Особенности фотоэлектрических свойств слоистых пленок аморфного гидрированного кремния

© И.А. Курова, Н.Н. Ормонт¶

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет), 119992 Москва, Россия

(Получена 12 апреля 2010 г. Принята к печати 26 апреля 2010 г.)

Исследованы температурные зависимости фотопроводимости слоистых и стандартных нелегированных пленок аморфного гидрированного кремния в широкой области температур (130-420 K) и интенсивностей освещения $(0.1-60 \text{ MBt} \cdot \text{cm}^{-2})$. Установлено, что более высокая фоточувствительность слоистых пленок по сравнению со стандартными пленками определяется малой темновой проводимостью слоистых пленок вследствие более глубокого положения равновесного уровня Ферми в запрещенной зоне и отсутствием температурного гашения их фотопроводимости. Показано, что эти особенности электрических и фотоэлектрических свойств слоистых пленок можно объяснить малой концентрацией оборванных связей кремния по сравнению с концентрацией связанных с кислородом акцепторных центров, имеющих большой коэффициент захвата для дырок.

1. Введение

В работе [1] было обнаружено, что слоистые пленки аморфного гидрированного кремния (*a*-Si:H) имеют высокую фоточувствительность в интервале температур 130–420 К. При комнатной температуре и интенсивности $W = 75 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ отношение фотопроводимости к темновой проводимости достигает величины $k = \frac{\sigma_{\text{рh}}}{\sigma_d} \approx 10^7$. Согласно [2,3], слоистые пленки имеют также более высокую устойчивость к световому воздействию. Эти свойства слоистых пленок интересны с научной точки зрения и важны для практического применения. Однако их природа до сих пор не ясна. Следовательно, необходимо более детальное изучение электрических и фотоэлектрических свойств слоистых пленок *a*-Si:H.

В настоящей работе проведены исследования темновой проводимости (ТП) и фотопроводимости (ФП) слоистых пленок *a*-Si:Н и для сравнения — однородных стандартных пленок *a*-Si:Н приборного качества в широких областях температур и интенсивностей освещения. Такие исследования позволяют установить особенности рекомбинации электронов и дырок, а также распределения плотности электронных состояний в запрещенной зоне, определяющие электрические и фотоэлектрические свойства пленок *a*-Si:H.

2. Образцы и методика измерений

В работе исследовались слоистые и стандартные однородные пленки *a*-Si:H, выращенные в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете. Слоистые пленки были получены методом циклического плазмохимического осаждения с обработкой каждого слоя в водородной плазме. Толщина слоистых и стандартных пленок составляла 1 мкм. Контакты планарной конфигурации были сделаны из алюминия. Вольт-амперные характеристики пленок были линейны в широкой области напряжений. Ширина запрещенной зоны, определенная по методу Тауца, составляла 1.82 эВ для слоистой пленки и 1.78 эВ для стандартной пленки.

В работе проводились измерения температурных зависимостей ТП $\sigma_d(T)$ и ФП $\sigma_{ph}(T)$ пленок после их отжига в вакууме при $T = 190^{\circ}$ С в течение 1 ч. Измерения проводились в области температур 130–420 К при нагреве пленок после их медленного охлаждения от температуры отжига. Чтобы предотвратить световую деградацию пленок, ФП измерялась при кратковременном освещении пленок галогенной лампой с ИК-светофильтром. Для изменения интенсивности использовался набор нейтральных светофильтров, уменьшающих интенсивность освещения пленки в пределах 75–0.08 мВт · см⁻².

3. Результаты измерений

На рис. 1 приведены температурные зависимости $\Phi\Pi$ (кривые 1-6) отожженной слоистой пленки *a*-Si:Н при различных интенсивностях освещения и температурная зависимость $\Pi\Pi$ (кривая 7) этой пленки. На рис. 2 приведены аналогичные зависимости для отожженной стандартной однородной пленки *a*-Si:H.

Из рис. 1 и 2 видно, что ТП слоистой и стандартной пленок *a*-Si:Н экспоненциально зависят от температуры во всем исследованном интервале температур, но энергии активации ТП этих пленок различны и составляют соответственно 0.95 и 0.8 эВ.

