

Пленки аморфного гидрированного кремния с повышенной фоточувствительностью

© О.А. Голикова, М.М. Казанин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 10 апреля 1998 г. Принята к печати 15 апреля 1998 г.)

Исследованы пленки $a\text{-Si:H}$ с фоточувствительностью до 10^6 , повышенной по сравнению с фоточувствительностью "стандартного" $a\text{-Si:H}$ на 2 порядка. Пленки имели энергию активации темновой проводимости (σ_d) $\Delta E = 0.85 \div 1.1$ эВ. Фотопроводимость σ_{ph} измерялась при скорости генерации фотоносителей $10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, энергии квантов $\varepsilon = 2$ эВ. Установлен ряд особенностей поведения σ_{ph} и σ_d в зависимости от ΔE , а также особенности спектральной характеристики и кинетики спада σ_{ph} при длительной засветке. Сделано заключение о перспективности использования исследованного материала в фотовольтаических приборах.

1. Введение

Известно, что собственный аморфный кремний ($a\text{-Si:H}$) характеризуется величиной энергии активации темновой проводимости (σ_d) $\Delta E = (\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85$ эВ (ε_c — край зоны проводимости, ε_F — уровень Ферми), а величина фоточувствительности при комнатной температуре (σ_{ph}/σ_d) для него составляет примерно 10^4 (σ_{ph} — фотопроводимость, определяется при скорости генерации носителей заряда $G = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и энергии квантов падающего света $\hbar\omega = 2$ эВ [1]). Однако в последнее время сообщалось о получении собственного $a\text{-Si:H}$ со значением $\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^6$ [2–5]. Авторы [2–4] относили повышенное значение σ_{ph}/σ_d за счет присутствия в аморфной матрице доменов с упорядоченной структурой и размерами порядка 1 нм. В работах [2–4] пленки $a\text{-Si:H}$ осаждали методом радиочастотного тлеющего разряда (rf PECVD) из SiH_4 , сильно разбавленного водородом. В противоположность этому, авторы [5], применившие осаждение из SiH_2Cl_2 методом удаленной водородной плазмы, находящейся в режиме ЭПР [6], относили наблюдаемые ими высокие значения σ_{ph}/σ_d за счет образования пор в количестве порядка 2–4 объемных %. По их мнению, наличие пор приводит к снижению локальных напряжений в структурной сетке Si и в свою очередь к снижению плотности дефектов (оборванных Si–Si-связей).

Авторы настоящей работы в отличие от [2–5] исследовали аморфный гидрированный кремний с высокой фоточувствительностью, осажженный методом радиочастотного тлеющего разряда из 100% SiH_4 при варьировании положения уровня Ферми: $\Delta E = 0.85 \div 1.10$ эВ. Цель работы — получение информации об электронных свойствах материала, которые, на наш взгляд, были бы полезны для понимания причин повышения его фоточувствительности.

2. Результаты эксперимента.

На рис. 1,2 представлены зависимости σ_d и σ_{ph} ($T = 300$ К) от ΔE для "стандартного" $a\text{-Si:H}$, величина фоточувствительности которого (σ_{ph}/σ_d) при $\Delta E = 0.85 \div 1.1$ эВ близка к 10^4 , и для $a\text{-Si:H}$ с высокой фоточувствительностью — по данным настоящей работы и [2–4]. Здесь же приведены данные для образца $a\text{-Si:H}$, полученного в работе [7] методом разложения Si:H_4 на горячей нити (задачей работы [7] было получение и исследование образцов нанокристаллического кремния, для чего использовали силан-водородные смеси). Что касается работы [5], то ее авторы приводят только величину σ_{ph}/σ_d , не приводя как σ_{ph} и σ_d в отдельности, так и ΔE .

