

Особенности электронных свойств и структуры пленок $a\text{-Si:H}$ с повышенной фоточувствительностью

© О.А. Голикова, М.М. Казанин

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

(Получена 11 августа 1998 г. Принята к печати 16 сентября 1998 г.)

Исследованы температурные зависимости фотопроводимости, параметр Урбаха, оптические модуляционные спектры и рамановские спектры с целью выяснения причины повышения фоточувствительности пленок $a\text{-Si:H}$. Показано, что эти пленки сочетают низкую плотность дефектов с существованием глубоких дырочных ловушек. Эти факторы приводят к возрастанию величины σ_{ph} при $T = 300\text{ К}$ по сравнению с σ_{ph} "стандартного" $a\text{-Si:H}$ при $\Delta E = \text{const}$.

Введение

В нашей предыдущей работе [1] приводятся результаты исследований пленок $a\text{-Si:H}$ с повышенной, максимально в 100 раз, фоточувствительностью ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$) при комнатной температуре. Энергия активации темновой проводимости (σ_d) $\Delta E = 0.85\text{--}1.1\text{ эВ}$ варьировалась при изменениях условий осаждения пленок методом радиочастотного тлеющего разряда из 100% SiH_4 при температуре $T_s = 300^\circ\text{C}$. Фотопроводимость (σ_{ph}) измеряли при освещении пленок светом $h\nu = 2\text{ эВ}$ и при величине его потока $\Phi = 10^{15}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, что соответствует скорости генерации фотоносителей $G = 10^{19}\text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Величина σ_{ph} достигала значений 10^3 Cu/см , хотя радикального (на порядки) снижения плотности дефектов, определенной методом постоянного фототока (СРМ), обнаружено не было. Отмечался и ряд других "аномальных" свойств исследованных в [1] пленок, во многом сходных со свойствами пленок, описанных в [2], но имеющихся данных было не достаточно для понимания причин повышения фоточувствительности. В связи с этим в настоящей работе была получена некоторая дополнительная информация о пленках $a\text{-Si:H}$ с повышенной $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ методами исследований температурных зависимостей фотопроводимости, параметра Урбаха (СРМ), оптических модуляционных спектров (ОМС), рамановских спектров. Цель работы — определение особенностей электронных свойств и структуры указанных пленок по сравнению с пленками "стандартного" $a\text{-Si:H}$.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости фотопроводимости. Кривые 1 и 2 относятся, соответственно, к пленке, исследуемой в настоящей работе, и к пленке стандартного $a\text{-Si:H}$. Энергия активации σ_d обеих пленок составляла 1.05 эВ. Видно, что по форме кривые сильно отличаются друг от друга: в первом случае наблюдается резкое температурное гашение фотопроводимости (ТГФ), начиная с $T \cong 290\text{--}300\text{ К}$. При более низких температурах σ_{ph} экспоненциально

возрастала с энергией 0.02–0.03 эВ. Для "стандартной" пленки $a\text{-Si:H}$ близкие по величине энергии активации σ_{ph} наблюдались во всем исследованном интервале температур, т. е. область ТГФ отсутствует (рис. 1).

Рассмотрим теперь температурную зависимость σ_{ph} пленки "собственного" ($\Delta E = 0.85\text{ эВ}$) $a\text{-Si:H}$ по данным работы [2] при условии, что поток падающего света $\Phi = 10^{15}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. В [2] измерения проводились при $\Phi = 10^{14}\text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, пересчет данных [2] производился нами с учетом линейности люксамперной характеристики (ЛАХ) [1] (рис. 1, кривая 3). На рис. 1 приведена для сравнения σ_{ph} собственной "стандартной" пленки $a\text{-Si:H}$ (кривая 4). Видно, что кривые 3 и 4 значительно отличаются друг от друга: ТГФ стандартной пленки, как это было установлено и в других работах (см., например, [3]), происходит при значительно более низких температурах, и изменение в этой области гораздо более слабое.

Как показали результаты исследований σ_{ph} и других наших пленок с повышенными $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$, "высокотемпературные" области ТГФ действительно являются характерным свойством таких пленок, причем максимальные σ_{ph} наблюдаются при температурах, близких к комнатной.

