

# Распределение по энергии локализованных состояний в аморфном гидрогенизированном кремнии

© К.В. Коугия, Е.И. Теруков\*, И.Н. Трапезникова\*

Санкт-Петербургская государственная педиатрическая медицинская академия,  
194100 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 19 января 1999 г. Принята к печати 17 мая 1999 г.)

На основе анализа спектральных и температурных зависимостей нестационарной фотопроводимости в аморфном гидрогенизированном кремнии предложен метод определения спектральной зависимости коэффициента оптического поглощения и рассчитано распределение по энергии локализованных состояний, на которых происходит рекомбинация неравновесных дырок.

## Введение

Метод постоянной фотопроводимости (СРМ), предложенный в работах [1,2] и развиваемый до настоящего времени [3], остается одним из наиболее удобных и быстрых методов определения в широком спектральном диапазоне коэффициента оптического поглощения фотопроводящих аморфных материалов. Существенным допущением этого метода является предположение о том, что существует однозначная связь между уровнем стационарной фотопроводимости и кинетикой ее релаксации, или иными словами, о том, что поддержание постоянного уровня стационарной фотопроводимости влечет за собой независимость времени жизни фотоносителей от энергии кванта возбуждающего света (т.е.  $\sigma_{ph}(h\nu) = \text{const} \Rightarrow \tau(h\nu) = \text{const}$ ). В этих условиях при малых коэффициентах поглощения света ( $\alpha d \ll 1$ , где  $d$  — толщина образца) фотопроводимость равна

$$\sigma_{ph}(h\nu) = e n \mu = e \mu G \tau = e \mu \tau N_0 (1 - R) \alpha \eta, \quad (1)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $n$  и  $\mu$  — концентрация и подвижность основных носителей заряда (в нелегированном материале — электронов),  $G$  — скорость генерации электронно-дырочных пар,  $N_0$  — поток фотонов,  $\eta$  — квантовый выход, а  $R$  — коэффициент отражения. Поскольку предполагается, что в условиях постоянной фотопроводимости  $\tau(h\nu) = \text{const}$ , а  $\eta$  и  $R$  можно положить слабо зависящими от энергии кванта, окончательно получаем

$$\alpha(h\nu) \sim N_0^{-1}, \quad (2)$$

что позволяет определить спектральную зависимость коэффициента поглощения в широких пределах.

Однако, как показывают экспериментальные данные по кинетике фотопроводимости, измеренной в условиях  $\sigma_{ph}(h\nu) = \text{const}$ , зависимость  $\tau(h\nu)$  не только не постоянна (рис. 1), но близка к экспоненциальной при  $T \leq 100$  К и  $h\nu \leq 1.9$  эВ, а при комнатной температуре имеет ярко выраженные особенности, проявляющиеся тем сильнее, чем выше качество образцов [4,5].

В настоящей статье мы обсуждаем природу возникновения спектральной зависимости кинетики фотопроводимости и развиваем метод "уравнивания кинетик",

пригодный как для уточненного определения  $\alpha(h\nu)$ , так и для нахождения распределения плотности локализованных состояний по энергии.

## Исследованные образцы

Исследованные образцы были приготовлены методом ВЧ разложения силансодержащих газовых смесей в системе с емкостной связью и для измерений фотопроводимости были снабжены напыленными контактами в копланарной конфигурации.

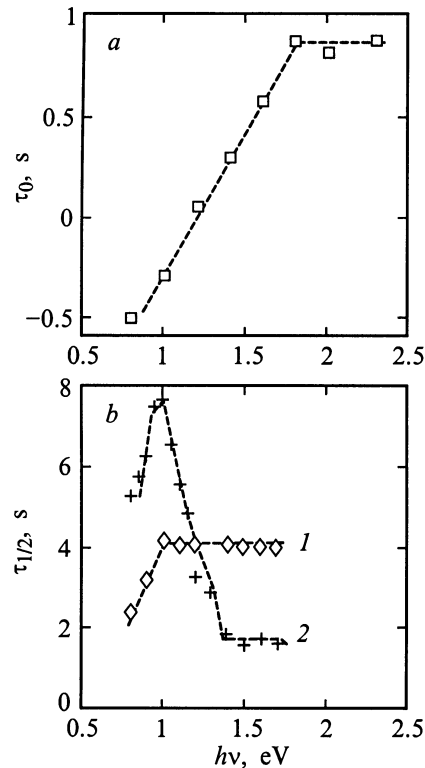


Рис. 1. Типичные спектральные зависимости характерных времен спада фототока, измеренные в условиях "постоянной фотопроводимости":  $a$  —  $T = 80$  К,  $a$ -Si:H произвольного качества,  $b$  —  $T = 293$  К, 1 —  $a$ -Si:H "низкого" качества, 2 —  $a$ -Si:H "приборного" качества.

