

УДК 621.315.592

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a -Si:HА. М. Данишевский, В. Латинис, О. И. Коньков,
Е. И. Теруков, М. М. Мездрогина, М. С. Чусовитин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 23 июня 1992 г. Принята к печати 6 августа 1992 г.)

Исследованы свойства поверхности достаточно толстых (около 1 мкм) пленок a -Si:H. Показано, что пористая структура поверхности пленок приводит к появлению широкой полосы коротковолновой люминесценции и спаду коротковолновой фотопроводимости. В однородных (бесстолбчатых) пленках, имеющих ультрафиолетовую фотопроводимость, указанная полоса люминесценции отсутствует.

1. Аморфный гидрогенизированный кремний, как известно, находит широкое применение в различных фотоэлектрических устройствах (солнечных батареях, фотоприемниках видимого и УФ-диапазонов). Их спектральные характеристики, особенно при $h\nu > 2.5$ эВ, в значительной степени определяются состоянием поверхности пленок в связи с поверхностной рекомбинацией. Следует сказать, что в слоях a -Si:H толщиной до 0.1 мкм скорость ее, как правило, не слишком велика. На тонких пленках может быть получена достаточно высокая фоточувствительность в УФ диапазоне спектра.

В проведенных нами исследованиях спектральной зависимости планарной фотопроводимости собственных пленок, а также фоточувствительности достаточно толстых $p-i-n$ -структур было выявлено, что, как правило, коротковолновый край этих характеристик имел место при длинах волн 0.4—0.45 мкм. Известно, что тонкие пленки достаточно однородны, однако с увеличением толщины слоя часто возникает та или иная модификация мелкопористой структуры поверхности [1],¹ которая, естественно, обуславливает увеличение поверхности активной рекомбинации. В отдельных случаях хорошая фоточувствительность в УФ-диапазоне наблюдалась и на достаточно толстых пленках. Выяснение связи коротковолнового спада фотопроводимости с пористостью пленки — довольно сложная задача, требующая использования высокоразрешающего электронного микроскопа и освобождения пленки от подложки. Поэтому целесообразно было попытаться применить для этой цели более простые оптические методы. Одним из них может быть исследование в геометрии «на отражение» фотолюминесценции, возбуждаемой излучением с такой энергией кванта, для которой коэффициент поглощения α в пленке превосходит $5 \cdot 10^4$ см⁻¹.

В работе [2] сообщалось о наблюдении широкой полосы импульсной люминесценции пленок аморфного кремния с энергиями квантов, существенно превышающими величину энергетической щели, измеренную по спектрам поглощения. Полоса имела слабо выраженный максимум, сдвигавшийся в коротковолновую

¹ Структура пленки определяется, конечно, большим количеством факторов, таких как метод выращивания, содержание газовой смеси, температура и качество поверхности подложки и т. п. Но при прочих равных условиях однородность и структура поверхности пленки зачастую зависят и от ее толщины.

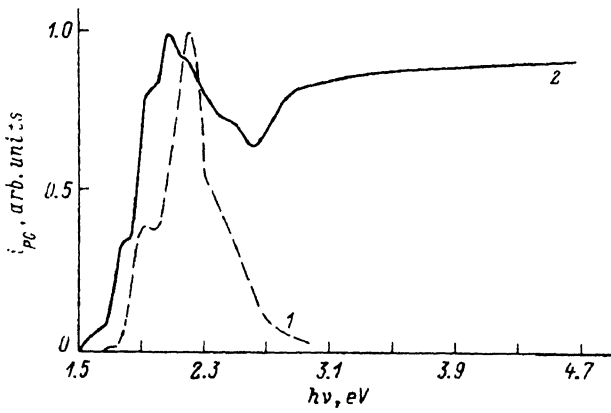


Рис. 1. Спектры фотопроводимости двух образцов, полученных в диодной (1) и четырехэлектродной (2) системах. Толщина пленок, мкм: 1 — 0,8, 2 — 0,98.

сторону с увеличением энергии возбуждающего кванта. Регистрация этого эффекта осуществлялась с использованием интенсивного короткоимпульсного излучения при низкой температуре ($T \ll 80$ К). Впоследствии было показано [3], что природа данной полосы не связана с собственными свойствами пленки. Автор [3] получил значительное уменьшение ее интенсивности после травления образца в метаноле. Травление никак не сказывалось на спектре рамановского рассеяния фононов, отсюда был сделан вывод: упомянутая люминесценция вызывается поверхностными загрязнениями (surface contamination), возникающими скорее всего в процессе роста пленки и локализующимися в ее порах.

