

О ГЛУБОКИХ ЦЕНТРАХ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЛЕГИРОВАННЫХ ХСП И $a\text{-Si} : \text{H}$

Бабаев А. А., Теруков Е. И., Шведков И. В.

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по изучению глубоких центров, ответственных за излучение в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) и аморфном гидрированном кремнии $a\text{-Si} : \text{H}$. Несмотря на различие в методах получения этих материалов и формы исследуемых образцов, их спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения имеют много общего, что, по-видимому, объясняется общим механизмом излучательной рекомбинации, характерным для аморфных полупроводников. Принципиальное различие и сходство центров, ответственных за излучение в ХСП и $a\text{-Si} : \text{H}$, изучены недостаточно, поэтому в настоящей работе проводится анализ полученных новых и имеющихся экспериментальных результатов по ФЛ в собственных и легированных различными примесями ХСП и $a\text{-Si} : \text{H}$.

Стационарная ФЛ исследовалась на установке, описанной в работе [1]. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-1000ЭЛ. Для разложения спектрального распределения ФЛ применялся монохроматор ИКМ-1. Приемником излучения служил охлаждаемый до $T \approx 170$ К фотодиод ФД-99111А.

Стекла для исследований синтезировали из элементарных компонентов чистоты ОСЧ В-5 по следующей методике. Загруженные в определенных количествах в кварцевые ампулы навески откачивали до 10^{-4} Тор и отплавляли. Ампулы с шихтой нагревали со скоростью 50 К/ч до 500—520 К. Эту температуру для взаимодействия элементарных S и J с As выдерживали в течение 5—6 ч, после чего ее увеличивали до 880—900 К со скоростью 100 К/ч.

Синтез стеклообразного $(\text{GeS}_3)_{99,9}\text{Bi}_{0,1}$ осуществляли по аналогичной методике, однако максимальная температура, при которой выдерживали расплав, составляла 970—1000 °С [2].

Исследуемые ХСП представляли собой плоскопараллельные пластины толщиной 5 мм либо свежие сколы. Пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ получали методом разложения силана в плазме тлеющего ВЧ разряда [3]. Тлеющий разряд создавался в атмосфере газовой смеси аргона с силаном (25 об% SiH_4 , 75 об% Ar) при давлении смеси в реакционной камере 0.3 Тор. Температура подложки при осаждении составляла $T = 230$ °С. Легирование пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ фосфором и бором осуществлялось добавлением в газовую смесь PH_3 и B_2H_6 соответственно.

На рисунке представлены спектры излучения и возбуждения ФЛ при $T = 77$ К легированных и не легированных примесями $a\text{-Si} : \text{H}$ и ХСП. Из рисунка видно, что введение различных примесей в различные по составу ХСП и легирование тетраэдрически координированного $a\text{-Si} : \text{H}$ приводят к появлению центров, ответственных за излучение в низкоэнергетической области при $E \approx 0.8$ эВ.

Полоса излучения при $E \approx 0.8$ эВ появляется в спектрах ФЛ $a\text{-Si} : \text{H}$ в результате образования дефектов структуры под действием электронной или ионной бомбардировки [4] вследствие термической диффузии водорода при высокотемпературном отжиге [5]. В частности, эта полоса появляется в $a\text{-Si} : \text{H}$ при легировании различными примесями: фосфором, бором, литием [3]. При больших концентрациях примеси в спектре ФЛ остается единственная полоса излучения при $E \approx 0.8$ эВ (см. рисунок).

Аналогично $a\text{-Si} : \text{H}$ спектры излучения «легированных» ХСП представляют собой две полосы, максимумы которых находятся в районе $E \approx 1.2$ и ≈ 0.8 эВ (см. рисунок).

