

Влияние зарядового состояния дефектов на индуцированную светом кинетику фотопроводимости аморфного гидрированного кремния

© О.А. Голикова

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

(Получена 29 мая 1997 г. Принята к печати 7 июня 1997 г.)

Проведены исследования фотопроводимости и плотности дефектов в пленках нелегированного $a\text{-Si:H}$ под воздействием света ($W = 114 \text{ мВт/см}^2$, $\lambda < 0.9 \text{ мкм}$) в течение 5 ч. Показано, что $\sigma_{\text{ph}} \sim t^{-\gamma}$ и $N_D \sim t^\beta$, причем $\gamma > \beta$ или $\gamma \simeq \beta$ в зависимости от положения уровня Ферми до засветки, т.е. в зависимости от зарядового состояния дефектов: D^- и D^0 или D^+ и D^0 . Показано также, что на индуцированную светом кинетику σ_{ph} влияет переход дефектов в состояние D^0 за счет соответствующего сдвига уровня Ферми при засветке.

1. Введение

Стабильность фотоэлектрических параметров аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$), подвергнутого внешним воздействием (свет, электрическое поле и др.), остается одной из ключевых проблем, касающихся приборных применений этого материала. Эффект Стаблера–Вронского (СВ), открытый 20 лет назад, состоит в падении как темновой (σ_d), так и фотопроводимости (σ_{ph}) $a\text{-Si:H}$ под действием интенсивности засветки, т.е. происходит деградация σ_{ph} при сдвиге уровня Ферми (ε_F) в сторону середины щели подвижности. Далее было установлено, что при засветке возрастает плотность дефектов — оборванных связей Si–Si (N_D). Поскольку при этом применялся метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), было сделано заключение, что индуцированные светом дефекты находятся в состоянии D^0 , и деградация σ_{ph} обусловлена ростом N_D .

Несмотря на очень большое число работ, посвященных исследованиям эффекта СВ, его природа до сих пор остается не выясненной. В литературе имеются не однозначные, а иногда и противоречивые данные о роли различных структурных характеристик для эффекта СВ, даже о роли водорода до сих пор ведутся дискуссии.

В последнее время вновь обратили внимание на то, что при засветке скорость падения σ_{ph} значительно выше, чем скорость возрастания N_D , т.е. индуцированные светом кинетики σ_{ph} и N_D различны [1]. Поэтому естественно предположить, что, помимо роста N_D , происходят другие изменения структуры пленки $a\text{-Si:H}$, влияющие на σ_{ph} . Действительно, некоторые изменения структуры $a\text{-Si:H}$ при засветке были обнаружены, но их влияние на σ_{ph} пока остается не выясненным. Так, в [2] установили, что эффект СВ сопровождается уменьшением энтропии $a\text{-Si:H}$; предполагается, что происходит упорядочение структуры на уровне ближнего порядка. Кроме того, на основе данных ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в [3] заключили, что эффект СВ сопровождается изменениями структуры пленки на уровне среднего порядка; предполагается, что это происходит вследствие изменения зарядового состояния дефекта. На основе модели перезарядки дефектов под действием засветки [4] авторы [5] объяснили особенности индуцированной светом

кинетики σ_{ph} пленок нелегированного $a\text{-Si:H}$, имеющих различную микроструктуру, определяемую температурой их осаждения ($T_s = 133\text{--}267^\circ\text{C}$).

В настоящей работе исследовалась индуцированная светом кинетика σ_{ph} и N_D пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных при $T_s = 300^\circ\text{C}$ и подробно охарактеризованных в [6]. Положение уровня Ферми нелегированного $a\text{-Si:H}$ варьировалось в следующих пределах: $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.45\text{--}0.85 \text{ эВ}$ (ε_c — край зоны проводимости). Соответственно этому изменялось зарядовое состояние дефектов: в направлении от D^- к D^0 и далее к D^+ [7]. Цель настоящей работы — определение влияния зарядового состояния дефектов на индуцированную светом кинетику σ_{ph} $a\text{-Si:H}$.