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Обсуждение экспериментальных результатов мы начнем с области температур  $T \approx 100$  К, т.е. с области минимальных температурных возмущений. Как было показано ранее, при таких температурах особенности фотопроводимости могут быть объяснены в рамках простой модели, согласно которой фотопроводимость осуществляется за счет перескоков электронов в хвосте зоны проводимости, дырки сильно локализованы и практически неподвижны, а рекомбинация неравновесных носителей осуществляется туннельным образом [6,7]. В такой модели кинетика поддается численному анализу:

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= e\mu n(t) = e\mu p(t) \\ &= e\mu N_h \int_0^{\infty} g(r) f^{ss}(r, G) e^{-t/\tau(r)} dr, \end{aligned} \quad (3)$$

а стационарная фотопроводимость может быть рассчитана на следующим образом:

$$\sigma_{ss} = e\mu n_{ss} = e\mu p_{ss} = N_h \int_0^{\infty} g(r) f^{ss}(r, G) dr, \quad (4)$$

где  $n_s$  и  $n(t)$  — стационарная и релаксирующая после выключения света концентрации неравновесных электронов, осуществляющих фотопроводимость и имеющих подвижность  $\mu$ , а  $p_{ss}$  и  $p(t)$  — соответствующие концентрации неравновесных дырок, причем во все моменты времени  $p = n$  по условию электронейтральности. Остальные параметры таковы:  $N_h$  — концентрация центров локализации и рекомбинации для дырок,  $f^{ss}(r, G)$  — функция их заполнения в стационарных условиях,  $\tau(r)$  — время жизни дырки на данном центре, определяемое расстоянием до ближайшего центра локализации электронов,  $g(r)$  — функция распределения по расстояниям до ближайшего центра локализации электронов.

Для функции  $g(r)$  в случае некоррелированного распределения дырочных и электронных центров локализации справедливо распределение Рейсса [8]:

$$g(r) = \frac{3r^2}{R^3} \exp\left(-\frac{r^3}{R^3}\right), \quad (5)$$

где  $R^3 = 3/(4\pi N_e)$ , а  $N_e$  — концентрация центров локализации для электронов.

Время жизни  $\tau(r)$  в случае туннельной рекомбинации экспоненциально зависит от расстояния:

$$\tau(r) = \nu_0^{-1} \exp(2r/a), \quad (6)$$

где  $\nu_0 = 10^{12}$  Гц — фононная частота [9], а  $a \approx 12$  Å — радиус локализации электрона [10].

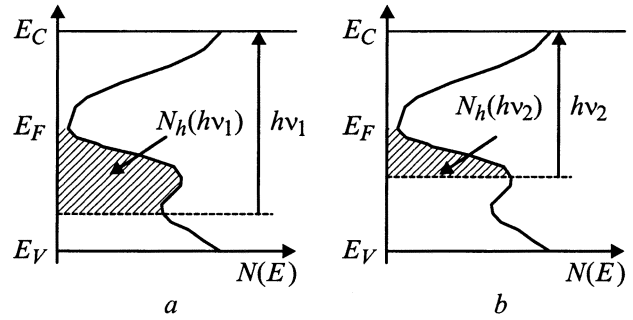


Рис. 2. Схема возникновения спектральной зависимости концентрации дырочных центров локализации ( $h\nu_1 > h\nu_2$ ).

И наконец, функция стационарного заполнения  $f^{ss}(r, G)$  при небольших  $G$  находится из условий равенства генерации и рекомбинации, приходящихся на один центр локализации:

$$G(1 - f^{ss}(r, G))/N_h = f^{ss}(r, G)/\tau(r), \quad (7)$$

откуда

$$f^{ss}(r, G) = \frac{1}{1 + \frac{N_h}{G\tau(r)}}. \quad (8)$$

Наличие спектральной зависимости скорости спада фотопроводимости от постоянного начального уровня или, что то же самое, отсутствие однозначной связи между уровнем стационарной фотопроводимости и кинетикой ее релаксации означает отсутствие квазиравновесия в системе неравновесных носителей, т.е. тот факт, что их распределение невозможно однозначно описать, задав только положение квазиуровней Ферми. Если учесть, что при рассматриваемой температуре затруднен процесс термализации неравновесных носителей (и в особенности дырок, в силу развитости хвоста  $V$ -зоны), то в первом приближении можно считать, что каждая дырка рекомбинирует примерно с того энергетического уровня, на котором она родилась. Следовательно, существует зависимость концентрации локализованных состояний, вовлеченных в процесс рекомбинации, от энергии квантов возбуждения —  $N_h(h\nu)$ , причем эта функция имеет тенденцию к росту с увеличением  $h\nu$ . Все вышесказанное показано на рис. 2, на котором приведена схема, поясняющая возникновение зависимости  $N_h(h\nu)$ .