Существуют различные модели ТГФ в полупроводниках, из которых наиболее известна модель Роуза [4]. Эта модель предполагает смену канала рекомбинации при низких температурах. Если при высоких температурах рекомбинация происходит через центры, находящиеся примерно в середине E_g , для которых $S_n = S_p$ (сечения захвата электронов и дырок), то при низких температурах рекомбинация идет через центры, расположенные вблизи края валентной зоны, для которых $S_n \ll S_p$. Вследствие этого σ_{ph} с понижением температуры возрастает. Однако из модели Роуза следует суперлинейность ЛАХ, что в нашем случае не наблюдается [1]. Напротив, пленки с повышенной $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ обнаруживают ЛАХ с показателем степени, близким к единице, что присуще "стандартному" $a\text{-Si:H}$ с низкой плотностью дефектов (ЛАХ измеряли при изменении величины интенсивности потока света ($\lambda = 630\text{ нм}$) в пределах 3 порядков при $T = 300\text{ К}$). Поэтому в дальнейшем мы будем исходить из модели ТГФ, предложенной для $a\text{-Si:H}$ в [3].

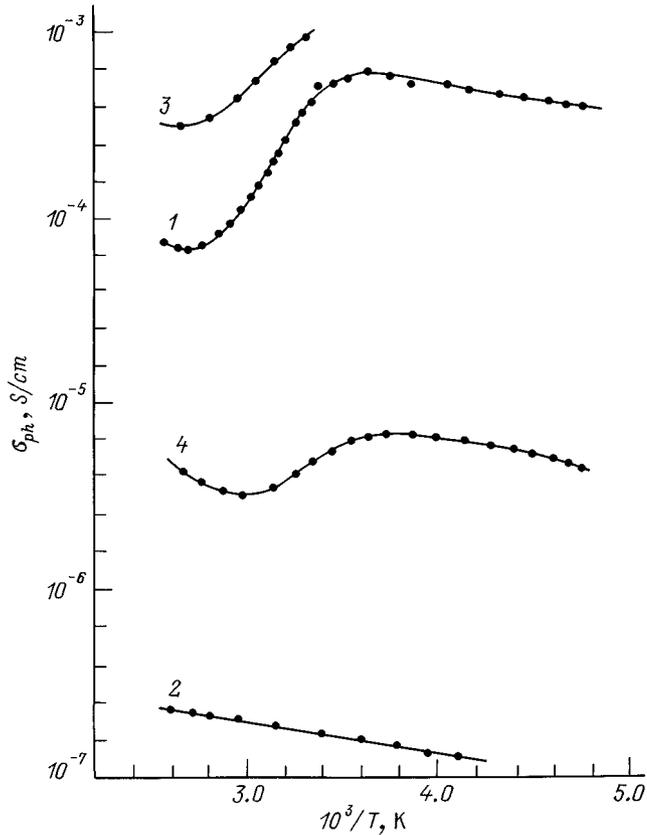


Рис. 1. Температурные зависимости фотопроводимости. 1 — *a*-Si:H с повышенной σ_{ph}/σ_d , 2 — стандартный *a*-Si:H (в обоих случаях $\Delta E = 1.05$ эВ), 3 — *a*-Si:H с повышенной σ_{ph}/σ_d [2], 4 — стандартный *a*-Si:H (в обоих случаях $\Delta E = 0.85$ эВ).

Согласно [3], при высоких температурах рекомбинация происходит из делокализованных состояний через состояния оборванных связей — *D*-центры. Электроны быстро захватываются на нейтральные D^0 -центры, переводя их в заряженные D^- -центры. Скорость рекомбинации определяется захватом дырок на D^- -центры, вследствие чего они снова переходят в D^0 -центры, захватывающие новые электроны и т. д. Однако при понижении температуры все большая часть дырок захватывается на глубокие состояния хвоста валентной зоны. Поток дырок к D^- -центрам уменьшается и, соответственно, число D^0 -центров, захватывающих электроны, уменьшается. Поэтому σ_{ph} возрастает с понижением температуры (падает с ее повышением, т. е. имеет место ТГФ). Наконец, при дальнейшем понижении температуры осуществляется туннельная рекомбинация фотоносителей, захваченных на состояния хвостов зон. Тогда σ_{ph} определяется термической генерацией электронов в зону проводимости из состояний ее хвоста и падает с понижением температуры (рис. 1).

