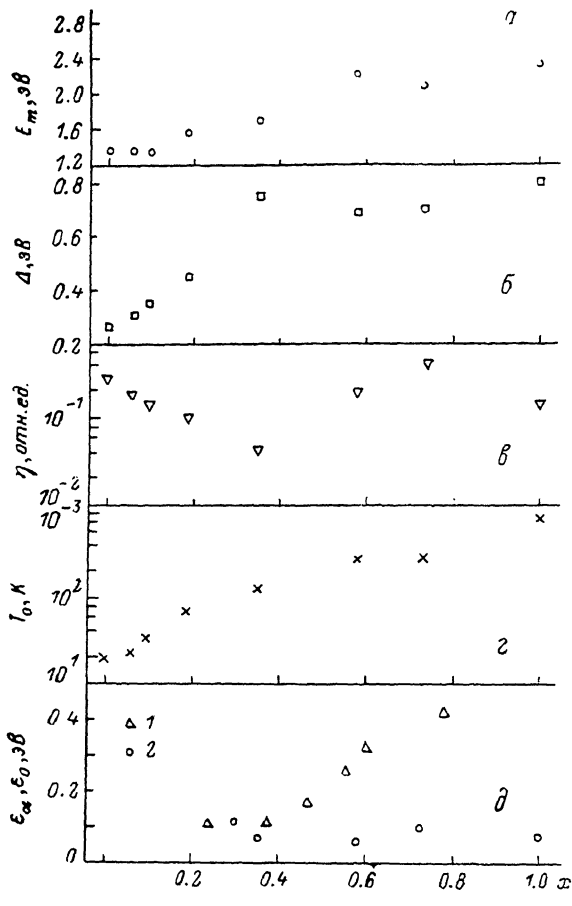


Рис. 2. Зависимость положения максимума  $E_m$  (а), полуширины  $\Delta$  (б), квантовой эффективности  $\eta$  (в),  $T_0$  (г) и характеристических энергий  $\epsilon_\alpha$  (1) и  $\epsilon_0$  (2) (д) пленок  $a$ -Si $_{1-x}$ C $_x$  : H от состава.

Для пленок  $a$ -C : H полное изменение интенсивности ФЛ в диапазоне 2—350 К составляет всего 40—60 %.

Как видно из рис. 3, для  $x=0$  зависимость  $I(T)$  в диапазоне  $T=60-290$  К очень хорошо описывается законом  $I(T) \sim I_0 \exp(-T/T_0)$ , где  $T_0 \approx 20$  К (в [4] для  $a$ -Si : H получено  $T_0 \approx 23$  К). Если это выражение применить для углеродсодержащих пленок (хотя для больших значений  $x$  это вряд ли корректно), то параметр  $T_0$  быстро растет с ростом  $x$  и уже при  $x=0.58$  достигает 285 К. Зависимость  $T_0(x)$  представлена на рис. 2, г.

в) Результаты исследования кинетики затухания ФЛ при импульсном ее возбуждении представлены на рис. 4. Серия кривых, полученная для 6 пленок различного состава, демонстрирует драматическое изменение скорости затухания с увеличением  $x$ , особенно при  $x \sim 0.4-0.5$ , кроме того, выявляет еще одну, важную, на наш взгляд, особенность. Можно выделить на кривых спада две области — область быстрого спада  $t < 100$  нс (область экситоноподобной рекомбинации) и область медленного спада  $t > 100$  нс (область туннельной излучательной рекомбинации) и заметить, что по мере роста  $x$  область быстрого спада становится доминирующей, а в области  $t > 100$  нс спад ускоряется. Отметим

также, что, в то время как  $\tau_{\text{eff}}$  пленок, обогащенных кремнием, существенно зависит от  $h\nu_{\text{ex}}$  (увеличиваясь с ростом  $h\nu_{\text{ex}}$ ) и от  $T$  (уменьшаясь с ростом  $T$ ), кинетика затухания ФЛ пленок, обогащенных углеродом, очень слабо зависит от  $h\nu_{\text{ex}}$  и  $T$ .