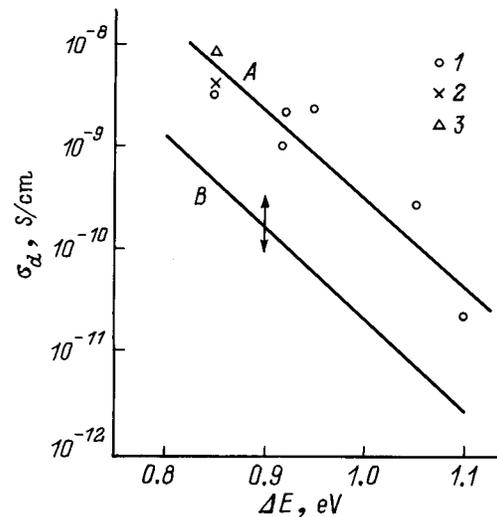


Рис. 1. Зависимости темновой проводимости σ_d при $T = 300$ К от ее энергии активации ΔE : A — кривая для "стандартного" $a\text{-Si:H}$, B — для $a\text{-Si:H}$ с повышенной фоточувствительностью. Экспериментальные точки соответствуют данным: 1 — настоящей работы, 2 — [2–4], 3 — [7].

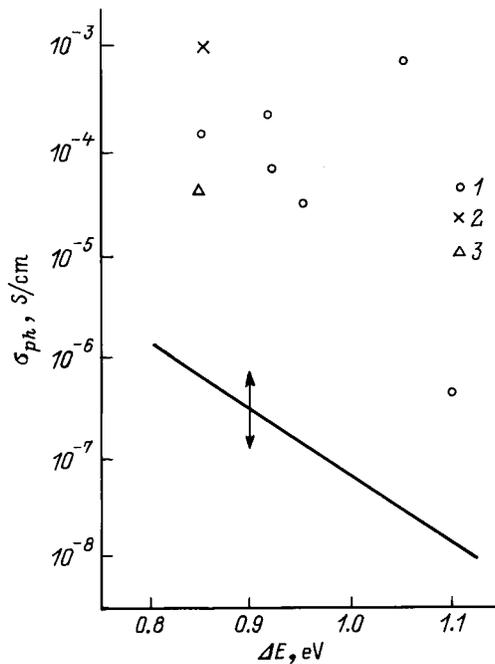


Рис. 2. Зависимости фотопроводимости σ_{ph} при $T = 300$ К ($G = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $\varepsilon = 2$ эВ) от энергии активации темновой проводимости ΔE . Сплошная прямая — для "стандартного" a -Si:H, экспериментальные точки — для a -Si:H с повышенной фоточувствительностью (σ_{ph}/σ_d) по данным: 1 — настоящей работы, 2 — [2–4], 3 — [7].

Из рис. 1 следует, что точки, соответствующие образцам a -Si:H с высокой фоточувствительностью, полученным различными методами, ложатся на общую кривую a -Si:H. Как известно, $\sigma_d = e\mu N \exp(\gamma/k) \exp(-\Delta E/kT)$, где μ — подвижность электронов в зоне проводимости, N — число состояний в этой зоне в интервале энергий порядка kT , γ — температурный коэффициент зазора $\varepsilon_c - \varepsilon_F$. Полагая, что N и γ постоянны, на основании результатов рис. 1 заключаем, что подвижность μ в a -Si:H с высокой фоточувствительностью не зависит от ΔE и примерно на порядок выше, чем в стандартном a -Si:H.

Рассмотрим теперь данные о фотопроводимости (рис. 2). Как известно, σ_{ph} для стандартного a -Si:H монотонно падает с ростом ΔE , причем в области $\Delta E = 0.85 \div 1.10$ эВ плотность дефектов N_D возрастает, и зависимость σ_{ph} от N_D можно представить как $\sigma_{ph} \sim 1/N_D$ [1]. Для a -Si:H с высокой фоточувствительностью, напротив, не удается определить зависимость σ_{ph} от ΔE вследствие большого разброса данных о величине σ_{ph} . Поскольку $\sigma_{ph} \sim \mu\tau$ (τ — время жизни электронов), а $\mu \cong \text{const}$, очевидно, что разброс σ_{ph} (ΔE) обусловлен разбросом величин τ , которые тем не менее гораздо выше, чем величины τ в стандартном a -Si:H. Таким образом, при прочих равных условиях $\sigma_{ph}/\sigma_d \sim \tau$, и, следовательно, когда величина τ возрастает примерно в 10^2 раз, можно ожидать соответствующего снижения плотности дефектов N_D . Это приводит к предположению о существовании дополнительных центров

рекомбинации, плотность которых непосредственно не связана с положением уровня Ферми.

