

# 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  $\sigma_{\text{ph}}$  при  $T = 300\text{ К}$  по сравнению с  $\sigma_{\text{ph}}$  "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 ( $\sigma_d$ )  $\Delta E = 0.85\text{--}1.1\text{ эВ}$  варьировалась при изменениях условий осаждения пленок методом радиочастотного тлеющего разряда из 100%  $\text{SiH}_4$  при температуре  $T_s = 300^\circ\text{C}$ . Фотопроводимость ( $\sigma_{\text{ph}}$ ) 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  $\sigma_{\text{ph}}$  достигала значений  $10^3\text{ Cu/см}$ , 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

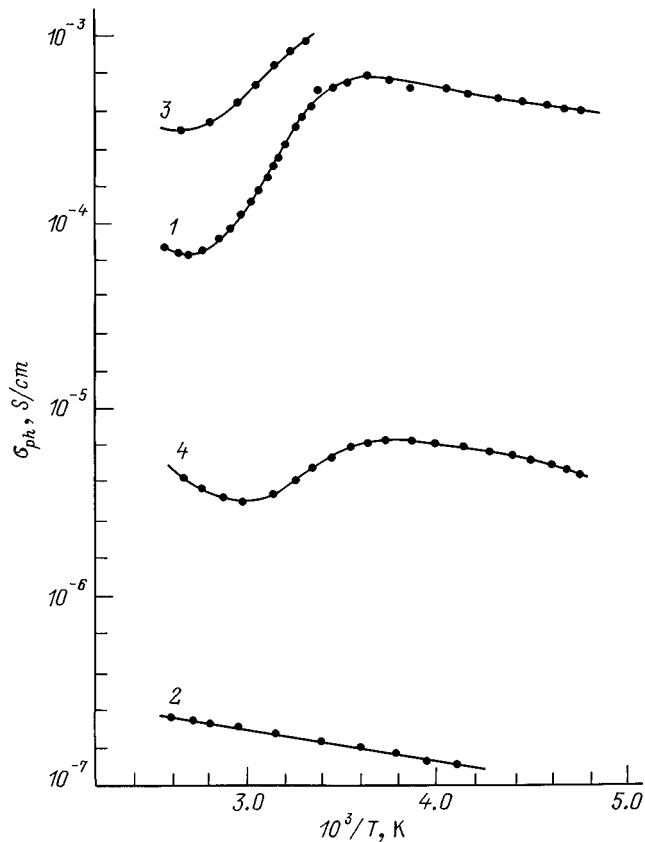
На рис. 1 представлены температурные зависимости фотопроводимости. Кривые 1 и 2 относятся, соответственно, к пленке, исследуемой в настоящей работе, и к пленке стандартного  $a\text{-Si:H}$ . Энергия активации  $\sigma_d$  обеих пленок составляла 1.05 эВ. Видно, что по форме кривые сильно отличаются 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  $\sigma_{\text{ph}}$  экспоненциально

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

Рассмотрим теперь температурную зависимость  $\sigma_{\text{ph}}$  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  $\sigma_{\text{ph}}$  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  $\sigma_{\text{ph}}$  и других наших пленок с повышенными  $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ , "высокотемпературные" области ТГФ действительно являются характерным свойством таких пленок, причем максимальные  $\sigma_{\text{ph}}$  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  $\sigma_{\text{ph}}$  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  $\sigma_{ph}/\sigma_d$ , 2 — стандартный *a*-Si:H (в обоих случаях  $\Delta E = 1.05$  эВ), 3 — *a*-Si:H с повышенной  $\sigma_{ph}/\sigma_d$  [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  $\sigma_{ph}$  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  $\sigma_{ph}$  определяется термической генерацией электронов в зону проводимости из состояний ее хвоста и падает с понижением температуры (рис. 1).

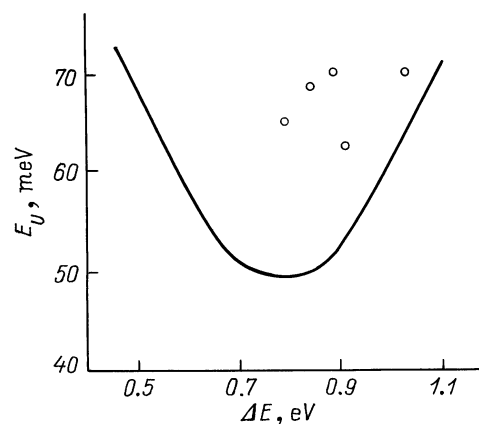
Таким образом, существование ловушек, эффективно захватывающих дырки, приводит к возрастанию величины  $\sigma_{ph}$ , причем температура, при которой происходит это возрастание, увеличивается с увеличением глубины рас-

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.