2. Эксперимент

Пленки освещались при комнатной температуре в течение 5 ч источником света со следующими характеристиками: $W = 114 \text{ мВт/см}^2$, $\lambda < 0.9 \text{ мкм}$. Измеряемая в зависимости от времени освещения σ_{ph} аппроксимировалась степенной функцией: $\sigma_{\text{ph}} \sim t^{-\gamma}$, где величина γ характеризует "скорость деградации" [8]. Фотопроводимость измерялась при комнатной температуре, скорости генерации носителей заряда $G = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, энергии фотонов $h\nu = 2 \text{ эВ}$. Плотность дефектов также аппроксимировалась степенной функцией: $N_D \sim t^\beta$. Для определения N_D применялся метод постоянного фототока, дающий в отличие от ЭПР информацию о плотности дефектов независимо от их зарядового состояния. Темновая проводимость измерялась для определения сдвига уровня Ферми под влиянием засветки: $\varepsilon_c - \varepsilon_F = kT \ln \sigma_0 / \sigma_d$, где $T = 300^\circ\text{K}$, $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости $N_D/N_D(0)$ от времени засветки для ряда исследованных пленок $a\text{-Si:H}$ (здесь $N_D(0)$ — плотность дефектов до засветки). На

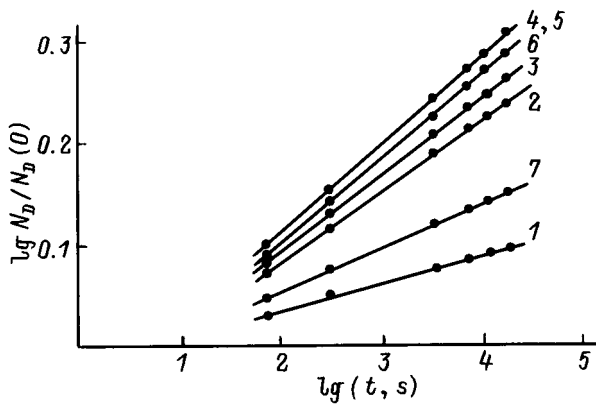


Рис. 1. Индуцированная светом кинетика плотности дефектов в пленках *a-Si:H*. $\epsilon_c - \epsilon_F$, эВ: 1 — 0.45, 2 — 0.55, 3 — 0.65, 4 — 0.70, 5 — 0.76, 6 — 0.82, 7 — 0.85.

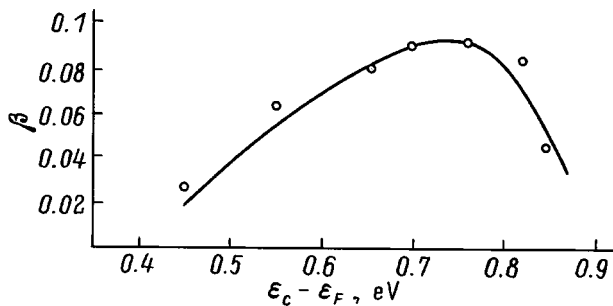


Рис. 2. Зависимость параметра β ($N_D \sim t^\beta$) от положения уровня Ферми ($\epsilon_c - \epsilon_F$).

основе этих данных был определен параметр β , характеризующий скорость возрастания величины N_D , в зависимости от положения уровня Ферми, $\epsilon_c - \epsilon_F$ (рис. 2). Видно, что β сначала возрастает с ростом $\epsilon_c - \epsilon_F$, а затем несколько уменьшается. Максимальная величина β достигается для "собственного" *a-Si:H* ($\epsilon_c - \epsilon_F = 0.70$ эВ), имеющего до засветки минимальную плотность дефектов [6]. Следует отметить, что на данном отрезке времени засветки величина β не превышает 0.1, т.е. возрастание N_D очень медленное. При дальнейшем значительном увеличении времени засветки следует ожидать возрастания скорости роста N_D , как, например, в [9]. Однако тогда, в большинстве случаев, $N_D(t)$ уже нельзя аппроксимировать простой степенной функцией ($N_D(t)$ представляют в виде так называемой "растянутой" экспоненты). То же самое относится и к $\sigma_{ph}(t)$. Поэтому мы ограничиваемся сравнительно не большим временем засветки, когда удобно сравнивать скорости изменения σ_{ph} и N_D (величины γ и β).

