

ОСЦИЛЛЯЦИИ ФОТОПРОВОДИМОСТИ И ОСОБЕННОСТИ РЕЛАКСАЦИОННОЙ КИНЕТИКИ В $a\text{-Si : H}$

Б. Г. Будагян, А. А. Айвазов, О. Н. Становов

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия

(Получена 30 ноября 1992 г. Принята к печати 5 апреля 1993 г.)

Проведено исследование обнаруженного ранее эффекта высокотемпературных (80—200 °C) осцилляций фотопроводимости в пленках $a\text{-Si : H}$. Установлена корреляция между данным явлением и особенностями релаксационной кинетики в структурно-неоднородном материале. Показано, что параметры осцилляций контролируются диффузионным движением водорода между состояниями внутренних границ и объема материала, а их изменения во времени описываются законом растянутой экспоненты.

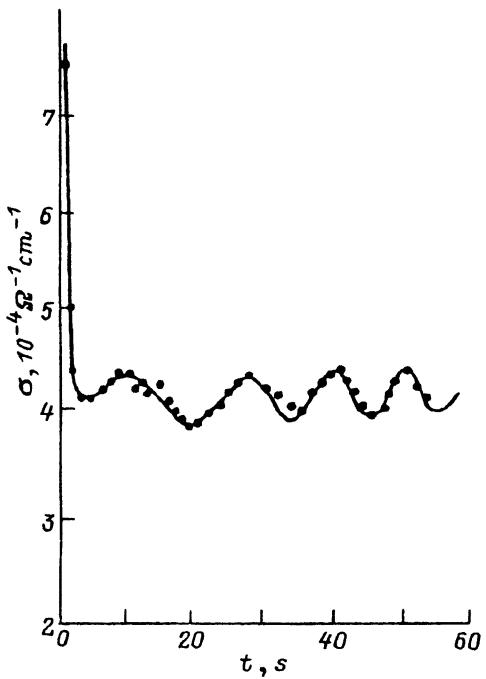
При проведении исследований электрофизических свойств аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si : H}$) и сплавов на его основе был обнаружен ряд интересных явлений, таких как неравновесная проводимость [1] и осцилляции фотопроводимости [2]. Мы предположили, что эти эффекты связаны с влиянием микроструктуры на метастабильные состояния в материале. Физическая природа подобных явлений может быть раскрыта при детальном изучении влияния микроструктуры на релаксационные процессы в $a\text{-Si : H}$ и сплавах на его основе.

Как известно, низкочастотные осцилляции фототока наблюдались в ряде широкозонных полупроводников типа монокристаллических CdS [3], ZnSe [4]. При этом были обнаружены сверхлинейность люкс-амперных характеристик, температурное и ИК-гашение фототока. Применительно к этим фактам была развита модель Роуза [5], объясняющая подобное поведение фотопроводимости с точки зрения наличия в запрещенной зоне полупроводника трех типов уровней с разными сечениями захвата неравновесных носителей заряда. Следует отметить, что осцилляции фототока в соединениях $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ наблюдались только в узком диапазоне температур, близких к температуре жидкого азота, при одновременном освещении образцов видимым и ИК излучением в достаточно ограниченных диапазонах интенсивности освещения и приложенного электрического поля.

Температурное и ИК гашение фотопроводимости наблюдались и в пленках аморфного гидрогенизированного кремния в области понижения температур (200—250 K) [6] и также были объяснены с точки зрения трехуровневой модели. Регулярные затухающие колебания фототока при комнатной температуре наблюдались также в работе [7] при исследовании квазиоднородных пленок $a\text{-Si : H}$, полученных методом «тлеющего разряда». Это явление связывалось с процессами диэлектрической релаксации высокоомных областей материала, поскольку период наблюдаемых колебаний фототока составлял $\sim 10^{-2}$ с. В отличие от полученных в работах [3, 4, 7] результатов, обнаруженные нами осцилляции фотопроводимости [2] наблюдались при освещении образцов светом He—Ne-лазера постоянной интенсивности только в области высоких температур (80—250 °C) и имели период колебаний $\sim 4 \div 6$ с.

Таким образом, трехуровневая модель, которая была успешно использована для интерпретации осцилляций фототока в случае низких температур, в нашем

Рис. 1. Типичная кривая зависимости фотопроводимости пленки $a\text{-Si : H}$ от времени при температуре 150°C . Сплошная линия — модельная кривая.