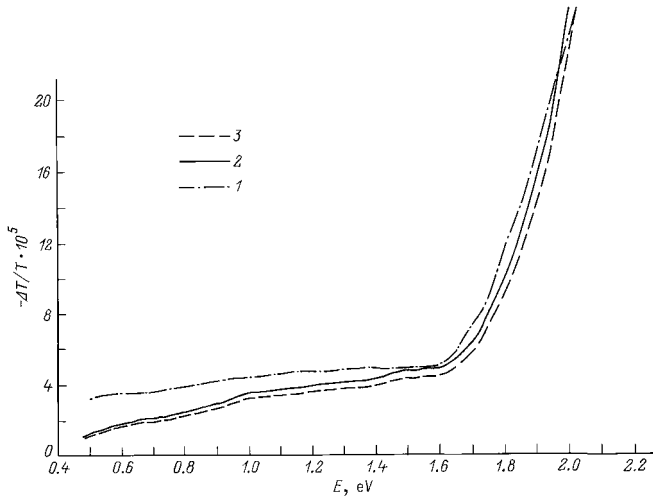
На рис. 2 представлена зависимость параметра Урбаха ( $E_U$ ) от  $\Delta E$ . Видно, что при  $\Delta E = \text{const}$   $E_U$  исследуемых нами пленок существенно выше, чем  $E_U$  стандартных пленок *a*-Si:H. В то же время, как было показано в [1], для  $N_D$  наблюдается обратная картина. Таким 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  $\sigma_{ph}/\sigma_d$ ,  $\Delta E = 0.92$  и  $1.1$  эВ соответственно). Известно [5], что у стандартного *a*-Si:H при изменении  $\Delta E$  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  $\Delta E$ . Информация о плотности дефектов, как и ранее [6], была получена при рассмотрении области спектра OMS вблизи 1 эВ.

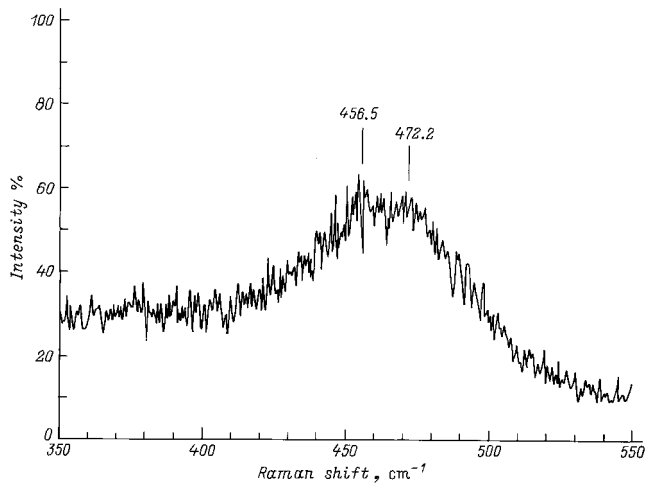
Резкий рост  $(-\Delta T/T)$ , называемый термомодуляцией, дает возможность оценить  $E_g$  [6]. Ранее  $E_g$  определяли независимо методом Тауца для пленок 1, 2, 3  $E_g = 1.75, 1.88, 1.88$  эВ соответственно. Несмотря на разницу в величинах  $E_g$  пленок 1 и 2, 3, рост сигнала OMS наблюдается для 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  $\sigma_{ph}/\sigma_d$ .



**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  $\Delta E$  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 ( $\sim 1$  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-<sup>2</sup>подсистемы проявляются наиболее отчетливо.

Как видно из рис. 4, помимо стандартной  $TO$ -полосы, в спектре присутствует полоса при  $456 \text{ см}^{-1}$ , а полоса при  $525 \text{ см}^{-1}$ , характерная для кристаллической фазы, отсутствует. Последнее может означать, что размеры кристаллических включений слишком малы ( $\leq 7$  нм) [7], либо, что  $ns$ -домены не являются нанокристаллами кремния. Тогда можно попытаться связать происхождение полосы при  $456 \text{ см}^{-1}$  с присутствием  $ns$ -включений в пленках. Отметим, что  $TO$ -полоса при частотах, близких к  $456 \text{ см}^{-1}$ , наблюдалась при исследованиях стандартных пленок  $a\text{-Si:H}$  [5], имеющих  $\Delta E = 1.05\text{--}1.10$  эВ и содержащих  $\sim 16$  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  $\sigma_d$  и низкими  $\sigma_{\text{ph}}$  [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  $\sim 20$  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  $\sigma_d$  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  $\sigma_d$  увеличивается в 10 раз, то, поскольку  $\sigma_d \sim \exp(-\gamma_F/k)$  [9], для  $\gamma_F$  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  $\gamma_F$  значительно ниже, чем определенная авторами [10]:  $5.4 \cdot 10^{-4}$  эВ/К, однако они исследовали не  $a\text{-Si:H}$  с  $ns$ -доменами, а микрокристаллический кремний ( $\mu c\text{-Si}$ ), для которого кристаллическая фаза фиксировалась рамановской спектроскопией, а величины  $\sigma_{d(300\text{K})}$  достигали  $10^{-3}$  Си/см, т.е. были очень высокими по сравнению с  $\sigma_d$  исследуемых нами образцов ( $\sigma_d = 10^{-8} - 10^{-10}$  Си/см). Поэтому представляется естественным, что плотность локализованных состояний в  $\mu c\text{-Si}$  претерпевает значительно большие изменения по сравнению со стандартным  $a\text{-Si:H}$ , 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  $a\text{-Si:H}$  по сравнению со стандартными пленками. Необходимым условием этого является модификация матрицы  $a\text{-Si:H}$  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 $a\text{-Si:H}$ 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  $a\text{-Si:H}$  films. It was shown that they combine a low defect density and deep trap level for holes. These factors ensured an increase of  $\sigma_{ph}$  at  $T = 300$  K in comparison with the "standard"  $a\text{-Si:H}$  at  $\Delta E = \text{const}$ .