На рис. 3 представлены зависимости $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ от времени засветки для ряда исследованных пленок ($\sigma_{ph}(0)$ — величина фотопроводимости до засветки). Величина γ как функция $\epsilon_c - \epsilon_F$ представлена на рис. 4. Видно, что на рис. 4 можно выделить две области: в области I $\gamma = 0.6-0.4$, затем наблюдается резкое падение γ , и в области II $\gamma < 0.1$. Таким образом, в

области I $\gamma > \beta$, в области II — $\gamma \approx \beta$, т.е. значительное расхождение между скоростью возрастания плотности дефектов и скоростью падения фотопроводимости наблюдается только для области I.

"Граница" между областями I и II соответствует величине $\epsilon_c - \epsilon_F$ собственно *a-Si:H*. Именно эта точка является "особой" на кривых, представляющих не монотонные зависимости ряда структурных параметров от $\epsilon_c - \epsilon_F$ (рис. 5): плотности дефектов, содержания связанного водорода в пленке, параметра Урбаха, рамановской частоты ω_{TO} и ширины соответствующей полосы $\Delta\omega_{TO}$. Отмечаются также различия в величинах микроструктурного параметра, R , и оптической ширины щели подвижности, E_g . Кроме того, как показал анализ инфракрасных и рамановских спектров, пленки из области II отличаются более крупным масштабом неоднородностей структуры

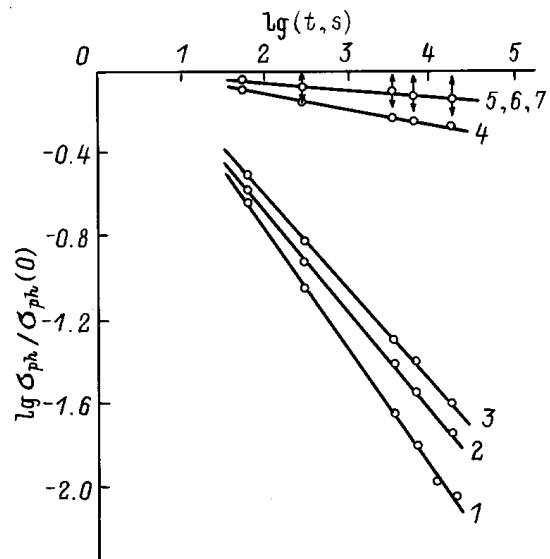


Рис. 3. Индуцированная светом кинетика фотопроводимости пленок *a-Si:H*. Номера пленок и соответствующие $\epsilon_c - \epsilon_F$ такие же, как на рис. 1. Стрелками показаны пределы изменений $\lg \sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ для пленок 5-7.

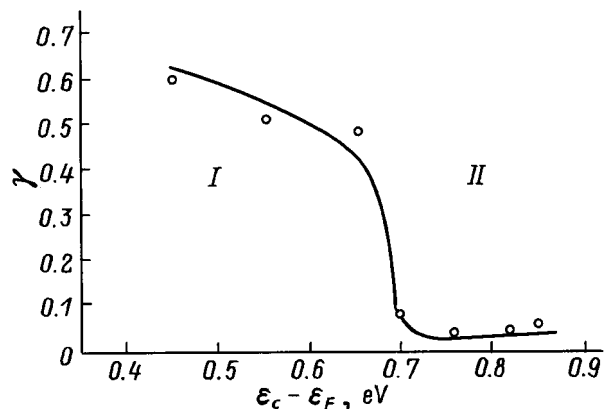


Рис. 4. Зависимость параметра γ ($\sigma_{ph} \sim t^{-\gamma}$) от положения уровня Ферми ($\epsilon_c - \epsilon_F$). На рисунке области I и II (пояснения см. в тексте).