Представленные на рис. 1 и 2 температурные зависимости ФП для слоистой и стандартной пленок *a*-Si:H существенно различаются. Температурные зависимости ФП стандартной пленки (кривые 1-4 на рис. 2) более сложные: при всех интенсивностях освещения имеется область температурного гашения ФП. При этом T_q температура начала гашения ФП — смещается в область более высоких температур при увеличении интенсивности освещения. Температурная зависимость $\sigma_{ph}(T_q)$ для

[¶] E-mail: ormont@phys.msu.ru



Рис. 1. Температурные зависимости ФП ($\sigma_{\rm ph}$) при разных интенсивностях освещения W (1-6), мВт/см², и ТП (σ_d) (7) слоистой пленки *a*-Si:H: I - 75, 2 - 16, 3 - 5.3, 4 - 0.85, 5 - 0.46, 6 - 0.085. На кривых (1-6) сплошными кружками обозначены точки, соответствующие началу уменьшения скорости $V_{\rm ph}$ (см. рис. 3). Прямая 8, проведенная через эти точки, характеризуется энергией активации $E - E_V = 0.63$ эВ.



Рис. 2. Температурные зависимости $\Phi\Pi$ (σ_{ph}) при разных интенсивностях освещения W (1-4), мВт/см², и ТП (σ_d) (5) стандартной нелегированной пленки *a*-Si:H: 1 - 50, 2 - 12.6, 3 - 2.8, 4 - 0.7. Прямая 6, проведенная через точки, соответствующие началу температурного гашения $\Phi\Pi$, характеризуется энергией активации $E - E_V = 0.4$ эВ.

разных интенсивностей освещения (кривая 6 на рис. 2) определяется экспонентой с энергией активации 0.4 эВ. Измерения зависимости величины ФП от интенсивности освещения при фиксированной температуре показали, что эта зависимость степенная ($\sigma_{\rm ph} \propto W^{\gamma}$) и показатель степени $\gamma > 1$ при тех температурах, когда наблюдается температурное гашение ФП.

На рис. 1 видно, что температурная зависимость $\Phi\Pi$ слоистой пленки более простая — наблюдается монотонное увеличение $\Phi\Pi$ с температурой и температурное гашение $\Phi\Pi$ отсутствует для всех интенсивностей

освещения в интервале 75–0.085 мВт · см⁻². Однако в некоторой области температур рост ФП с температурой уменьшается. На рис. З показаны температурные зависимости $V_{\rm ph} = \frac{\Delta \sigma_{\rm ph}}{\Delta T}$ — скорости возрастания ФП пленки с температурой. Видно, что при всех интенсивностях освещения имеется область температуры, где скорость $V_{\rm ph}$ уменьшается с ростом температуры, при этом T_V — температура начала этого процесса — увеличивается с ростом интенсивности освещения. Эта зависимость T_V от интенсивности освещения слоистой пленки аналогична изменению с интенсивностью температуры начала гашения ФП стандартной пленки — $T_{\rm q}$. Температурная



Рис. 3. Температурные зависимости скорости возрастания $\Phi\Pi$ с температурой $\left(V_{\rm ph} = \frac{\Delta\sigma_{\rm ph}}{\Delta T}\right)$ для слоистой пленки при разных интенсивностях освещения W (1-6), мВт/см²: 1 — 75, 2 — 16, 3 — 5.3, 4 — 0.85, 5 — 0.46, 6 — 0.085. Сплошными кружками обозначены точки, соответствующие началу уменьшения скорости $V_{\rm ph}$. T_1 , T_2 , T_3 — температуры, при которых измерены зависимости $\Phi\Pi$ от интенсивности освещения (рис. 4).



Puc. 4. Зависимости ΦΠ слоистой пленки *a*-Si:H от интенсивности освещения при разных температурах. $I - T_1 = 150$ K, $\gamma_1 = 0.78$; $2 - T_2 = 240$ K, $\gamma_2 = 0.96$ (W < 1 мBT · cm⁻²), $\gamma_2 = 0.78$ (W > 1 мBT · cm⁻²); $3 - T_2 = 400$ K, $\gamma_2 = 0.9$.

зависимость $\sigma_{ph}(T_V)$ при разных интенсивностях освещения (кривая 8 на рис. 1) имеет экспоненциальную зависимость от температуры с энергией активации 0.63 эВ.

На рис. 4 приведены зависимости ФП слоистой пленки от интенсивности освещения, измеренные при температурах $T_1 = 150$, $T_2 = 240$ и $T_3 = 400$ К. Эти температуры отмечены на рис. 3. Видно, что они относятся к температурным областям с разной зависимостью $V_{\rm ph}(T)$: T_1 и T_3 находятся в области роста $V_{\rm ph}$ с температурой, T_2 — в области падения $V_{\rm ph}$ для малых интенсивностей освещения и в области роста $V_{\rm ph}$ с температурой при больших интенсивностях. Из рис. 4 видно, что при T_1 и T_3 зависимость $\sigma_{\rm ph} \propto W^{\gamma}$ для всей области интенсивностей освещения определяется одной величиной параметра γ ($\gamma_1 = 0.78$ и $\gamma_3 = 0.85$). При T_2 в области больших интенсивностей, где $T_2 < T_V$, величина $\gamma_2 = 0.78$. В области же малых интенсивностей, где $T_2 > T_V$, параметр γ_2 увеличивается до значения 0.96.