Исследования плотности дефектов в пленках с повышенной фоточувствительностью методом постоянного фототока показали, что при $\Delta E = \text{const}$ величина N_D снижается менее чем на порядок по сравнению с плотностью дефектов в стандартном a -Si:H. Из приведенных на рис. 3 спектров поглощения установлено, что для пленки, имеющей наибольшую величину σ_{ph}/σ_d из полученных нами пленок ($3 \cdot 10^6$), для которой $\Delta E = 1.05$ эВ, плотность дефектов составляет величину $N_D = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, в то время как для стандартных пленок a -Si:H (при том же положении ε_F) $N_D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Следует отметить, что и в работах [2–4] наблюдали снижение величины N_D в пленке с высокой фоточувствительностью по сравнению с величиной N_D в стандартном a -Si:H, но также в пределах одного порядка. Что касается работы [5], то ее авторы определили для своих пленок величину плотности дефектов $N_D = (2-5) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, близкую к минимальной N_D , достигаемой в стандартном a -Si:H [1]. Таким образом, о радикальном снижении величины N_D в пленках с высокой фоточувствительностью говорить не приходится.

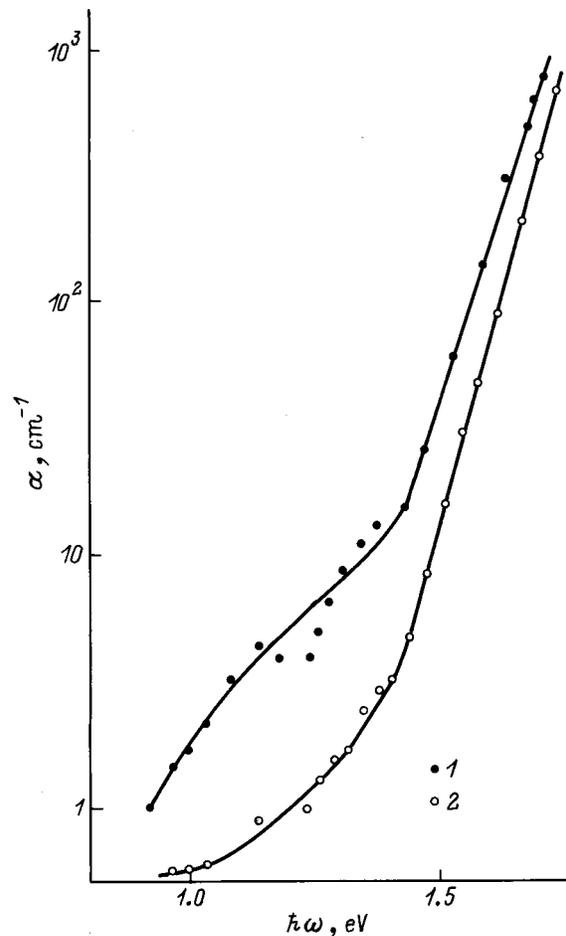


Рис. 3. Спектры поглощения для пленки стандартного a -Si:H (1) и для пленки с повышенной чувствительностью при $\Delta E = 1.05$ эВ (2)

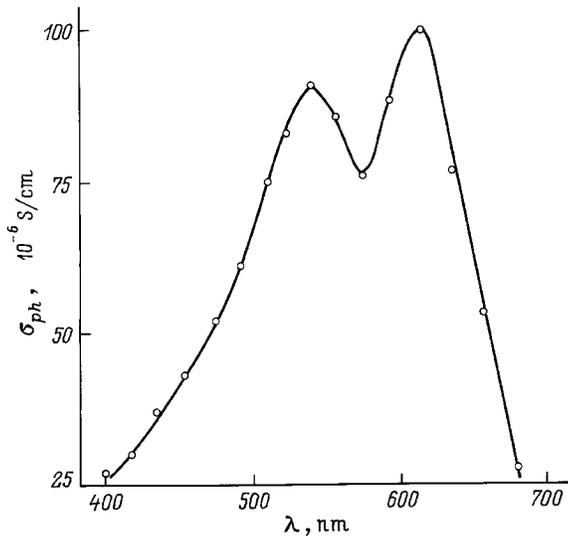


Рис. 4. Спектральная характеристика фотопроводимости пленки $a\text{-Si:H}$ с повышенной фоточувствительностью $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$.