В условиях постоянной фотопроводимости, т.е.  $\sigma_{ss}(h\nu) = e\mu p_{ss}(h\nu) = \text{const}$ , из (4) и (8) следует, что

$$\int_0^{\infty} \frac{g(r)}{1 + \frac{N_h(h\nu)}{G(h\nu)\tau(r)}} dr \sim \frac{\text{const}}{N_h(h\nu)}, \quad (9)$$

откуда в свою очередь следует, что с увеличением  $h\nu$  (а следовательно, и  $N_h(h\nu)$ ) подынтегральное выражение должно уменьшаться, что может происходить только за счет уменьшения отношения  $G(h\nu)/N_h(h\nu)$ , что, как следует из очевидного анализа, будет приводить к замедлению кинетики фотопроводимости. Таким образом

можно объяснить факт замедления кинетики по мере роста энергии кванта возбуждения в условиях постоянной фотопроводимости. К обсуждению возникающего при  $h\nu_r \approx 1.9$  эВ порога, выше которого кинетика не зависит от энергии кванта, мы вернемся несколько позже.

Если теперь отказаться от поддержания постоянно-го уровня стационарной фотопроводимости и, варьируя  $G(h\nu)$ , добиваться совпадения кинетик, соответствующих разным энергиям кванта, то мы придем к методу "уравнения кинетик", позволяющему расширить границы определения спектральной зависимости коэффициента поглощения по сравнению с методом постоянной фотопроводимости. Уравнивание кинетик подразумевает, что независимым от энергии кванта поддерживается отношение  $\sigma(t, h\nu)/\sigma_{ss}(h\nu) \equiv f(t)$ , при этом очевидно, что от энергии кванта не будут зависеть ни время фотоответа  $\tau_0(h\nu) \equiv \lim_{t \rightarrow 0} \frac{d\sigma(t, h\nu)}{dt} \frac{1}{\sigma_{ss}(h\nu)} \equiv \lim_{t \rightarrow 0} f(t)$ , ни стационарное время жизни  $\tau(h\nu) = \text{const}(h\nu)$ , поэтому из уравнения (1) следует, что

$$\alpha(h\nu) \sim \sigma_{ss} N_0^{-1}, \quad (10)$$

где, подчеркнем,  $\sigma_{ss}(h\nu)$  — уровень стационарной фотопроводимости, который нужно поддерживать (меняя поток фотонов  $N_0$ ) таким, чтобы обеспечить независимость от энергии кванта скорости спада фототока после выключения освещения.

На рис. 3 приведены спектральные зависимости  $\alpha(h\nu)$ , измеренные методами постоянной фотопроводимости при 293 и 80 К и уравнивания кинетик при 80 К, т.е. в той температурной области, где ярко выражена спектральная зависимость фотопроводимости. Как можно видеть, метод постоянной фотопроводимости показывает при 80 К рост  $\alpha(h\nu)$ , что может быть ложно трактовано, как рост плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. При той же температуре

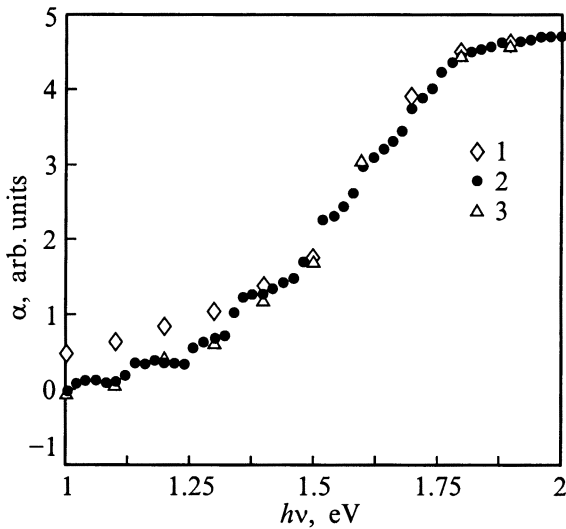


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента оптического поглощения, измеренные при различных температурах методами постоянной фотопроводимости (1 — 293 К, 2 — 80 К) и уравнивания кинетик (3 — 80 К).