свидетельствовала о наличии в материале структурных неоднородностей в виде микропор, микрополостей и т. п., содержащих кластерированные Si—H группы [8]. Для измерения характера изменения фотопроводимости во времени использовался универсальный цифровой электрометр В7-45, сопряженный с персональным компьютером типа IBM PC. Данная система обеспечивала прецезионные измерения малых токов до 10^{-17} А с дискретностью автоматизированного снятия показаний до 10^{-2} с.

На рис. 1 представлена типичная кривая зависимости фотопроводимости пленки от времени при температуре 150°C . На этой зависимости наблюдаются затухающие периодические колебания вокруг некоторой базовой линии. В связи с этим для анализа данного явления были ориентировочно выделены базовая линия и собственно колебания. В результате были получены кривые, представленные на рис. 2. Как видно, период колебаний фотопроводимости составляет 4—6 с, что сравнимо со временем для межатомного перехода атома водорода в структурно-неоднородных пленках $a\text{-Si : H}$ (коэффициент диффузии $D_{\text{H}} \approx 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 150°C) [9, 10]. Таким образом, этот результат, а также поведение базовой линии, характерное для зависимостей, описывающих эффект Стэблера—Вронского [11], свидетельствуют о структурно-релаксационной природе наблюдавшихся осцилляций.

Для описания базовой линии светоиндуцированного изменения проводимости была использована зависимость «растянутой экспоненты» [12], которая, как было установлено в работе [13], описывает также генерацию и релаксацию светоиндуцированных дефектов

$$N(t) = N_s - (N_s - N_0) \exp [-(t/\tau)^{\beta}], \quad (1)$$

где $N(t)$ — плотность метастабильных дефектов в момент времени t , N_s — равновесная плотность этих дефектов, N_0 — плотность дефектов в начальный момент времени, τ — эффективная постоянная времени, β — дисперсионный параметр.

случае неприменима. Этот результат свидетельствует о том, что наблюдаемый нами эффект имеет иную природу и связан с процессами структурных перестроек в материале.

В данной работе мы проводим анализ явления высокотемпературных ($80\div250^{\circ}\text{C}$) осцилляций фотопроводимости в пленках $a\text{-Si : H}$ на основе изучения влияния микроструктуры на релаксационные процессы в материале.

Пленки $a\text{-Si : H}$ были получены методом ВЧ разложения в плазме «тлеющего разряда» смеси силана и водорода (10% SiH_4 + 90% H_2). Плотность мощности разряда слегка превышала свое оптимальное значение для получения образцов с выраженной структурной неоднородностью. Микроструктура пленок анализировалась с помощью ИК спектроскопии. Линия поглощения на 2075 cm^{-1}

свидетельствовала о наличии в материале структурных неоднородностей в виде микропор, микрополостей и т. п., содержащих кластерированные Si—H группы [8]. Для измерения характера изменения фотопроводимости во времени использовался универсальный цифровой электрометр В7-45, сопряженный с персональным компьютером типа IBM PC. Данная система обеспечивала прецезионные измерения малых токов до 10^{-17} А с дискретностью автоматизированного снятия показаний до 10^{-2} с.

На рис. 1 представлена типичная кривая зависимости фотопроводимости пленки от времени при температуре 150°C . На этой зависимости наблюдаются затухающие периодические колебания вокруг некоторой базовой линии. В связи с этим для анализа данного явления были ориентировочно выделены базовая линия и собственно колебания. В результате были получены кривые, представленные на рис. 2. Как видно, период колебаний фотопроводимости составляет 4—6 с, что сравнимо со временем для межатомного перехода атома водорода в структурно-неоднородных пленках $a\text{-Si : H}$ (коэффициент диффузии $D_{\text{H}} \approx 10^{-16} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ при 150°C) [9, 10]. Таким образом, этот результат, а также поведение базовой линии, характерное для зависимостей, описывающих эффект Стэблера—Вронского [11], свидетельствуют о структурно-релаксационной природе наблюдавшихся осцилляций.

Для описания базовой линии светоиндуцированного изменения проводимости была использована зависимость «растянутой экспоненты» [12], которая, как было установлено в работе [13], описывает также генерацию и релаксацию светоиндуцированных дефектов

$$N(t) = N_s - (N_s - N_0) \exp [-(t/\tau)^{\beta}], \quad (1)$$

где $N(t)$ — плотность метастабильных дефектов в момент времени t , N_s — равновесная плотность этих дефектов, N_0 — плотность дефектов в начальный момент времени, τ — эффективная постоянная времени, β — дисперсионный параметр.