Таким образом, существование ловушек, эффективно захватывающих дырки, приводит к возрастанию величины σ_{ph} , причем температура, при которой происходит это возрастание, увеличивается с увеличением глубины рас-

положения ловушек относительно края валентной зоны. Представлялось интересным выяснить происхождение этих ловушек в исследуемых нами пленках, в которых, по-видимому, находятся домены с размерами порядка 1 нм, как в пленках, описанных в [2]. Говоря о наноразмерных доменах, авторы [2] тем не менее оставляют открытым вопрос об их структуре. Другими словами, не ясно, являются ли эти домены нанокристаллами (*nc*) кремния.

На рис. 2 представлена зависимость параметра Урбаха (E_U) от ΔE . Видно, что при $\Delta E = \text{const}$ E_U исследуемых нами пленок существенно выше, чем E_U стандартных пленок *a*-Si:H. В то же время, как было показано в [1], для N_D наблюдается обратная картина. Таким образом, обычная для *a*-Si:H взаимосвязь между N_D и E_U [5] здесь отсутствует.

В связи с вышесказанным была получена информация о плотности дефектов в исследуемых пленках независимо — методом оптической модуляционной спектроскопии (OMS), как в работе [6]. На рис. 3 представлены спектры OMS для трех пленок: 1 (стандартный *a*-Si:H, $\Delta E = 0.8$ эВ), 2 и 3 (*a*-Si:H с повышенной σ_{ph}/σ_d , $\Delta E = 0.92$ и 1.1 эВ соответственно). Известно [5], что у стандартного *a*-Si:H при изменении ΔE в интервале 0.8–1.1 эВ величина N_D , определенная СРМ, возрастает примерно на порядок. Здесь же наблюдается тенденция уменьшения плотности дефектов при переходе от стандартного *a*-Si:H к *a*-Si:H с высокой фоточувствительностью, несмотря на увеличение ΔE . Информация о плотности дефектов, как и ранее [6], была получена при рассмотрении области спектра OMS вблизи 1 эВ.

Резкий рост $(-\Delta T/T)$, называемый термомодуляцией, дает возможность оценить E_g [6]. Ранее E_g определяли независимо методом Тауца для пленок 1, 2, 3 $E_g = 1.75, 1.88, 1.88$ эВ соответственно. Несмотря на разницу в величинах E_g пленок 1 и 2, 3, рост сигнала OMS наблюдается для них, начиная с $E = 1.6$ эВ. Это должно свидетельствовать об уширении хвоста валентной зоны для пленок с повышенной фоточувствительностью.

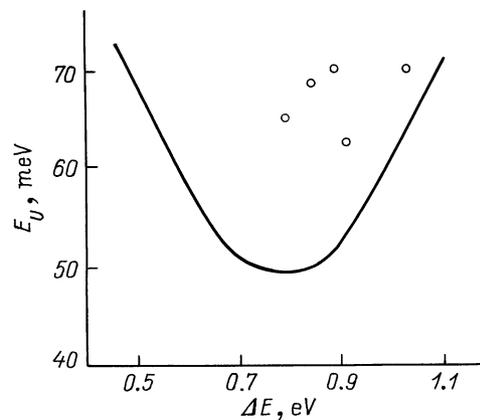


Рис. 2. Параметр Урбаха в зависимости от энергии активации темновой проводимости. Кривая — для стандартного *a*-Si:H [5], точки — для *a*-Si:H с повышенной σ_{ph}/σ_d .

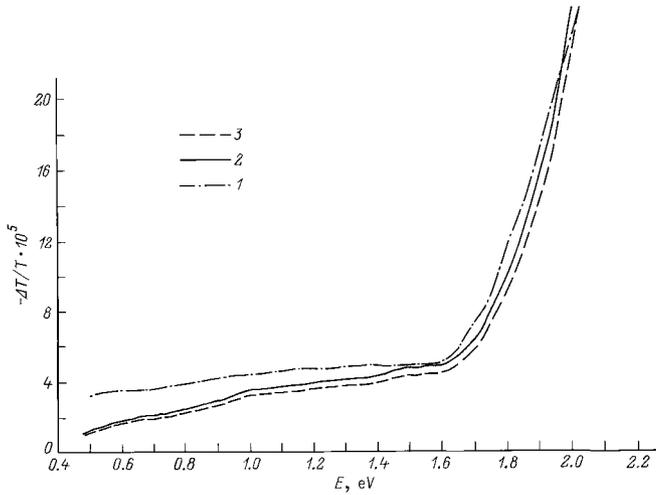


Рис. 3. OMS-спектры для пленок стандартного $a\text{-Si:H}$ (1) и $a\text{-Si:H}$ с повышенной $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ (2, 3). Величины ΔE приведены в тексте.