2. В настоящей работе проводились исследования спектров импульсной люминесценции различных по качеству пленок α -Si:H. Возбуждение осуществлялось интенсивным излучением второй гармоники неодимового лазера ($h\nu = 2.33$ эВ, 35 пс, 2 Гц) в режиме выделения моноимпульса. Спектр рекомбинационного излучения регистрировался монохроматором МДР-2 с фотозатворными умножителями ФЭУ-136 и ФЭУ-83. После широкополосного (0,7—10 МГц) усилителя импульсы ФЭУ стробировались в преобразователе В9-5 и через блоки КАМАК поступали на ЭВМ. При регистрации сигналы усреднялись

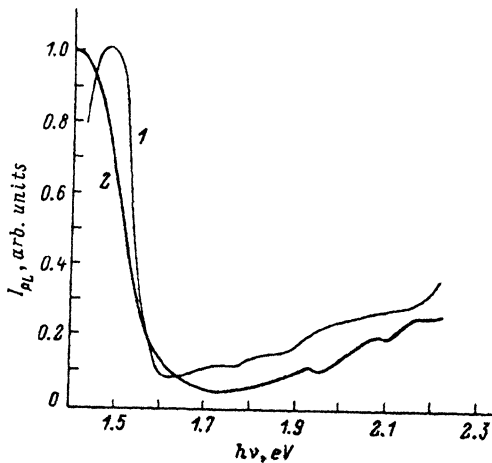


Рис. 2. Спектры импульсной люминесценции для двух образцов, полученных в диодной системе из силано-аргоновой смеси. 1 — 60% SiH₄, 2 — 100% SiH₄.

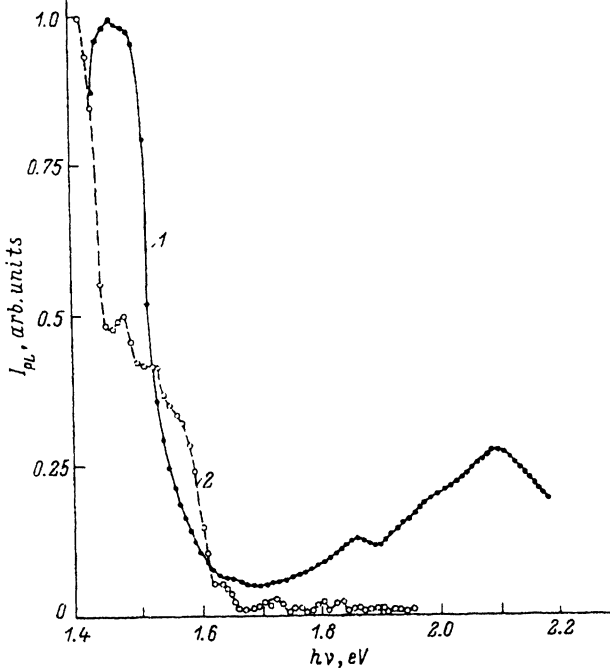


Рис. 3. Спектры импульсной фотолюминесценции для двух образцов, полученных в диодной (1) и четырехэлектродной (2) системах. Образец 2 имел ультрафиолетовую фотопроводимость. Энергия импульса возбуждения, мкДж: 1 — 64, 2 — 34.1.

в каждой спектральной точке по 30 лазерным вспышкам в выбранном диапазоне амплитуд возбуждающих импульсов. Образцы устанавливались на хладопроводе азотного вакуумного криостата. Измерения проводились при 80 и 300 К.