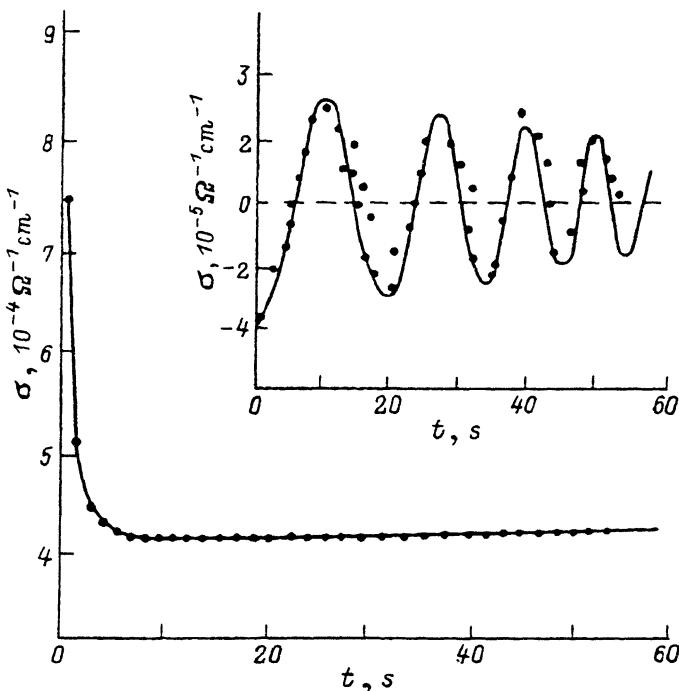


Рис. 2. Базовая линия светоиндуцированного изменения фотопроводимости для пленки $a\text{-Si : H}$ при 150°C . На вставке показана кривая осцилляции фотопроводимости. Сплошные линии — модельные кривые.

Как видно из рис. 2, поведение кривой может быть описано суперпозицией как минимум двух «растянутых экспонент»

$$\sigma(t) = \{\sigma_{\infty 1} - (\sigma_{\infty 1} - \sigma_{01}) \exp[-(t/\tau_1)^{\beta_1}]\} + \{\sigma_{\infty 2} - (\sigma_{\infty 2} - \sigma_{02}) \exp[-(t/\tau_2)^{\beta_2}]\}. \quad (2)$$

Здесь индексы 1 и 2 относятся соответственно к возрастанию и убыванию фотопроводимости, а символы 0 и ∞ — к ее исходным и равновесным значениям. Интерполяционное моделирование базовой линии в соответствии с зависимостью (2) показано на рис. 2 сплошной линией. Видно, что зависимость (2) достаточно точно описывает поведение базовой линии светоиндуцированного изменения фотопроводимости. Параметры «растянутых экспонент» τ и β определялись из лучшего соответствия модельной кривой экспериментальным данным и приведены в таблице.

Для описания осцилляций фотопроводимости использовали гармоническую функцию с затухающей амплитудой колебаний. В результате проведенного моделирования было установлено, что затухание колебаний подчиняется закону «растянутой экспоненты», параметры которой аналогичны значениям, полученным для базовой линии (см. таблицу). Кроме того, в процессе математического моделирования было установлено, что для более точного описания изменений фотопроводимости необходимо задать экспоненциальное уменьшение периода колебаний. В результате была получена следующая зависимость:

$$\sigma(t) = \sigma_{osc} \exp[-(t/\tau_{osc})^{\beta_{osc}}] \sin \left[\frac{2\pi t}{T \cdot \exp(-t/\tau_3)} + \varphi \right], \quad (3)$$

Параметры моделирования
осцилляций фотопроводимости для
пленок a -Si : H в зависимости от
температуры и интенсивности
освещения

Температура, °C	150		200
	Интенсивность, $\text{см}^{-2} \text{c}^{-1}$	10^{15}	10^{17}
τ_1	120	110	28
β_1	0.7	1.2	0.9
τ_2	8	2	—
β_2	0.7	1.2	—
τ_{osc}	120	100	40
β_{osc}	0.8	1.0	0.9
T	35	25	45
τ_3	110	95	50
φ	2.5	4.5	2.3

где σ_{osc} — максимальная амплитуда осцилляций, захутиющая со временем по закону «растянутой экспоненты» с параметрами τ_{osc} и β_{osc} ; T — период колебаний, захутиющий по экспоненте с характеристическим временем τ_3 ; φ — начальная фаза колебаний, используемая для более точной подгонки модельной кривой к экспериментальным данным. Результаты моделирования осцилляций фотопроводимости в соответствии с зависимостью (3) показаны сплошной линией на вставке к рис. 2.