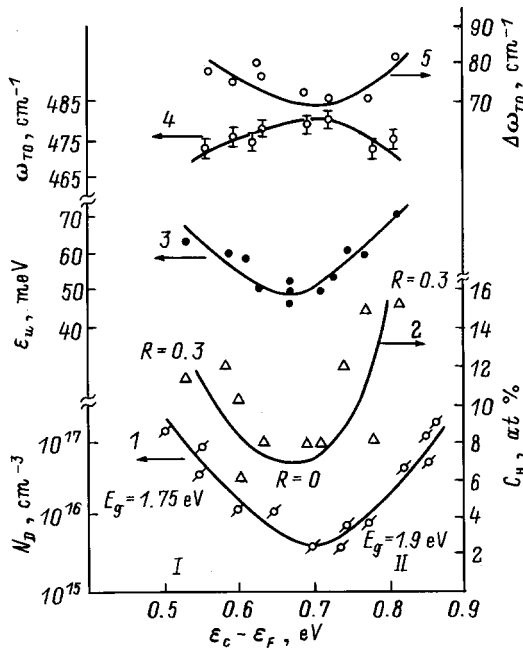


Рис. 5. Параметры структуры пленок до их засветки в зависимости от уровня Ферми [6]. 1 — плотность дефектов, 2 — содержание связанного водорода, 3 — параметр Урбаха, 4 — рамановская частота TO -фононов, 5 — ширина TO -пика. На рисунке приведены также данные о микроструктурном параметре R , об оптической ширине щели подвижности E_g , и показаны области I и II (см. рис. 4).

по сравнению с пленками из области I. Тем не менее фотопроводимость монотонно падает с ростом $\epsilon_c - \epsilon_F$ [6]. В области I она падает при одновременном падении плотности дефектов, в области II — при ее возрастании; очевидно, что дефекты в указанных областях находятся в различных зарядовых состояниях: если в "собственном" $a\text{-Si:H}$ ($\epsilon_c - \epsilon_F = 0.70$ эВ) дефекты находятся в нейтральном состоянии D^0 , то при движениях ϵ_F в сторону ϵ_c или ϵ_v все большая часть дефектов находится в заряженных состояниях D^- или D^+ , как в $a\text{-Si:H}$, легированном донорными или акцепторными примесями [10].

Действительно, в области I фотопроводимость определяется не всеми дефектами (D^- и D^0), а только дефектами, имеющими большое сечение захвата электронов — D^0 , доля которых резко растет при приближении к $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.70$ эВ. В противоположность этому в области II фотопроводимость определяется всеми дефектами (D^0 и D^+), плотность которых возрастает при отдалении от точки $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.70$ эВ (рис. 5).

Вернемся теперь к обсуждению результатов об индуцированной светом кинетике фотопроводимости и рассмотрим вновь область I (рис. 4). Поскольку индуцированные светом дефекты находятся в состоянии D^0 , даже небольшое их число сильно увеличивает эффективное сечение захвата электронов. Поэтому и существует значительное расхождение между величинами γ и β . Что касается области II, то, как было сказано выше, значительного расхождения между величинами γ и β там

не отмечается, поскольку образование индуцированных светом дефектов (D^0) не может сильно изменить эффективное сечение захвата электронов.

Таким образом, данные о индуцированной светом кинетике σ_{ph} (рис. 4) соответствуют данным, представленным на рис. 5, и интерпретируются на основе одних и тех же представлений.

Далее проводился анализ результатов, полученных для пленок $a\text{-Si:H}$, принадлежащих к области I, чтобы в явном виде определить зависимость фотопроводимости от плотности дефектов при засветке. На рис. 6 (кривая 1) $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ представлена как функция $N_D/N_D(0)$ для одной из пленок. До засветки она характеризуется величиной $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.65$ эВ и, согласно [10], для нее $N_D^0/N_D^- \approx 0.1$. Видно, что $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ резко падает с ростом $N_D/N_D(0)$: степенная зависимость, близкая к $\sigma_{ph} \sim N_D^{-5}$, отвечает существующему значительному расхождению между величинами β и γ (рис. 2 и 4). Исходя из того, что σ_{ph} определяется не всеми дефектами, а только теми из них, которые находятся в состоянии D^0 , можно было ожидать обратной пропорциональности между величинами $\sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ и $\Delta N_D/N_D(0)$, где ΔN_D — плотность фотоиндуцированных дефектов, но этого не наблюдается для пленок, принадлежащих к области I. Для рассматриваемой выше пленки получается зависимость, близкая к $\sigma_{ph} \sim (\Delta N_D)^{-2}$ (рис. 6, кривая 2).