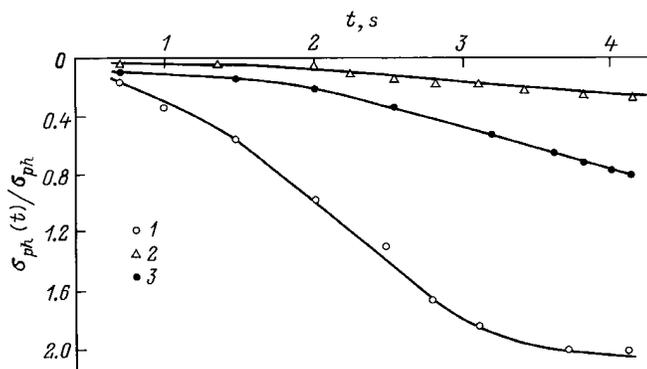


Рис. 5. Относительное изменение фотопроводимости $\sigma_{\text{ph}}(t)/\sigma_{\text{ph}}$ в зависимости от времени освещения светом (t) при $W = 100 \text{ мВт/см}^2$, $\lambda < 0.9 \text{ мкм}$, для пленок: 1 — с повышенной фоточувствительностью; 2, 3 — стандартных. Содержание водорода, ат%: 1 — 8, 2 — 4, 3 — 8.

Результаты исследований люкс-амперной характеристики фотопроводимости для наших пленок с высокой фоточувствительностью $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ показали, что люкс-амперная характеристика на длине волны падающего света, равной 630 нм, имеет степенной вид с показателем, близким к 1, что присуще стандартному $a\text{-Si:H}$ с низкой плотностью дефектов. В то же время спектральная характеристика имеет особенность: наряду с максимумом при 620 нм имеется дополнительный максимум при 540 нм (рис. 4).

На рис. 5 представлены зависимости относительно изменения σ_{ph} пленок от времени воздействия на них светом, имеющим мощность $W = 100 \text{ мВт/см}^2$, $\lambda < 0.9 \text{ мкм}$, при комнатной температуре в течение 5 ч. Были исследованы 3 пленки с близкими величинами ΔE (0.89 ÷ 0.92 эВ). Первая из них, осажденная при температуре $T_s = 380^\circ \text{C}$, имела высокую фоточувстви-

тельность и содержала 8 ат% водорода.¹ Две другие пленки стандартного $a\text{-Si:H}$, осажденные при $T_s = 380$ и 300°C , содержали 4 и 8 ат% водорода [8]. Видно, что кинетика спада σ_{ph} для стандартного $a\text{-Si:H}$ ускоряется с ростом содержания водорода. В то же время σ_{ph} пленки с повышенной фоточувствительностью падает значительно быстрее, по сравнению с σ_{ph} стандартного $a\text{-Si:H}$ с тем же содержанием водорода. Однако после засветки величина σ_{ph} для этой пленки примерно на порядок выше, чем фотопроводимость стандартной пленки. Отметим, что подобные факты, касающиеся повышенного содержания водорода и более быстрой кинетики спада σ_{ph} при воздействии интенсивным светом, были также установлены в работах [2–4] при исследовании пленок с высокой фоточувствительностью.

3. Обсуждение результатов

Перечислим кратко основные свойства пленок с повышенной фоточувствительностью $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$, отличные от свойств стандартных пленок $a\text{-Si:H}$ (для тех и других $\Delta E = 0.85 \div 1.1 \text{ эВ}$):

- на порядок более высокая подвижность электронов, не зависящая от ΔE ;

- повышенное (максимально на 2 порядка) время жизни электронов, в то время как плотность дефектов, определяемая методом постоянного фототока, возрастает менее чем на порядок;

- большой разброс величин τ при изменении ΔE ;

- избыточное содержание водорода по сравнению с содержанием водорода в стандартном $a\text{-Si:H}$ при той же температуре осаждения пленок;

- ускоренная кинетика спада σ_{ph} под воздействием длительной засветки по сравнению с наблюдаемой для стандартного $a\text{-Si:H}$ при том же содержании водорода;

- два максимума на спектральной характеристике: один из них такой же, как и для стандартного $a\text{-Si:H}$, второй наблюдается при более высокой энергии (2.3 эВ), которая по величине близка к значению ширины запрещенной зоны E_g для нанокристаллического кремния [9].