г) Новым результатом является обнаружение при возбуждении «хвост—хвост» антистоксовского (АС) крыла излучения в  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  (рис. 5). Какова природа этого крыла? Относительная амплитуда АС излучения не зависит от интенсивности возбуждающих квантов в широких пределах ( $10^{16} - 10^{24}$  фот/с·см<sup>2</sup>) и возрастает по мере уменьшения их энергии. Кинетика затухания АС излучения практически не отличается от кинетики затухания в максимуме спектра ФЛ. Эти данные доказывают, что обнаруженное крыло не является ни антистоксовским крылом рамановского рассеяния, ни результатом междупарной рекомбинации, а обусловлено близнецовой излучательной рекомбинацией фотоносителей, термически активизируемых по состояниям «хвостов». Температурные измерения подтверждают этот вывод. Охлаждение пленок до 77 К приводит к подавлению АС крыла ФЛ (рис. 6, а).

Наличие АС излучения может быть использовано для определения формы обобщенного хвоста плотности состояний.

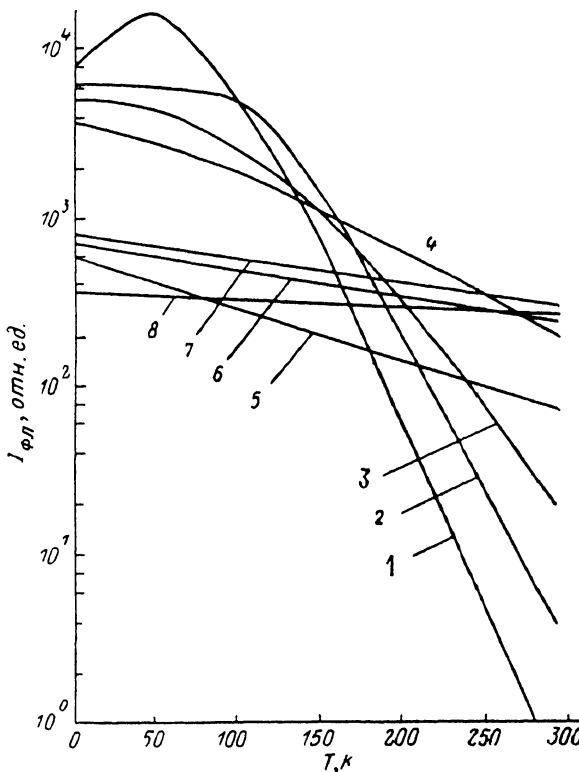


Рис. 3. Температурное изменение интегральной интенсивности ФЛ в пленках  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  различного состава.

$x$ : 1 — 0.0; 2 — 0.06; 3 — 0.09; 4 — 0.19; 5 — 0.35; 6 — 0.58; 7 — 0.73; 8 — 1.0.

При гипотетической, не зависящей от энергии плотности локализованных состояний в предположении, что «прыжки» носителей по локализованным состояниям совершаются значительно быстрее, чем их рекомбинация, распределение фотоносителей по состояниям выше уровня заброса должно определяться только бальцмановским распределением

$$n(\epsilon) \sim \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right). \quad (1)$$

При наличии градиента плотности состояний, например, аппроксимируемого в малом энергетическом интервале экспоненциальным законом вида

$$\rho(\epsilon) \sim \exp\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right), \quad (2)$$

распределение фотоносителей и спектральной плотности рекомбинационного излучения в соответствующем спектральном диапазоне будет подчиняться закону

$$I(h\nu) \sim \rho(\epsilon) n(\epsilon) \sim \exp\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \sim \exp\left[h\nu\left(\frac{1}{\epsilon_0} - \frac{1}{kT}\right)\right]. \quad (3)$$

Таким образом, наклон зависимости  $\ln I(h\nu)$  АС крыла позволяет определить характеристическую энергию обобщенного хвоста плотности локализованных состояний.