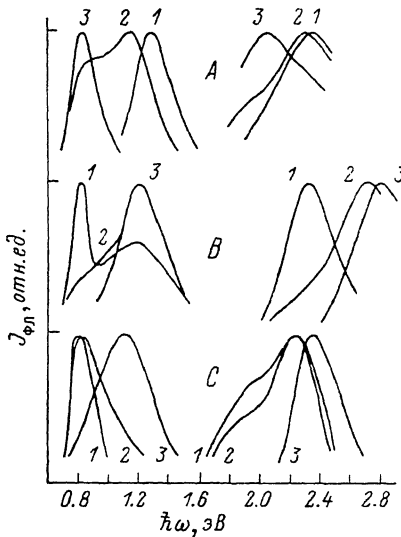
Отметим, что полуширины спектров излучения при $E \approx 1.2$ и ≈ 0.8 эВ в $a\text{-Si} : \text{H}$ и ХСП соответственно различаются незначительно. Так, полуширины спектров излучения при $E \approx 1.2$ и ≈ 0.8 эВ в As_2S_3 и $(\text{As}_2\text{S}_3)_{80}\text{J}_{20}$ составляют $\delta = 0.4$ и 0.18 эВ, а в $a\text{-Si} : \text{H}$ — $\delta = 0.35$ —0.4 и 0.18 эВ соответственно. Полуширина δ в зависимости от легирующей примеси может меняться. Полоса

излучения при $E \approx 0.8$ эВ в ХСП появляется при введении определенных примесей различной концентрации.

Из рисунка видно, что полоса излучения при $E \approx 0.8$ эВ в $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$ наблюдается при достаточно малых концентрациях, в то время как в системе $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}\text{J}_x$ низкоэнергетическая полоса излучения появляется при $x \geq 15$. Смещение полосы излучения при $E \approx 1.2$ эВ в этой системе происходит с уменьшением ее интенсивности и ростом интенсивности излучения низкоэнергетической области. Аналогичная зависимость интенсивности обоих полос излучения наблюдается и в $a\text{-Si} : \text{H}$. С появлением полосы излучения при $E \approx 0.8$ эВ спектр возбуждения ФЛ меняет форму.

При больших концентрациях J в As_2S_3 , малых концентрациях Bi в GeS_3 , а также при легировании $a\text{-Si} : \text{H}$ в спектре возбуждения ФЛ наблюдается низкоэнергетическое плечо (см. рисунок). Стоксовский сдвиг свидетельствует в пользу того, что гидrogenизированные пленки кремния могут обладать более податливой структурой, нежели чистый аморфный кремний, и, следовательно, иметь свойства, более сходные со свойствами ХСП.

Спектр возбуждения ФЛ $a\text{-Si} : \text{H}$ аналогичен спектрам ХСП. Как и для халькогенидов, спад в спектре возбуждения со стороны низких энергий связывается с умень-



Спектры ФЛ (слева) и спектры возбуждения ФЛ (справа).

А) $a\text{-Si} : \text{H}$, легированный фосфором при различных отношениях концентрации фосфина к моносилану $\text{NPH}_3, \text{NSiH}_4$, 1 — 0, 2 — $5 \cdot 10^{-4}$, 3 — $1 \cdot 10^{-3}$. В) ХСП: 1 — $(\text{GeS}_3)_{99}\text{Bi}_1$, 2 — $(\text{GeS}_3)_{99.9}\text{Bi}_{0.1}$, 3 — GeS_3 . С) ХСП: 1 — AsS_2 , 2 — $(\text{As}_2\text{S}_3)_{85}\text{J}_{15}$, 3 — As_2S_3 .

шением уровня поглощения: квантовый выход ФЛ не зависит от энергии фотона вплоть до максимума.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению ФЛ в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$, природа пика в районе 0.8 эВ до сих пор остается неясной (см., например, [6]), а в ХСП о наличии новой полосы ФЛ в низкоэнергетической области впервые сообщалось в работе [7].

Общие закономерности появления низкоэнергетического пика в спектре ФЛ пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ и легированных ХСП позволяют предположить, что причины возникновения этих полос имеют одинаковую природу.

Мы полагаем, что появление этого пика связано с наличием микрокристаллов, растворенных в аморфной матрице. В случае $a\text{-Si} : \text{H}$ такое предположение вполне оправдано. В настоящее время твердо установлено, что пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ по своей структуре являются гетерогенными и состоят из зерен упорядоченного материала, погруженного в аморфную матрицу полимерного типа [8], причем образованию микрокристаллов способствуют низкая температура подложки, введение в газовую смесь легирующих примесей, диффузия водорода в процессе отжига пленок.