При проведенном анализе результатов, однако, не учитывался сдвиг уровня Ферми под действием засветки. Как следует из данных о σ_d рассматриваемой пленки, после 5 часов засветки ϵ_F сдвигается в точку, соответствующую собственному $a\text{-Si:H}$, где все дефекты

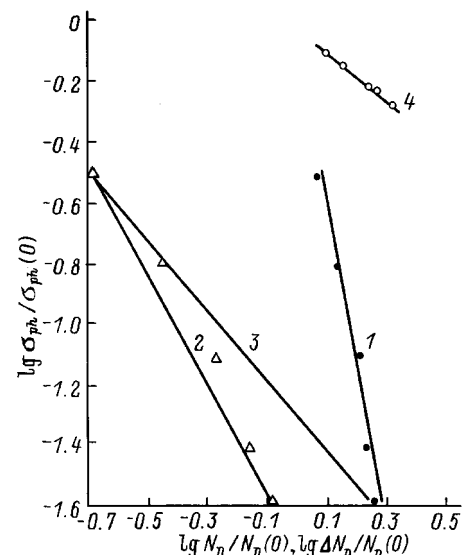


Рис. 6. Зависимость фотопроводимости от плотности дефектов при засветке (пленка 3, см. рис. 1 и 3) ($\sigma(0)$ и $N_D(0)$ — фотопроводимость и плотность дефектов до засветки). Кривая 1 построена в зависимости от $N_D/N_D(0)$, 2 — от $\Delta N_D/N_D(0)$, 3 — от плотности дефектов в состоянии D^0 (пояснение см. в тексте). 4 построена для пленки 4 (см. рис. 1 и 3) в зависимости от $N_D/N_D(0)$.

(существующие до засветки и индуцированные светом) находятся в состоянии D^0 . Поэтому, если на начальной стадии засветки, когда $N_{D^0}/N_{D^-} \simeq 0.1$, плотность дефектов в состоянии D^0 можно считать равной ΔN_D , то в конце засветки она равна N_D . Исходя из этого была построена кривая 3, рис. 6. Она с хорошей степенью точности действительно отражает обратную пропорциональность между σ_{ph} и плотностью дефектов, находящихся в состоянии D^0 .

Рассмотрим теперь данные, полученные для собственного $a\text{-Si:H}$. На рис. 6 представлена зависимость $\lg \sigma_{ph}/\sigma_{ph}(0)$ от $\lg N_D/N_D(0)$ для пленки N4 (кривая 4). Видно, что $\sigma_{ph} \sim N_D^{-1}$ (это соответствует равенству β и γ , рис. 2 и 4), а поскольку здесь $N_D = N_{D^0}$, то $\sigma_{ph} \sim N_{D^0}^{-1}$.

Как было показано выше, для пленки из области I аналогичный результат получается при обязательном учете изменения соотношения между N_{D^-} и N_{D^0} на начальной стадии засветки и сдвига уровня Ферми в точку $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.70$ эВ в конце засветки. Очевидно, что для собственного $a\text{-Si:H}$ этого не требуется. Что касается пленок из области II, подвергнутых засветке, то определить влияние дефектов в состоянии D^0 на их фотопроводимость не удастся, поскольку одновременно существующие дефекты в состоянии D^+ являются еще более эффективными центрами захвата электронов.