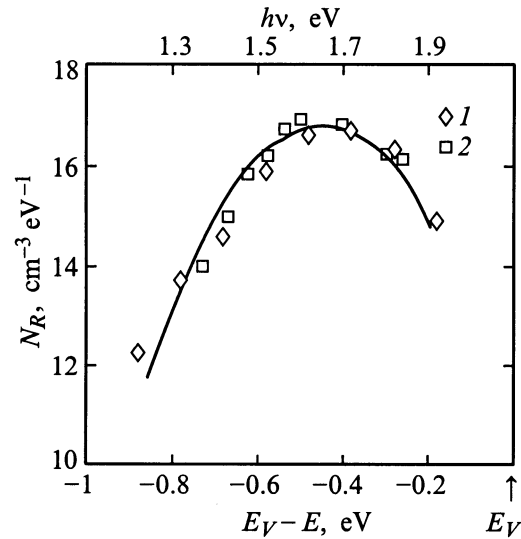


Рис. 4. Сравнение распределений по энергии дырочных центров локализации, полученных из обработки спектральных (1) и температурных (2) зависимостей кинетики фотопроводимости.

метод уравнивания кинетик дает результаты, совпадающие с высокотемпературными и исключающие ложную трактовку.

Вторым результатом метода уравнивания кинетик оказывается возможность определения распределения по энергии локализованных состояний, доступных для неравновесных дырок. Действительно, постоянство кинетики означает независимость от  $h\nu$  подынтегрального выражения в уравнении (3), а следовательно, и аналогичного выражения в уравнении (4), из чего можно сделать вывод о том, что в условиях постоянной кинетики

$$\sigma_{ss}(h\nu) \sim N_h(h\nu). \quad (11)$$

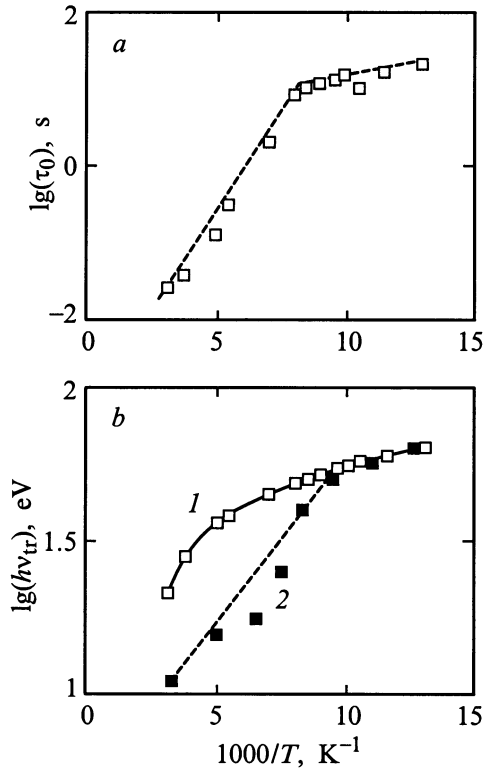
Из рис. 2 видно, что в первом приближении можно положить

$$N_h(h\nu) = \int_{E_\mu - h\nu}^{E_F} N_R(E) dE, \quad (12)$$

где  $N_R(E)$  — распределение по энергии центров локализации для дырок, а  $E_\mu$  — щель подвижности. Комбинация уравнений (11) и (12) позволяет определить характер этого распределения:

$$N_R(E = E_\mu - h\nu) = \frac{dN_h(h\nu)}{d(h\nu)} \sim \frac{d\sigma_{ss}(h\nu)}{d(h\nu)}. \quad (13)$$

Результаты расчетов по формуле (13) приведены на рис. 4, из которого видно, что кривая распределения дырочных центров рекомбинации имеет колоколообразную форму, причем привязку по энергии можно осуществить, используя величину  $h\nu_r$ , как то будет показано далее.



**Рис. 5.** Температурные зависимости: *a* — времени фотоответа, *b* — пороговой энергии кванта, экспериментальной (1) и расчетной (2).