Исследовались пленки $\alpha\text{-Si:H}$, осажденные на кварцевых подложках в высокочастотном тлеющем разряде в диодной и в четырехэлектродной системах [4]. В первом случае содержание SiH_4 в газовой смеси $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ варьировалось от 40 до 100%, температура подложки при осаждении $T_s = 280^\circ\text{C}$, во втором — использовался чистый силан, $T_s = 320^\circ\text{C}$. Толстые образцы, полученные в диодной системе, не имели ультрафиолетовой фотопроводимости, тогда как на некоторых образцах, полученных в четырехэлектродной системе, она наблюдалась. На рис. 1 приведены характерные спектры фотопроводимости двух образцов, полученных в вышеуказанных условиях. Спектры люминесценции образцов первого типа показаны на рис. 2. Спектральные полосы в диапазоне 1.4—1.55 эВ связаны с собственной объемной люминесценцией аморфного кремния. Различия их энергетической локализации для данных образцов определяются, по-видимому, тем, что в условиях очень интенсивного возбуждения положение полосы определяется степенью заполнения состояний на «хвостах» зон, плотность которых может быть различна в разных образцах. К тому же при таких уровнях возбуждения в пленке, нанесенной на полированную кварцевую подложку, имеет место лазерное действие [5] в окрестности энергий, где целое число полувольт лазерного излучения укладывается на толщине пленки. Этот фактор также может обуславливать смещение собственных полос излучения аморфного кремния в зависимости от толщины пленки. Излучение же с энергией, большей 1.7 эВ, является, согласно [3], поверхностным и зависит от состояния поверхности. По ряду характеристик оно существенно отличается от собственного излучения. В

наших экспериментах было показано, что интенсивность высокоэнергетичной полосы излучения зависит от интенсивности возбуждения линейно, тогда как зависимость излучения с $h\nu < 1.65$ эВ при больших уровнях накачки существенно сублинейная. Различны также температурные изменения в указанных спектральных интервалах: при повышении T от 80 до 300 К коротковолновая люминесценция ослабевает всего в 2 раза, тогда как уменьшение интенсивности собственной полосы очень значительное. Далее, излучение с энергиями более 1.7 эВ заметно менее инерционно. Наконец, его интенсивность в разных точках образца неодинакова. Важным свидетельством поверхностной природы этого излучения является тот факт, что после промывки образца в чистом метаноле слегка изменялась спектральная структура полосы.

У образцов, имеющих участок УФ фотопроводимости, рассматриваемая полоса излучения практически отсутствует. Это видно из рис. 3, где показаны спектры люминесценции двух образцов, один из которых имел УФ фотопроводимость. Отсюда можно сделать вывод, что пленки $a\text{-Si:H}$, имеющие относительно небольшую скорость поверхностной рекомбинации, достаточно однородны² и качество их можно оценить по величинам УФ фотопроводимости и полосы рекомбинационного излучения с энергиями, большими энергии межзонного зазора в $a\text{-Si:H}$.

3. Природа коротковолнового излучения, наблюдавшегося в ряде образцов, скорее всего действительно связана с пористостью пленок. Но, поскольку промывка в метаноле не приводила к исчезновению упомянутой полосы, причиной ее появления могут быть, вероятно, не столько поверхностные загрязнения,³ сколько квантово-размерные эффекты, обнаруженные в пористом кристаллическом кремнии. Для этого, однако, необходимо, чтобы характерные размеры неоднородностей структуры (столбов) не превышали десятков ангстрем. Для решения данного вопроса требуются дальнейшие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] М. М. Мездрогина, В. Х. Кудоярова, А. Ф. Бардамил, А. А. Новосельская. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 23, 883 (1987).
- [2] J. Shax, F. B. Alexander, Jr., B. G. Baley. Sol. St. Commun., 36, 195 (1980).
- [3] B. A. Wilson. Phys. Rev. B, 23, 3102 (1981).
- [4] М. М. Мездрогина, А. А. Голикова, М. М. Казанин, В. Х. Кудоярова, Г. В. Юшка, К. Л. Арлаускас, А. Ф. Бардамид, Р. А. Хайдаров, К. Л. Сорокина. Изв. АН СССР. Неорг. матер. 27, 666 (1991).
- [5] А. М. Данилевский, В. Латинис, С. Юршенас, В. И. Гаврюшин, М. М. Мездрогина, Е. И. Теруков. Письма ЖЭТФ, 55, 683 (1992).

Редактор В. В. Чалдышев

² Образцы, не имеющие участка УФ фотопроводимости, естественно, не во всех случаях обязательно являются пористыми. Могут быть и другие причины уменьшения скорости поверхностной рекомбинации. На некоторых из таких образцов коротковолновая люминесценция была относительно невелика.

³ Интенсивность импульсного излучения накачки при получении спектра 1 (рис. 3) была по меньшей мере $6.5 \cdot 10^8$ Вт/см². Возникает вопрос, могут ли химические загрязнения быть достаточно стойкими, чтобы выдерживать тысячи таких импульсов. Спектры же снимались многократно и не изменяли сколько-нибудь существенно своих формы и величины.