4. Заключение

В результате исследований индуцированной светом кинетики фотопроводимости ($\sigma_{ph} \sim t^{-\gamma}$) и плотности дефектов ($N_D \sim t^\beta$) для нелегированных пленок $a\text{-Si:H}$ при вариациях положения уровня Ферми ($\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.45\text{--}0.85$ эВ) было установлено, что соотношение между величинами γ и β сильно зависит от $\varepsilon_c - \varepsilon_F$. В области I, где $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.45\text{--}0.69$ эВ, γ существенно выше, чем β . Далее происходит резкое уменьшение величины β , и в области II, при больших $\varepsilon_c - \varepsilon_F$, $\gamma \simeq \beta$. Особенности индуцированной светом кинетики σ_{ph} объясняются различиями зарядовых состояний дефектов в зависимости от положения ε_F : преимущественно D^- в области I, D^0 для собственного материала ($\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.70$ эВ), преимущественно D^+ в области II. Вследствие этого в области I даже сравнительно небольшое увеличение N_D при засветке приводит к значительному увеличению эффективного сечения захвата электронов, а для собственного $a\text{-Si:H}$ и в области II этого не происходит. Поскольку пленки собственного $a\text{-Si:H}$ и пленки из области II отличаются более высокой стабильностью σ_{ph} . Было установлено также, что на индуцированную светом кинетику фотопроводимости $a\text{-Si:H}$ влияет не только зарядовое состояние дефектов до засветки, но и его изменение в процессе засветки и в результате сдвигов уровня Ферми, происходящих так, что в конечном счете он находится в точке $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.70$ эВ. При учете этого обстоятельства было показано, что фотопроводимость и плотность дефектов при засветке связаны следующим соотношением:

$\sigma_{ph} \sim N_{D^0}^{-1}$, которое для собственного $a\text{-Si:H}$ получается автоматически, так как для него $\gamma = \beta$, и все дефекты (до засветки и индуцированные) находятся в состоянии D^0 .

Таким образом, интерпретация данных об индуцированной светом кинетики фотопроводимости $a\text{-Si:H}$, полученных в настоящей работе, не требует привлечения предположений о каких-либо изменениях структуры в результате засветки, влияющих на σ_{ph} , кроме возрастания плотности дефектов. Однако изменения кинетики σ_{ph} в зависимости от положения уровня Ферми обусловлены выше перечисленными особенностями структуры пленок до их засветки, также зависящими от $\varepsilon_c - \varepsilon_F$: различные зарядовые состояния дефектов взаимосвязаны с особенностями структуры пленок $a\text{-Si:H}$.

Работа была поддержана грантом INTAS N 931916.

Список литературы

- [1] P. Tzanetakis, N. Kopidakis, M. Androulidaki, C. Kalpouzos, P. Stradins, H. Fritzsche. MRS Symp. Proc., **377**, 245 (1995).
- [2] C.M. Fortmann, R.M. Dawson, H.Y. Liu, C.R. Wronski. J. Appl. Phys., **76**, 768 (1994).
- [3] H.M. Branz, P.A. Fedders. MRS. Symp. Proc., **338**, 129 (1994).
- [4] F. Irrera. J. Appl. Phys., **75**, 1396 (1994).
- [5] D. Caputo, G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M.C. Rossi, G. Conte, G. Nobile, G. Fameli. J. Non-Cryst., **170**, 278 (1994).
- [6] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [7] О.А. Голикова. ФТП, **25**, 1517 (1991).
- [8] E. Sauvain, P. Pippoz, A. Shan, J. Hubin. J. Appl. Phys., **75**, 1772 (1994).
- [9] P. Morin, C. Godet, B. Equer, P. Roca i Cabarrocas. Proc. 12th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Amsterdam, April 1994) 687.
- [10] M. Sturzman, W.B. Jackson. Sol. St. Commun., **62**, 153 (1987).

Редактор В.В. Чалдышев

Effect of a defect charge state on light induced kinetics of $a\text{-Si:H}$ photoconductivity

O.A. Golikova

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The investigations of photoconductivity and defect density in undoped $a\text{-Si:H}$ films under light-soaking ($W = 114 \mu\text{W}/\text{cm}^2$; $\lambda < 0.9 \mu\text{m}$, 5h.) have been carried out. It was shown that $\sigma_{ph} \sim t^{-\gamma}$, $N_D \sim t^\beta$ and $\gamma > \beta$ or $\gamma \simeq \beta$ depending on Fermi level position before the light-soaking i.e. depending on defect charge states: D^- and D^0 or D^+ and D^0 . It was also shown that the defect transitions to the D^0 charge state due to the Fermi level shifts under light soaking affect light induced kinetics of σ_{ph} .