Обратимся теперь к анализу пороговой величины  $h\nu_{tr}$ , выше которой кинетика фотопроводимости перестает зависеть от энергии кванта возбуждения (рис. 1). Вообще говоря, независимость кинетики от  $h\nu$  при больших энергиях кванта подразумевает, что термализация неравновесных дырок имеет двухступенчатый характер: вслед за стремительной термализацией по делокализованным состояниям и развитому хвосту валентной зоны следует затрудненная и замедленная термализация по более глубоким состояниям. Таким образом, разумно предположить, что величина  $h\nu_{tr} = 1.9$  эВ может служить для определения щели подвижности ( $E_\mu$ ).

Очевидно, что в рамках такого подхода по мере роста температуры должно происходить уменьшение величины  $h\nu_{tr}$  вследствие ускорения процессов термализации. Как было отмечено ранее, такое уменьшение  $h\nu_{tr}$  будет коррелировать с ускорением кинетики [6]. Такая корреляция действительно наблюдается и пример ее приведен на рис. 5.

Эту корреляцию, существующую между величинами  $h\nu_{tr}$  и  $\tau_0$  (время фотоответа, характеризующее скорость начального спада фотопроводимости), можно оценить количественно, исходя из простых соображений. Для этого следует вспомнить, что величина времени фотоответа  $\tau_0$  определяется опустошением самых быстрых из заполненных каналов рекомбинации, а величина пороговой энергии кванта  $h\nu_{tr}$  характеризует "глубину

термализации". Иными словами, термический выброс из состояний, расположенных ближе чем  $E_\mu - h\nu_{tr}$  от порога подвижности  $V$ -зоны, происходит за времена меньшие, чем самое малое время рекомбинации. Это простое рассуждение показывает, что  $h\nu_{tr}$  играет роль "порога", на котором сравниваются самое быстрое время рекомбинации (т.е.  $\tau_0$ ) и время термического выброса в делокализованные состояния, приблизительно равное  $\nu_0^{-1} \exp(- (E_\mu - h\nu_{tr})/kT)$ . Из этого следует соотношение, связывающее  $h\nu_{tr}$  и  $\tau_0$ :

$$E_\mu - h\nu_{tr} \approx kT \ln(\nu_0 \tau_0). \quad (14)$$

Результаты расчета по формуле (3.1.2) приведены на рис. 5. Наилучшее совпадение с экспериментом получено при величине щели подвижности  $E_\mu = 2.0$  эВ, хорошо согласующейся с данными других авторов [11].

Другой способ "сканирования" распределения локализованных состояний по энергии состоит в вариации температурного возмущения. Действительно, рост температуры будет приводить к "превращению" центров прилипания в центры рекомбинации и, следовательно, к уменьшению концентрации неравновесных носителей, захваченных на центрах локализации. Таким образом, температурная зависимость стационарной концентрации неравновесных дырок может дать информацию о распределении по энергии локализованных состояний.

При не слишком высоких температурах, когда скорость генерации неравновесных носителей превосходит скорость их термического "перемешивания", справедливо утверждение о том, что заполнены те дырочные центры локализации, для которых удельная скорость генерации превосходит сумму скоростей рекомбинации и термического выброса, и, следовательно, стационарную концентрацию неравновесных дырок можно оценить как:

$$p^{ss}(T) \approx \iint g(r) N_R(E) dr dE, \quad (15)$$

где  $N_R(E)$  — распределение дырочных центров локализации по энергии, а интегрирование проводится по области, в которой выполняется условие  $\nu_0 \exp(-E/kT) + \nu_0 \exp(-2r/a) < G/N_h$ .

В виде очень сильного упрощения в (15) сделано предположение о том, что вероятность термического выброса из локализованного состояния в  $V$ -зону равна  $\nu_0 \exp(-E/kT)$ . Точнее, эта вероятность из принципа детального равновесия оценивается как  $W(E) \exp(-E/kT)$ , где  $W(E)$  — вероятность перехода дырки из делокализованного состояния на дырочный центр локализации. Для кристаллических полупроводников  $W(E)$  пропорционально сечению захвата на уровень и мало зависит от энергии перехода. В аморфных полупроводниках волновая функция носителя даже в делокализованных состояниях сильно модулирована, поэтому, вероятно, правильнее было бы использовать  $W(E)$  в виде, предлагаемом в [12].

Выражение (15) поддается дальнейшим оценкам:

$$p^{ss}(T) \approx \int_A^\infty N_R(E) dE \cdot \int_B^\infty g(r) dr, \quad (16)$$

где  $A = kT \ln(N_R^* \nu_0 / G)$ , а  $B = a/2 \ln \frac{N_R^* \nu_0 / G}{1 + (N_R^* \nu_0 / G) \exp(-E/kT)}$ .