4. Обсуждение результатов измерений

Из полученных в работе экспериментальных данных следует, что слоистые пленки *a*-Si:Н имеют большую величину отношения $\frac{\sigma_{\text{ph}}}{\sigma_{\text{d}}}$, определяющего фоточувствительность материала. Большая величина этого отношения обусловлена малой ТП и высокой ФП. Малая ТП слоистых пленок определяется положением равновесного уровня Ферми E_{F} глубоко в запрещенной зоне согласно соотношению

$$\sigma_{\rm d} = \sigma_{\rm min} \exp\left(-\frac{E_C - E_{\rm F}}{kT}\right),\tag{1}$$

где $\sigma_{\min} = 200 \text{ Cm}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$. При комнатной температуре для слоистой пленки величина $E_C - E_F$ составляет 0.86 эВ, для стандартной пленки — 0.75 эВ. Более глубокое положение уровня Ферми в запрещенной зоне слоистой пленки может быть обусловлено наличием существенной концентрации акцепторных уровней в нижней половине запрещенной зоны. Этими уровнями могут быть обнаруженные в *a*-Si:Н акцепторные уровни, связанные с кислородом и расположенные в области энергий 0.38–0.78 эВ выше потолка валентной зоны [4,5].

Характерной особенностью $\Phi\Pi$ слоистой пленки *a*-Si:Н является отсутствие температурного гашения $\Phi\Pi$ в области исследованных интенсивностей и температур, в то время как для стандартной пленки *a*-Si:Н в тех же условиях наблюдается температурное гашение $\Phi\Pi$.

Наиболее детально температурная зависимость ФП стандартных пленок *a*-Si:Н исследовалась в теоретических работах последних лет [6,7], где проведено компьютерное моделирование изменения ФП в широкой области температур 30–470 К. В этих работах моделировалась температурная зависимость неравновесной концентрации свободных электронов на основе системы

уравнений кинетики, в которой использовалось распределение плотности состояний в запрещенной зоне, включающее экспоненциальные хвосты зоны проводимости и валентной зоны и плотность состояний оборванных связей, рассчитанную согласно Defect Pool Model [8,9]. Коэффициенты захвата электронов и дырок на уровни хвостов зон и оборванных связей принимались различными по величине. Коэффициенты захвата электронов на уровни хвоста зоны проводимости и оборванных связей были значительно больше, чем коэффициенты захвата электронов на уровни хвоста валентной зоны, а коэффициенты захвата дырок на уровни хвоста валентной зоны были значительно больше, чем на другие уровни в запрещенной зоне. В этих работах получено, что при температурах меньше 100 К ФП определяется прыжковой проводимостью электронов, захваченных на уровни хвоста зоны проводимости, а при температуре выше 120 К преобладает зонная электронная проводимость и концентрация электронов в зоне определяется практически скоростью их рекомбинации на уровнях хвоста валентной зоны, заполненных в основном дырками. При этом уровни оборванных связей заполнены в основном электронами. С увеличением температуры в интервале 130 < T < 250 К происходит освобождение уровней хвоста валентной зоны от дырок и заполнение дырками уровней оборванных связей кремния. Вследствие этой перезарядки рекомбинационных уровней скорость рекомбинации электронов на уровнях хвоста валентной зоны уменьшается, а на уровнях оборванных связей — увеличивается. При некоторой температуре T_a эти скорости рекомбинации становятся близки по величине и их суммарная скорость достигает минимума, а, следовательно, ФП — максимума. При дальнейшем повышении температуры суммарная скорость рекомбинации возрастает за счет увеличения с температурой скорости рекомбинации электронов на уровнях оборванных связей. В результате этого возникает температурное гашение ФП. Рассчитанные в этих работах температурные зависимости ФП для стандартных пленок *a*-Si:H с различным положением в запрещенной зоне равновесного уровня Ферми хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [10]. Исследованные в настоящей работе для стандартных пленок *a*-Si:Н зависимости температуры начала гашения ФП от интенсивности освещения не рассматривались в работах [6,7].