Совокупность этих свойств указывает на то, что исследуемые нами пленки по структуре подобны пленкам, описанным в работах [2–4]: в матрице $a\text{-Si:H}$ содержатся включения кристаллического кремния малых размеров (порядка единиц нм) с границами, в различной степени пассивированными избыточным (при данной температуре осаждения) водородом. Поскольку характерная полоса в рамановских спектрах (при $\sim 520 \text{ см}^{-1}$) для данных пленок не наблюдается, можно заключить, что размеры кристаллических включений не превышают 7 нм [10]. Если в процессы переноса носителей заряда вносят вклад обе фазы, то время жизни электронов τ оказывается значительно более чувствительным, чем подвижность μ , как к существованию нанокристаллических включений, так и к степени пассивации их границ водородом. По-

¹ Содержание водорода в пленке определялось В.Х. Кудояровой методом инфракрасной спектроскопии.

видимому, водород на границах включений образует более слабые связи с Si, чем водород в аморфной фазе: об этом говорит ускоренная кинетика σ_{ph} под воздействием длительной засветки.

4. Заключение

Пленки гидрированного кремния с фоточувствительностью порядка 10^6 , полученные с помощью различных технологий в различных лабораториях, представляют собой новые интересные объекты исследований. С научной точки зрения, необходимы, в первую очередь, дальнейшие исследования их структурных особенностей и далее — создание моделей электронного переноса и фотопроводимости: приведенное в разд. 3 рассмотрение, очевидно, имеет лишь феноменологический характер. Отметим, что модель электронного переноса в пленках, содержащих аморфную и кристаллическую фазы, в настоящее время отсутствует [11]. С прикладной точки зрения, пленки с фоточувствительностью σ_{ph}/σ_d несомненно представляют интерес для создания фотовольтаических приборов [2–4]. Действительно, несмотря на более высокую "скорость деградации" σ_{ph} , ее величина после засветки превышает σ_{ph} для стандартного a-Si:H.

Авторы благодарят Dr. Pere Roca i Cabarrocas (Ecole Polytechnique, France) за любезное предоставление препринтов.

Работа была поддержана грантом INTAS, N 931916.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова. ФТП, **31**, 2811 (1997).
- [2] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, P. St'ahel, C. Longeard, J.P. Kleider, R. Meaudre, M. Meaudre. *Proc. 14th Europ. Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, July 1997) P5A, p. 20.
- [3] P. St'ahel, S. Hamma, P. Sladek, P. Roca i Cabarrocas. *Abstracts of ICAMS 17* (Budapest, Aug. 1997) Th-B214.
- [4] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, S.N. Sharma, G. Viera, E. Bertran, J. Costa. *Abstracts of ICAMS 17* (Budapest, Aug. 1997) Th-B3/5.
- [5] M. Azuma, T. Yokoi, I. Shimizu. *Abstracts of ICAS 16* (Kobe, Sept. 1995) Mo-BO3-2.
- [6] V.L. Dalal, M. Leonard, G. Baldwin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166**, 71 (1993).
- [7] V. Btoqueira, V. Chu, J.P. Conde. *MRS Symp. Proc.*, **377**, 57 (1995).
- [8] О.А. Голикова, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, Е.И. Теруков. ФТП, **30**, 405 (1996).
- [9] A.A. Andreev, B.Y. Averbouch, P. Mavlyanov, S.B. Aldabergenova, M. Albrecht, D. Stenkamp, G. Frank, H.P. Stenk. *Abstracts of ICAMS 17* (Budapest, Aug. 1997) Fr-A215.
- [10] T. Okada, T. Twaki, K. Yamamoto, H. Kasahara, K. Abe. *Sol. St. Commun.*, **49**, 809 (1984).
- [11] D. Ruff, H. Mell, L. Tolf, G. Huhn, I. Silber, W. Fuhs. *Abstracts of ICAMS 17* (Budapest, Aug. 1997) Th-P9/21.

Редактор Т.А. Полянская

a-Si:H films with a high photosensitivity

O.A. Golikova, M.M. Kazanin

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The a-Si:H films having the σ_{ph}/σ_d at $T = 300$ K as high as $3 \cdot 10^6$, i.e. by the two order of value higher than that of the standard a-Si:H, have been investigated (σ_{ph} was measured at $G = 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\varepsilon = 2 \text{ eV}$). The specific features in the σ_{ph} and σ_d depending on the ΔE , where $\Delta E = 0.85 - 1.10 \text{ eV}$, is in the σ_{ph} spectral characteristics and also in the σ_{ph} decay under a prolonged illumination have been found. The material is regarded to be promising for application in the PV devices.