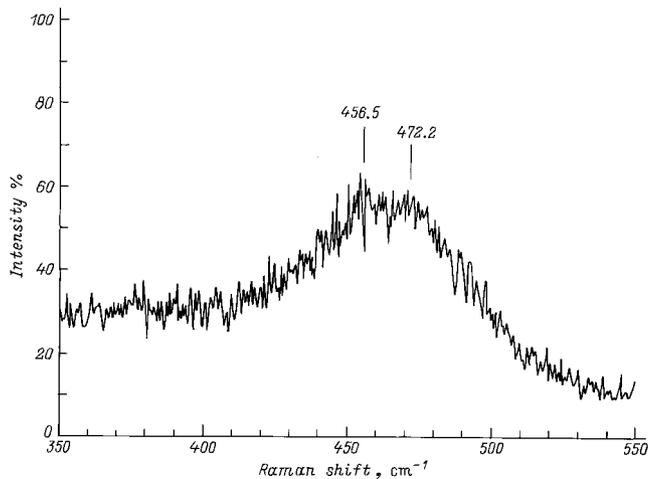


Рис. 4. Рамановский спектр для пленки $a\text{-Si:H}$ с максимальной $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$.

Очевидно, что данные, полученные методами СРМ и OMS, согласуются друг с другом. Таким образом, исследуемые нами пленки действительно отличаются более низкими величинами N_D и в то же время более глубокими дырочными ловушками, чем пленки стандартного $a\text{-Si:H}$ при $\Delta E = \text{const}$. Именно оба эти фактора ответственны за увеличение фотопроводимости. Мы полагаем, что включения малых (~ 1 нм) доменов (ns -доменов) приводят к снятию локальных напряжений в матрице $a\text{-Si:H}$. Это в свою очередь уменьшает число оборванных Si-Si-связей (D -центров), т.е. ближний порядок совершенствуется. Однако, с другой стороны, присутствие ns -доменов приводит к негомогенности структуры за его пределами и к уширению хвоста валентной зоны, показателем которого является рост параметра Урбаха.

Таким образом, структура матрицы $a\text{-Si:H}$ в исследуемых пленках отличается от структуры стандартного $a\text{-Si:H}$. На основании данных инфракрасной спектроскопии, некоторые отличия, касающиеся содержания водорода в пленках и связей кремний-водород, отмечались ранее в [1,2]. Здесь мы приводим рамановский спектр одной из наших пленок, имеющей максимальную величину фоточувствительности (рис. 4): можно было ожидать, что в данном случае структурные особенности Si-²подсистемы проявляются наиболее отчетливо.

Как видно из рис. 4, помимо стандартной TO -полосы, в спектре присутствует полоса при 456 см^{-1} , а полоса при 525 см^{-1} , характерная для кристаллической фазы, отсутствует. Последнее может означать, что размеры кристаллических включений слишком малы (≤ 7 нм) [7], либо, что ns -домены не являются нанокристаллами кремния. Тогда можно попытаться связать происхождение полосы при 456 см^{-1} с присутствием ns -включений в пленках. Отметим, что TO -полоса при частотах, близких к 456 см^{-1} , наблюдалась при исследованиях стандартных пленок $a\text{-Si:H}$ [5], имеющих $\Delta E = 1.05\text{--}1.10$ эВ и содержащих ~ 16 ат% водорода (двое больше, чем содержит собственный $a\text{-Si:H}$, осажденный при той же $T_s = 300^\circ\text{C}$). Однако эти пленки были однофазными: других TO -полос, кроме указанной выше, для них не было обнаружено; они отличались высокой плотностью дефектов, низкими σ_d и низкими σ_{ph} [1]. Тем не менее малые включения такой фазы в матрицу $a\text{-Si:H}$, возможно, положительно влияют на электронные свойства пленок.