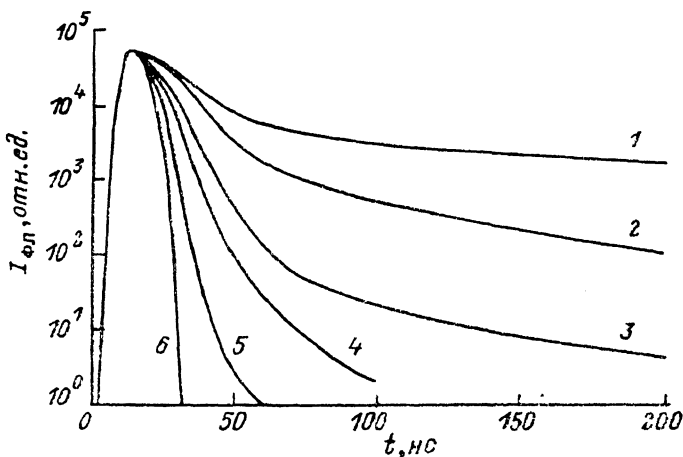


Рис. 4. Кинетика затухания ФЛ пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  при  $T=77$  К и  $h\nu_{\text{ex}}=3.68$  эВ.  $x$ : 1 — 0.19; 2 — 0.35; 3 — 0.58; 4 — 0.73; 5 — 1.0; 6 — импульс лазера.

На рис. 6 в полулогарифмическом масштабе приведены спектры ФЛ, измеренные при трех температурах и нормированные для удобства сравнения по амплитуде АС крыла. Анализ показывает, что АС излучение при всех темпе-

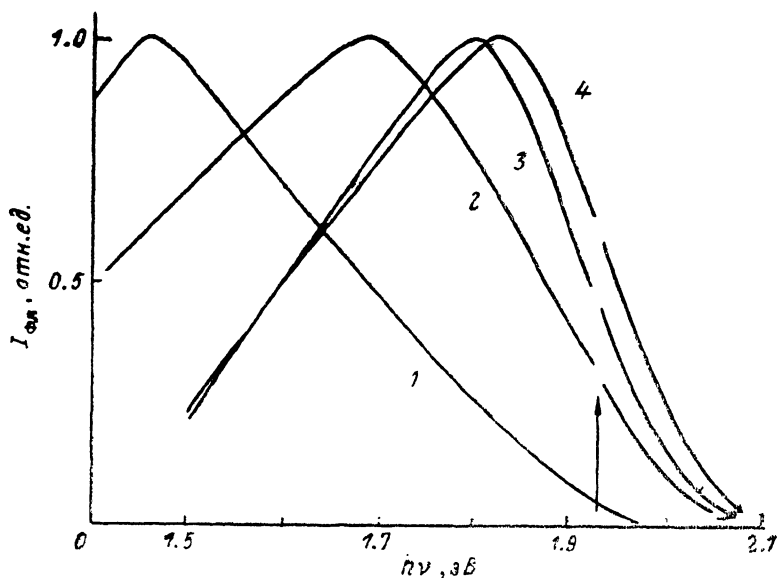


Рис. 5. Спектры ФЛ пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  при возбуждении  $h\nu_{\text{ex}}=1.93$  эВ. Показано крыло АС излучения.  $x$ : 1 — 0.19; 2 — 0.30; 3 — 0.58; 4 — 1.0 ( $T=300$  К).

ратурах превосходно описывается экспоненциальным законом (3). Для каждой температуры определен параметр  $\epsilon_0$ , равный 76 (300 К), 78.5 (340 К), 76.1 мэВ (370 К). Как и следовало ожидать, он оказывается не зависящим от температуры.

### 3. Обсуждение

Последний результат может служить своеобразным ключом для нового подхода в объяснении совокупности экспериментальных данных и ответа на вопрос

о причине сильной пространственной корреляции электронов и дырок в пленках  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ , обогащенных углеродом.

Заметим, что значение  $\epsilon_0$ , полученное из анализа АС излучения таких пленок, оказывается в 4—5 раз меньше значения характеристической энергии  $\epsilon_x$ , определенной по краю поглощения, если аппроксимировать этот край законом Урбаха. Это противоречие можно легко объяснить, допустив, что обогащенные углеродом пленки представляют собой неомогенную мелкозернистую систему, в которой отдельные гранулы в основном изолированы друг от друга высокими потенциальными барьерами. Исходя из данных по кинетике затухания ФЛ, мы допускаем также, что светозлучающие гранулы имеют размер порядка 1—3 боровских радиуса носителей, захваченных этими гранулами, т. е. содержат  $10^2$ — $10^3$  атомов.