Эти зависимости можно качественно объяснить в рамках модели Бьюба—Роуза, предложенной для кристаллических полупроводников с локальными уровнями в запрещенной зоне, имеющими разные по величине коэффициенты захвата для электронов и дырок [11]. В этой модели для пленок *a*-Si:Н непрерывное распределение плотности состояний в запрещенной зоне заменяется эффективным уровнем рекомбинации хвоста валентной зоны (уровень I) и эффективным уровнем для состояний оборванных связей кремния (уровень 2) [12,13]. Гашение ФП определяется значительным уменьшением времени жизни электронов при увеличении температуры. Это происходит в интервале температур, где осуществляется

перезарядка уровней 1 и 2. Уровень 1 имеет большой коэффициент захвата для дырок, а уровень 2 — большой коэффициент захвата для электронов. При низких температурах уровень 1 заполнен в основном дырками, а уровень 2 — электронами. При этом время жизни электронов определяется их рекомбинацией на уровне 1. При повышении температуры в некотором температурном интервале происходит перезарядка уровней 1 и 2: уменьшается заполнение дырками уровня 1 и растет заполнение дырками уровня 2. В результате время жизни электронов уменьшается и ФП падает. Начало гашения ФП определяется температурой, при которой вероятность рекомбинации дырки на эффективном уровне 1сравнивается с вероятностью тепловой генерации дырки с этого уровня [14]:

$$\alpha_n n_q = \alpha_p N_V \exp\left(-\frac{E - E_V}{kT_q}\right). \tag{2}$$

Здесь n_q — стационарная концентрация электронов в зоне проводимости при T_q — температуре начала гашения ФП для данной интенсивности освещения, α_n и α_p — коэффициенты захвата электронов и дырок на эффективный уровень $I, E - E_V$ — положение эффективного рекомбинационного уровня I в запрещенной зоне, N_V — эффективная плотность состояний в валентной зоне.

Из соотношения (2) видно, что при увеличении интенсивности освещения пленки, когда n_q растет, температура T_q увеличивается. Из температурной зависимости $n_q(T_q)$ можно определить положение в запрещенной зоне эффективного рекомбинационного уровня 1. В настоящей работе величина $E - E_V$ для стандартной пленки, где наблюдалось температурное гашение ФП, определялась по температурной зависимости $\sigma_{\rm ph}(T_q)$, так как подвижность свободных электронов в *a*-Si:H практически не зависит от температуры. Найденное значение $E - E_V = 0.4$ эВ согласуется с эффективной энергией активации центров захвата дырок в хвосте валентной зоны стандартных пленок *a*-Si:H [15].

Перезарядка эффективных уровней рекомбинации 1 и 2 происходит и при изменении интенсивности освещения, когда температура пленки $T \ge T_q$. При большой интенсивности освещения эффективный уровень 1 заполнен дырками, а уровень 2 — электронами и время жизни электронов определяется их рекомбинацией на уровне 1 и имеет большую величину. При уменьшении интенсивности освещения до некоторого значения, зависящего от температуры пленки, заполнение дырками эффективного рекомбинационного уровня 2. В результате этого время жизни электронов и ФП уменьшаются, а зависимость $\sigma_{\rm ph} \propto W^{\gamma}$ становится суперлинейной (параметр γ превышает единицу).

В настоящей работе в слоистой пленке гашения $\Phi\Pi$ не было при всех интенсивностях освещения, а наблюдался эффект уменьшения скорости роста $\Phi\Pi$ с температурой ($V_{\rm ph}$), причем температура начала этого процесса увеличивалась с ростом интенсивности освещения. В температурном интервале, где наблюдалось

падение скорости V_{ph}, происходило также увеличение параметра у в области малых значений интенсивности освещения пленки. Эти эффекты подобны наблюдаемым в стандартной пленке эффектам температурного гашения ФП и суперлинейной зависимости ФП от интенсивности в определенной области температур и могут объясняться аналогичной моделью: уменьшением времени жизни в результате перезарядки эффективных рекомбинационных уровней с разными коэффициентами захвата для электронов при изменении температуры и интенсивности освещения. Так же найденная для слоистых пленок экспоненциальная зависимость $\sigma_{\rm ph}$ от T_V для разных интенсивностей (рис. 1, кривая 8) определяет положение в нижней половине запрещенной зоны эффективного рекомбинационного уровня с малым коэффициентом захвата для электронов. Получено, что уровень находится на 0.63 эВ выше потолка валентной зоны. Таким образом, он расположен на 0.23 эВ выше соответствующего эффективного рекомбинационного уровня в стандартных пленках. Представляется возможным, что этот эффективный рекомбинационный уровень соответствует связанным с кислородом акцепторным уровням с малым коэффициентом захвата для электронов, которые, согласно [5], расположены в области энергий 0.38-0.78 эВ выше потолка валентной зоны.