Таким образом, для описания поведения всей кривой светоиндуцированного изменения фотопроводимости необходимо использовать сумму зависимостей типа (2) и (3). Результаты этого моделирования представлены на рис. 1 сплошной линией. Как видно, наблюдается достаточно точное соответствие теоретической кривой экспериментальным данным. Параметры показанной зависимости для образцов a -Si : H в зависимости от температуры измерений и интенсивности освещения представлены в таблице. Отсутствие в таблице данных для параметров при температуре 200 °C объясняется тем, что базовая линия изменений фотопроводимости достаточно точно описывается одной «растянутой экспонентой». Необходимо отметить, что в связи с большим числом параметров, используемых для подгонки теоретической кривой к экспериментальным данным, существуют определенные сложности при выборе значений периода колебаний T и характеристического времени его затухания τ_3 . Этим, в частности, объясняются несколько завышенные значения T , что, однако, не препятствует наблюдению характера относительного изменения этого параметра в зависимости от условий измерений.

Из представленных результатов видно, что характеристические времена, описывающие поведение базовой линии, затухание амплитуды и период колебаний, имеют близкие между собой значения. Более того, полученные параметры близки к значениям, описывающим образование светоиндуцированных дефектов в эффекте Стэблера—Вронского [14], что свидетельствует об единой природе наблюдавшихся осцилляций и процесса генерации метастабильных состояний. Возрастание интенсивности освещения и температуры измерений приводит к уменьшению этих характеристических времен, что в соответствии с работой [15] связано с влиянием концентрации носителей заряда на энергетические барьеры для диффузии водорода.

Таким образом, результаты проведенного моделирования позволяют предположить, что осцилляции фотопроводимости, как и эффект Стэблера—Вронского, связаны со структурными неоднородностями в a -Si : H и диффузионным

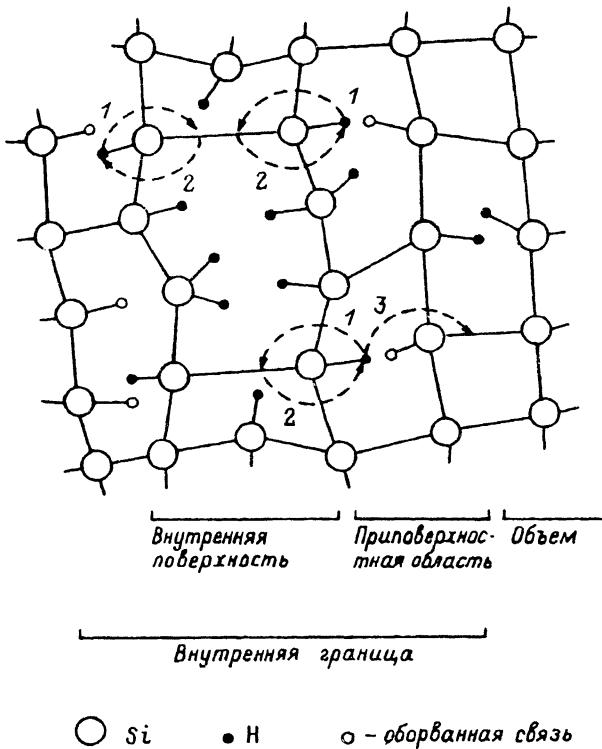


Рис. 3. Схема диффузионного транспорта водорода, приводящего к возникновению осцилляций фотопроводимости.

движениями водорода. Следует отметить, что связь между эффектом Стэблера Вронского и структурными неоднородностями пленок $a\text{-Si : H}$ рассматривалась в целом ряде работ [16–18]. При этом, согласно [16, 17], природа эффекта связывалась с активацией под действием освещения диффузии водорода, кластеризованного на поверхностях микропор, в объем материала.

В работе [19] мы рассмотрели модель микроструктуры пленок $a\text{-Si : H}$, состоящих из однородных областей, разделенных участками с повышенным содержанием кластерированного водорода. Эти участки формируют внутренние границы, а однородные области составляют объем материала. Схематическое изображение такой структуры показано на рис. 3.