Край поглощения отдельной гранулы характеризуется «нормальным» значением  $\epsilon_x \approx \epsilon_0$ , однако из-за модуляции энергетического спектра гранул (вследствие размерных эффектов и флуктуации состава) край поглощения всей системы гранул оказывается крайне пологим.

При фотовозбуждении носители оказываются запертыми (пространственно скоррелированными) внутри гранул, при этом вследствие малых ее размеров

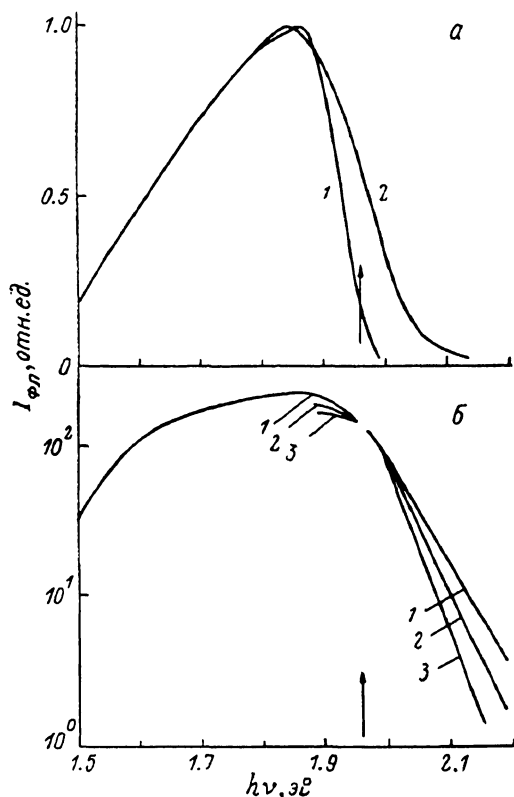


Рис. 6. Спектры ФЛ пленок  $a\text{-C} : \text{H}$  при  $h\nu_{\text{ex}} = 1.96$  эВ и различных температурах.

$T, \text{K}$ : а) 1 — 77, 2 — 300; б) 1 — 300, 2 — 340, 3 — 370.

волновые функции электронов и дырок значительно перекрыты, отсюда — быстрая экситоноподобная кинетика затухания ФЛ, независимость квантовой эффективности от  $h\nu_{\text{ex}}$ , температурная стабильность ФЛ, а также отсутствие заметной фото- и темновой проводимостей в полях вплоть до  $10^6$  В/см.

При уменьшении  $h\nu_{\text{ex}}$  все меньшая часть гранул поглощает свет и спектр ФЛ сужается (обрезаясь с высокоэнергетической стороны) до значения 0.3 эВ, что типично для гомогенного  $a\text{-Si} : \text{H}$ .

Допущение о наличии наногранул, определяющих край поглощения и ФЛ в пленках  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ , обогащенных углеродом, находит подтверждение в литературе. Так, например, в [10] по данным отражения сделан вывод о сложной многофазной структуре таких пленок, состоящих из аморфных тетраэдрической ( $sp^3$ ) и графитовой ( $sp^2$ ) фаз, полимерной фазы, а также содержащих пустоты. Авторы [11], анализируя данные по дифракции рентгеновских лучей на пленках  $a\text{-C} : \text{H}$ , приходят к выводу о наличии графитоподобных островков и полимерных гидрокарбонных доменов в сетке доминирующих  $sp^3$ -связей. Теоретические расчеты [12] также подтверждают энергетическую выгодность кластеризации графитовой  $sp^2$ -фазы в виде островков диаметром 15—20 Å. Подчеркивается, что при отсутствии кластеризации (при гомогенности смеси  $sp^3$ - и  $sp^2$ -фаз) пленки  $a\text{-C} : \text{H}$  (и, очевидно,  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$  при  $x > 0.4$ ) представляли бы собой полуметалл. Именно кластеризация графитовой фазы приводит к возникновению

наблюдаемой в экспериментах щели в зоне состояний, образованной  $\pi$ -гибридизацией. При этом от размера кластеров зависит величина щели.

Исходя из сказанного, очевидно, следует сделать вывод о том, что графитовые нанокластеры, определяющие энергетику краев зон, и логически введенные нами светоизлучающие гранулы — суть одно и то же.