Заменяя с целью упрощения  $(1 + (N_R^* \nu_0 / G) \times \exp(-E/kT))^{-1}$  на ступенчатую функцию и подставляя выражение (5) для функции  $g(r)$ , окончательно получаем уравнение, описывающее температурную зависимость стационарной концентрации неравновесных дырок:

$$p^{ss}(T) \approx \exp \left[ - \left( \frac{a}{2R} \ln \frac{N_R^* \nu_0}{G} \right)^3 \right] \int_C^\infty N_R(E) dE, \quad (17)$$

где  $C = kT \ln(N_R^* \nu_0 / G)$ .

Уравнение (17) позволяет вычислять распределение дырочных центров рекомбинации по энергии  $N_R(E)$ . Действительно, вводя обозначение

$$\varepsilon \equiv kT \ln(N_R^* \nu_0 / G), \quad (18)$$

окончательно получаем

$$N_R(\varepsilon) = \frac{\exp \left[ \left( \frac{a}{2R} \ln \frac{N_R^* \nu_0}{G} \right)^3 \right]}{kT \ln \frac{N_R^* \nu_0}{G}} dp^{ss}(T) / dT. \quad (19)$$

Используя зависимость  $p^{ss}(T)$ , полученную ранее [7], можно рассчитать распределение дырочных центров рекомбинации по энергии  $N_R(E)$ . Результаты расчета представлены на рис. 4. Полученное распределение имеет колоколообразный характер и может быть совмещено с полученным из обработки спектральной зависимости при величине  $E_\mu = 2.1$  эВ. Разумное согласие формы кривых, полученных разными методами, и близость оценок величины щели подвижности подтверждают последовательный и самосогласованный характер развиваемой модели.

В заключение остановимся на спектральной зависимости кинетики фотопроводимости вблизи комнатных температур. Как видно из рис. 1, для этой температурной области характерно наличие ярко выраженного пика, что может искажать данные по зависимости  $\alpha(h\nu)$ , полученные методом постоянной фотопроводимости. К сожалению, корреляция методом уравнивания кинетик в данном случае невозможна, так как кинетики, измеренные по разные стороны пика, имеют разный характер и не могут быть совмещены ни при каких уровнях генерации. Нашу следующую работу мы планируем посвятить более детальному исследованию природы возникновения этого пика.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS 97-1910.

## Список литературы

- [1] M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, A. Triska. Sol. St. Commun., **39**, 1199 (1982).
- [2] А.Г. Казанский, Е.П. Миличевич. ФТП, **18**, 1819 (1984).
- [3] M. Vanecek, J. Kocka, A. Poruba, A. Fejfar. J. Appl. Phys., **78**, 6203 (1996).
- [4] K. Pierz, H. Mell, E.I. Terukov. J. Non-Cryst. Sol., **77/78**, 547 (1985).
- [5] K.V. Koughia, E.I. Terukov. J. Non-Cryst. Sol., **137&138**, 603 (1991).
- [6] A.A. Andreev, A.V. Zherzdev, A.I. Kosarev, K.V. Koughia, I.S. Shlimak. Sol. St. Commun., **52**, 589 (1984).
- [7] К.В. Коугия, Е.И. Теруков, В. Фус. ФТП, **32**, 27 (1998).
- [8] H. Reiss, C.S. Fuller, F.J. Morin. Bell. Syst. Techn. J., **35**, 535 (1956).
- [9] V. Chech, F. Schauer, J. Stuchlik. J. Non-Cryst. Sol. (to be published).
- [10] C. Tsang, R.A. Street. Phys. Rev., B, **19**, 3027 (1979).
- [11] R.H. Bube, L.E. Benator, K.P. Bube. J. Appl. Phys., **79**, 1926 (1996).
- [12] В.И. Абакумов, В.И. Перель, И.Н. Ясиевич. ФТП, **12**, 3 (1978).

Редактор В.В. Чалдышев

## Localized state energy distribution in amorphous hydrogenated $\alpha$ -Si:H

K.V. Koughia, E.I. Terukov\*, I.N. Trapeznikova\*

St. Petersburg State Paediatric Academy,  
194100 St. Petersburg, Russia

\*Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** A method of finding optical absorption coefficient spectral dependence is offered. The method is based on the analysis of spectral and temperature dependencies of transient photoconductivity in an amorphous hydrogenated silicon. A distribution of localized states controlling the recombination of excess holes is also calculated.