Конечно, вопрос о природе включений, радикально увеличивающих фотопроводимость пленок $a\text{-Si:H}$ ни в коем случае нельзя считать решенным. В этой связи следует вспомнить, что в [8] получили такую же фоточувствительность в пленках $a\text{-Si:H}$, содержащих не ns -домены, а другие "включения" — поры (2–4 об%), причем содержание водорода в пленках достигало ~ 20 ат%. По-видимому, роль включений в повышении фоточувствительности действительно сводится к модификации структуры, модель которой, с учетом полученных нами данных, предложена в настоящей работе. На наш взгляд, она объясняет увеличение фотопроводимости при комнатной температуре по сравнению с фотопроводимостью стандартного $a\text{-Si:H}$. Что касается увеличения σ_d при $\Delta E = \text{const}$ [1], то оно, скорее всего, происходит потому, что в данном случае температурный коэффициент сдвига уровня Ферми нельзя считать равным нулю из-за несимметричности распределения плотности локализованных состояний относительно $E_g/2$. Действительно, несимметричность усиливается вследствие значительного уширения хвоста валентной зоны. Если σ_d увеличивается в 10 раз, то, поскольку $\sigma_d \sim \exp(-\gamma_F/k)$ [9], для γ_F получаем величину $-2.8 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, а для температурного коэффициента зазора $\varepsilon_c^* - \varepsilon_F$, равного $\gamma_c - \gamma_F$, получаем величину $5.2 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, если $\gamma_c = 2.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К [9].

Отметим, что определенная нами величина γ_F значительно ниже, чем определенная авторами [10]: $5.4 \cdot 10^{-4}$ эВ/К, однако они исследовали не a -Si:H с ns -доменами, а микрокристаллический кремний (μc -Si), для которого кристаллическая фаза фиксировалась рамановской спектроскопией, а величины $\sigma_{d(300K)}$ достигали 10^{-3} Си/см, т.е. были очень высокими по сравнению с σ_d исследуемых нами образцов ($\sigma_d = 10^{-8} - 10^{-10}$ Си/см). Поэтому представляется естественным, что плотность локализованных состояний в μc -Si претерпевает значительно большие изменения по сравнению со стандартным a -Si:H, чем плотность состояний в пленках с ns -доменами, и с этим связана разница в величинах температурного коэффициента уровня Ферми.

Заключение

Результаты, полученные в настоящей работе, с учетом предыдущих результатов [1,2,8] позволили объяснить повышение величины фоточувствительности при $T = 300$ К в исследованных пленках a -Si:H по сравнению со стандартными пленками. Необходимым условием этого является модификация матрицы a -Si:H с помощью наноразмерных ns -включений, которые, с одной стороны, уменьшая локальные напряжения, приводят к снижению плотности дефектов. С другой стороны, существование таких включений приводит к сильному уширению хвоста валентной зоны, т.е. созданию очень глубоких ловушек для дырок, что снижает скорость рекомбинации через D центры при высоких температурах.

Авторы благодарны Prof. Guy J. Adriaenssens (K.U. Leuven) за предоставление данных OMS-спектроскопии.

Работа поддержана грантом INTAS N 931916.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **32** (в печати) (1998).
- [2] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, P. St'ahel, C. Longeaud, J.P. Kleider, R. Meaudre, M. Meaudre. *Proc. EPSEC-14* (Barcelona, July 1997) P. 5A20.
- [3] Dersch, L. Schweitzer, J. Stuke. *Phys. Rev. B*, **28**, 4678 (1983).
- [4] А. Роуз. *Основы теории фотопроводимости* (М., Мир, 1966).
- [5] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [6] G.J. Adriaenssens, О.А. Голикова, W. Grevendonk. ФТП, **32**, 123 (1998).
- [7] T. Okada, T. Twaki, K. Yamamoto, H. Kashara, K. Abe. *Sol. St. Commun.*, **49**, 809 (1984).
- [8] M. Azuma, T. Yukoi, I. Shimizu. *Abstracts of ICAS-16* (Kobe, Sept. 1995) Mo-B03-2.
- [9] J. Stuke. *J. Non-Cryst. Sol.*, **97/98**, 1 (1987).
- [10] D. Ruff, H. Mell, L. Tolf, G. Huhn, I. Silber, W. Fuhs. *Abstracts ICAMS-17* (Budapest, Aug, 1997) ThP113/4.

Редактор В.В. Чалдышев

Specific features of electronic properties and structure of 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 temperature dependences of photoconductivity, Urbach parameter, optical modulation spectra and Raman spectra have been investigated to clarify the reason for a high photosensitivity of a -Si:H films. It was shown that they combine a low defect density and deep trap level for holes. These factors ensured an increase of σ_{ph} at $T = 300$ K in comparison with the "standard" a -Si:H at $\Delta E = \text{const}$.