По мере уменьшения содержания углерода в пленках уменьшается, во-первых, доля его  $sp^2$ -фазы, а во-вторых, щель, образованная  $sp^3$ -гибридизацией, сужается до значения щели, образованной  $\pi$ -гибридизацией в  $sp^2$ -кластерах. В результате эффективность графитовых гранул как ловушек для фотоносителей уменьшается и у электронов и дырок появляется возможность разбежаться по зонным состояниям и состояниям хвостов. При  $x < 0.4$  доли графитовой и полимерной фаз становятся пренебрежимо малыми [10] и система в целом оказывается однородной и подобной  $a\text{-Si} : \text{H}$ . Вся эта эволюция наглядно прослеживается по серии кривых затухания ФЛ (рис. 4), а также по рис. 2,  $\delta$ , который демонстрирует, как по мере движения в область гомогенности значение  $\epsilon_x$  уменьшается до величины  $\epsilon_0$ .

Очевидно, что концентрационная граница, разделяющая систему  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ : H по признаку гомогенности, а также степень негомогенности должны существенно зависеть не только от применяемой технологии выращивания пленок, но и от выбора режима, и особенно смеси используемых газовых смесей. Мы подчеркиваем, что приведенные в работе данные в количественном отношении нужно привязывать к использованной технологии, хотя с качественной стороны выводы носят более общий характер. Именно технологическими аспектами, по-видимому, объясняется значительный разброс значений оптической ширины запрещенной зоны и параметров ФЛ пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ : H (особенно при  $x > 0.4$ ) в различных работах [5-7, 13-15]. В [1, 2] наблюдалась также инжекционная электролюминесценция в  $p-i-n$ -структуре на основе  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$ : H при  $x > 0.5$ , что говорит о достаточной высокой степени однородности  $i$ -слоя. Эти пленки, однако, были получены отличной от нашей технологией CVD из смеси газов  $\text{C}_2\text{H}_2\text{—SiH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{—SiH}_4$ .

Авторы выражают благодарность Б. И. Шкловскому и С. Д. Барановскому за ряд полезных советов при обсуждении результатов работы, а также М. Абдулвагабову за предоставление образцов пленок  $a\text{-C} : \text{H}$  с  $E_m = 2.9$  эВ.

#### Список литературы

- [1] Tawada Y., Kondo M., Okamoto H., Hamakawa Y. // Proc. 15 IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Orlando, Florida, 1981. P. 245—246.
- [2] Hamakawa Y., Kruangam D., Deguchi M., Hattori Y., Toyama T., Okamoto H. // Appl. Surf. Sci. 1988. V. 33-34. P. 1142—1150.
- [3] Bullo J., Schmidt M. P. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 143. N 2. P. 345—418.
- [4] Street R. A. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 5. P. 593—676.
- [5] Siebert W., Carius R., Fuhs W., Jahn K. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 140. N 1. P. 311—321.
- [6] Sussman R. S., Lander E. H. // J. de Phys. 1981. V. 42. P. C4-1029—C4-1032.
- [7] Sussman R. S., Ogden R. // Phil. Mag. 1981. V. B44. N 1. P. 137—146.
- [8] Masumoto Y., Kunitomo H., Shionoga Sh., Munekata H., Kukimoto H. // Sol. St. Commun. 1984. V. 51. N 1. P. 209—212.
- [9] Васильев В. А., Волков А. С., Мусабеков Е., Теруков Е. И. // Письма ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 18. С. 1675—1680.
- [10] Mui K., Basa D. K., Cordeman R., Smith F. W. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 999—1003.
- [11] McKenzie D. R., Botten L. C., McPhedran R. C. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 2. P. 280—283.
- [12] O'Reilly E. P. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 1095—1102.
- [13] Nonomura S., Hattori S., Nitta S. // Sol. St. Commun. 1987. V. 64. N 10. P. 1261—1264.
- [14] Vassilyev V. A., Volkov A. S., Musabekov E., Terukov E. I., Chernyshov S. V., Shernyakov Yu. M. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 113.
- [15] Fang R., Song Y., Yang M., Jiang W., Yan K. // J. Luminesc. 1988. V. 40-41. P. 905—906.