Отсутствие температурного гашения $\Phi\Pi$ и суперлинейной зависимости $\Phi\Pi$ от интенсивности освещения связано с незначительной величиной уменьшения времени жизни электронов при перезарядке рекомбинационных уровней. Это может определяться малой концентрацией оборванных связей кремния в исследованной слоистой пленке *a*-Si:H по сравнению с концентрацией акцепторных уровней, связанных с кислородом, обычно присутствующих в пленках *a*-Si:H [4]. Такое соотношение концентраций рекомбинационных уровней в слоистых пленках может быть обусловлено релаксацией аморфной матрицы в процессе послойного отжига пленки в плазме водорода.

5. Заключение

1. Проведенные исследования темновой проводимости и фотопроводимости слоистых и стандартных пленок *a*-Si: Н показали, что слоистые пленки имеют более высокую фоточувствительность, которая обусловлена малой величиной темновой проводимости, связанной с глубоким положением равновесного уровня Ферми в запрещенной зоне, и отсутствием температурного гашения фотопроводимости.

2. Показано, что полученные особенности темновой проводимости и фотопроводимости слоистых пленок могут определяться малой концентрацией оборванных связей кремния по сравнению с концентрацией связанных с кислородом акцепторных центров, энергетические уровни которых расположены в нижней половине запрещенной зоны. Такое соотношение концентраций рекомбинационных центров, имеющих разные коэффициенты захвата для электронов и дырок, обусловлено релаксацией аморфной матрицы в процессе послойного отжига пленки в плазме водорода.

Авторы выражают благодарность проф. В.П. Афанасьеву за предоставление слоистых пленок *a*-Si:H.

Список литературы

- [1] И.А. Курова, Н.Н. Ормонт, Е.И. Теруков, И.Н. Трапезникова, В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских. ФТП, **35**, 367 (2001).
- [2] S.R. Sheng, X.B. Liao, G.L. Kong, H.X. Han. Appl. Phys. Lett., 73, 336 (1998).
- [3] S.R. Sheng, X.B. Liao, G.L. Kong. Appl. Phys. Lett., **78**, 2509 (2001).
- [4] I. Balberg, R. Naidis, L.F. Fonseca, S.Z. Weisz, J.P. Conde, P. Alpuim, V. Chu. Phys. Rev. B, 63, 113 201 (2001).
- [5] I. Sakata, T. Kamei, M. Yamanaka. Phys. Rev. B, 76, 075 206 (2007).
- [6] A. Merazga, S. Tobbeche, C. Main, A. Al-Shahrani, S. Reynolds. J. Phys. Condens. Matter, 18, 3721 (2006).
- [7] S. Tobbeche, A. Merazga. Revue des Energ. Renouvables, 10 (1), 57 (2007).
- [8] M.J. Powell, S.C. Deane. Phys. Rev. B, 48, 10815 (1993).
- [9] M.J. Powell, S.C. Deane. Phys. Rev. B, 33, 10121 (1996).
- [10] H. Fritzsche, B.G. Yoon, D.Z. Chi, M.Q. Tran. J. Non-Cryst. Sol., 41, 123 (1992).
- [11] I. Balberg, R. Naidis. Phys. Rev. B, 57 (12), R6783 (1998).
- [12] F. Wang, R. Schwarz. Phys. Rev. B, 52 (20), 14 586 (1995).
- [13] T-T.A. Li, K.R. McIntosh, A. Cuevas. J. Appl. Phys., 104, 113 718 (2008).
- [14] J.G. Simmons, G.W. Taylor. Phys. Rev. B, 54, 502 (1971).
- [15] W.E. Spear. J. Non-Cryst. Sol., 59–60, 1 (1983).

Редактор Л.В. Беляков

Photoelectrical properties peculiarities of amorphous hydrogenated silicon layered films

I.A. Kurova, N.N. Ormont

Moscow State University, Faculty of Physics, 119992 Moscow, Russia

Abstract The temperature dependences of photoconductivity of hydrogenated amorphous silicon layered and standard films at wide range of temperatures (130-420 K) and intensities $(0.08-75 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2})$ were stuidied. It was established that the higher photosensitivity of layered films compared with standard films was determined by small dark conductivity of layered films leading from the deeper equilibrium Fermi level position in the band gap and absence of temperature photoconductivity quenching. It was shown that these features of electric and photoelectric properties of layered films can explained by small silicon dangling bonds concentration compared with concentration of acceptor centers, connected with oxygen and having higher trapping hole coefficient values.