Под действием излучения индуцируются избыточные носители заряда, которые приводят к росту в первую очередь плотности состояний, имеющих малую энергию образования [20]. Процесс образования метастабильных дефектов на внутренних границах может быть обусловлен диффузионным движением водорода из кластеров в приповерхностных областях на дефекты внутренних поверхностей (процесс 1 на рис. 3). Так как при высоких температурах эти дефекты являются эффективными центрами рекомбинации, то их пассивация приведет к увеличению времени жизни неравновесных носителей заряда и, следовательно, к возрастанию фотопроводимости. С другой стороны, на месте ушедшего водорода образуются дефекты, которые будут являться потенциальными узлами для обратного движения водорода.

С ростом температуры активизируется процесс ухода водорода из внутренних границ в объем материала. При этом часть атомов водорода выходит в объем (процесс 2 на рис. 3), а другая часть может опять быть захвачена ловушками

на границах (процесс 3). В результате этот процесс может повторяться периодически. Как отмечалось, это коррелирует с тем, что полученные значения периода колебаний фотопроводимости соответствуют временам, за которые атом водорода при данной температуре проходит путь порядка межатомного расстояния. А так как часть атомов водорода при повышенной температуре постоянно уходит в объем, этот процесс имеет затухающий характер.

Таким образом, обнаруженный эффект осцилляции фотопроводимости в *a-Si : H* связан с процессом диффузионного движения водорода между состояниями внутренних границ и объема материала. Этот процесс оказывает влияние на время жизни неравновесных носителей заряда и, следовательно, на величину фотопроводимости. Захватание колебаний фотопроводимости описывается тем же законом «растянутой экспоненты», что и эффект Стэблера—Вронского, и свидетельствует о единой природе данных явлений. Обнаруженный эффект указывает на важную роль структурных неоднородностей и внутренних границ в процессах структурной релаксации в *a-Si : H*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] А. А. Айазов, Б. Г. Будагян, О. Н. Становов. ФТП, 25, 1808 (1991).
- [2] Б. Г. Будагян, О. Н. Становов. Письма ЖТФ, 18, 88 (1992).
- [3] S. H. Liebson. J. Electrochem. Soc., 102, 529 (1955).
- [4] R. H. Bude, E. L. Lind. Phys. Rev., 110, 1040 (1958).
- [5] A. Pouz. Основы теории фотопроводимости, 192. М. (1966).
- [6] W. Fuhs, H. M. Welsh, D. C. Booth. Phys. St. Sol. (b), 120, 198 (1983).
- [7] Ю. В. Воробьев, В. Н. Захарченко, С. С. Кильчицкая, Р. П. Комиренко, В. А. Скрышевский, В. И. Стриха. ФТП, 25, 334 (1991).
- [8] R. A. Street. Solar Cells., 24, 211 (1988).
- [9] J. Kakalios, W. B. Jackson. In: Amorphous silicon and related materials, 207 (ed. by H. Fritzsche) World Scientific. (1988).
- [10] R. A. Street, C. C. Tsai. Phil. Mag. B, 57, 663 (1988).
- [11] D. L. Staebler, C. R. Wronski. Appl. Phys. Lett., 31, 292 (1977).
- [12] R. Meaudre, M. Meaudre, P. Jensen, G. Guiraud. Phil. Mag. Lett., 57, 315 (1988).
- [13] D. Redfield, R. H. Bude. Appl. Phys. Lett., 54, 1037 (1989).
- [14] J.-H. Yoon, M.-S. Kim, Ch. Lee. J. Non-Cryst. Solids., 114, 636 (1989).
- [15] W. B. Jackson. Phys. Rev. B, 41, 1059 (1990).
- [16] M. Ohnawa, T. Hama, T. Akasaka, T. Ichimura, H. Sakai, S. Ishida, Y. Uchida. Japan. J. Appl. Phys., 24, L838 (1985).
- [17] G. G. Qin, G. L. Kong. Sol. St. Commun., 71, 41 (1989).
- [18] M. Kondo, K. Morigaki. J. Non-Cryst. Solids, 137/138, 247 (1991).
- [19] А. А. Айазов, Б. Г. Будагян, А. Ю. Сазонов, Д. А. Стрихайлев. J. Non-Cryst. Solids., 146, 190 (1992).
- [20] K. Winer. Phys. Rev. B, 41, 12150 (1990).

Редактор Т. А. Полянская