Известно [2], что именно в этих случаях происходит гашение излучения, связанного с переходом при $E \approx 1.2$ эВ, и появляется новая полоса в районе $E \approx 0.8$ эВ. Доказательством этого предположения, на наш взгляд, является единственная полоса излучения в районе $E \approx 0.8$ эВ в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$, полученных осаждением из газовой смеси силана с водородом при $T < 80^\circ \text{C}$. В этом случае твердо установлено, что в этих условиях на границе плазма—подложка образуются стабильные зародыши, приводящие к росту микрокристаллической пленки [9]. В случае легированных ХСП в пользу данного предположения свидетельствуют данные, полученные нами для системы $(\text{GeS}_3)_{100-x}\text{Bi}_x$. В этих стеклах каждая полоса излучения имеет свой спектр возбуждения, что сви-

детельствует о наличии двух фаз, одна из которых отвечает разупорядоченной матрице стекла (GeS_3), а появление другой связано с введением в стекло атомов Bi.

Исследование спектров комбинационного рассеяния в стеклах этой системы при $x > 0.5$ указывает на появление нового максимума при $\nu = 310 \text{ см}^{-1}$, который соответствует структурной единице $\text{BiSi}_{1/2}$, что также подтверждает наши предположения [10].

Таким образом, появление новой низкоэнергетической полосы в спектрах ФЛ $a\text{-Si} : \text{H}$ и некоторых легированных ХСП обусловлено, на наш взгляд, наличием «микрористаллических» включений в исходной аморфной матрице, появление которых ведет к образованию новых центров излучательной рекомбинации в запрещенной зоне. Однако для более глубокого понимания механизмов ФЛ в таких гетерогенных структурах требуются дальнейшие исследования.

Авторы выражают благодарность И. С. Шлимаку за обсуждение результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Babaev A. A. — J. Non-Cryst. Sol., 1970, v. 4, N 2, p. 289—294.
- [2] Блецкая Д. И., Митровский И. М., Ермолович И. Б., Баран Н. П., Химинец В. В. — УФЖ, 1985, т. 14, в. 3, с. 628—635.
- [3] Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. 419 с.
- [4] Vogel-Grote U., Kummerle W., Fischer R., Stuke J. — Phil. Mag. B, 1980, v. 41, N 2, p. 127—140.
- [5] Oguz S., Collins R. W., Palslev M. A., Paul W. — J. Non-Cryst. Sol., 1980, v. 35, N 1, p. 231—235.
- [6] Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. И. Хамакавы. М., 1986. 376 с.
- [7] Орешкин П. Т., Вихров С. П., Ампилогов В. Н., Бабаев А. А., Химинец В. В. — В кн.: Тез. докл. Межд. конф. «Аморфные полупроводники-84». Габрово, 1984, т. 1, с. 192—194.
- [8] Grimmer P. P., Adler P. — In: Proc. 17 IEEE Photovoltaic Spec. Conf. N. Y., 1984, p. 353—358.
- [9] Veprek S., Maresek V. — Sol. St. Electron., 1968, v. 11, N 2, p. 683—685.
- [10] Бабаев А. А. — В кн.: Фото- и электрические явления в полупроводниках. Махачкала, 1984, с. 65—71.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получено 21.07.1987
Принято к печати 20.10.1987

ФТП, том 22, вып. 5, 1988

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Павлов Д. А., Пищулина И. В., Хохлов А. Ф.

Модификация свойств аморфного гидрогенизированного кремния при его изовалентном легировании углеродом широко применяется при изготовлении приборов на основе $a\text{-Si} : \text{H}$ и сплавов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ [1]. Влияние примеси углерода в $a\text{-Si} : \text{H}$ на его свойства изучено сейчас очень подробно. С другой стороны, данных о влиянии этой примеси на свойства $a\text{-Si}$ без водорода не так уж много.

Целью настоящей работы было изучение дефектности, электрофизических и оптических свойств сплавов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$, полученных по технологии, исключаящей водород.