

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПЛЕНКАХ АМОРФНОГО ГЕРМАНИЯ

Багратишвили Г. Д., Берозашвили Ю. Н., Джанелидзе М. Б.,  
Джанелидзе Р. Б.

В работе исследована плотность локализованных состояний (ПС) в аморфном германии ( $a$ -Ge), пассивированном атомами азота и кислорода [ $a$ -Ge : (N, O)]. Данные о ПС получены из спектров поглощения, определенных методом спектроскопии фототермического отклонения, и из температурной зависимости электропроводности. Установлено, что в щели подвижности имеется максимум с плотностью состояний  $N_f = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . В области «хвоста» поглощения рассчитана плотность оборванных связей  $N_s$ , равная  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Из низкотемпературной зависимости проводимости определена плотность состояний, локализованных вблизи уровня Ферми  $N(E_f) = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ .

Анализ плотности электронных состояний в  $a$ -Ge : (N, O) свидетельствует о возможности пассивации  $a$ -Ge атомами азота и кислорода, что подтверждается его эффективным легированием акцепторной примесью, позволяющим изменять электропроводность в пределах 5 порядков величины.

Основная технологическая задача при получении пленок аморфных элементных полупроводников ( $a$ -Si,  $a$ -Ge,  $a$ -C) и их сплавов заключается в минимизации глубоких дефектов и мелких состояний в их щели подвижности. Обычно это достигается путем введения в материал атомов пассиватора (например, H, F), насыщающих оборванные связи. Плотность состояний (ПС) в щели подвижности является важной количественной характеристикой аморфного состояния полупроводника.

Среди известных методов определения ПС за последние годы значительный интерес привлек метод спектроскопии фототермического отклонения (СФТО) [1-3]. Принцип метода СФТО заключается в поглощении исследуемым веществом модулированной монохроматической радиации, вызывающей нагрев и, следовательно, изменение показателя преломления находящейся в контакте с образцом оптически прозрачной жидкости с высоким температурным коэффициентом преломления. Это обуславливает отклонение лазерного пучка, направленного вдоль примыкающей к образцу прозрачной жидкости. Метод СФТО характеризуется исключительно высокой чувствительностью ( $\alpha d = 10^{-7}$ , где  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $d$  — толщина образца). Укажем, что для двухлучевой системы поглощения  $\alpha d = 10^{-2}$ . Кроме того, метод СФТО не чувствителен к нарушениям гомогенности материала и плоскопараллельности образца.

В настоящей работе методом СФТО исследована плотность локализованных состояний в пленке  $a$ -Ge, пассивированного атомами азота и кислорода [ $a$ -Ge : (N, O)]. Дополнительные данные о ПС получены из температурной зависимости электропроводности, измеренной на постоянном токе. Толщина пленок определялась из интерференционной картины спектра поглощения и контролировалась методом шарового шлифа.

Пленки  $a$ -Ge : (N, O) получили азотированием германия парами гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) при температуре  $700^\circ\text{C}$  с одновременной сублимацией продукта на подложку, нагретую до  $300^\circ\text{C}$  [4, 5]. Химический состав  $a$ -Ge : (N, O), определенный методом электронной оже-спектроскопии (Ge — 76, N — 17, O — 7 ат%), соответствует формуле  $\text{GeN}_{0.22}\text{O}_{0.09}$ .

На рис. 2 представлен спектр поглощения  $a\text{-Ge} : (\text{N}, \text{O})$  толщиной 1.07 мкм. Коэффициент поглощения выше  $\alpha = 10^2$  получен из измерения оптического поглощения, а для  $\alpha$  ниже  $10^3$  — методом СФТО. Область сильного поглощения ( $\alpha > 3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует переходам между делокализованными состояниями в разрешенных зонах и аппроксимируется степенной функцией

$$a\hbar\omega = B (\hbar\omega - E_g)^2, \quad (1)$$

где  $E_g$  — ширина оптической щели,  $B$  — коэффициент, пропорциональный плотности состояний вблизи зоны проводимости и валентной зоны. Из экстраполяции зависимости (1) к  $\alpha \rightarrow 0$  получаем  $E_g = 1.2$  эВ (рис. 2). Коэффициент  $B$  является одним из важных параметров, характеризующих аморфные пленки, и им часто пользуются для сравнения качества пленок, изготовленных разными методами [6]. Полученное нами численное значение  $B = 8 \cdot 10^4 (\text{эВ} \cdot \text{см})^{-1}$  в 3—

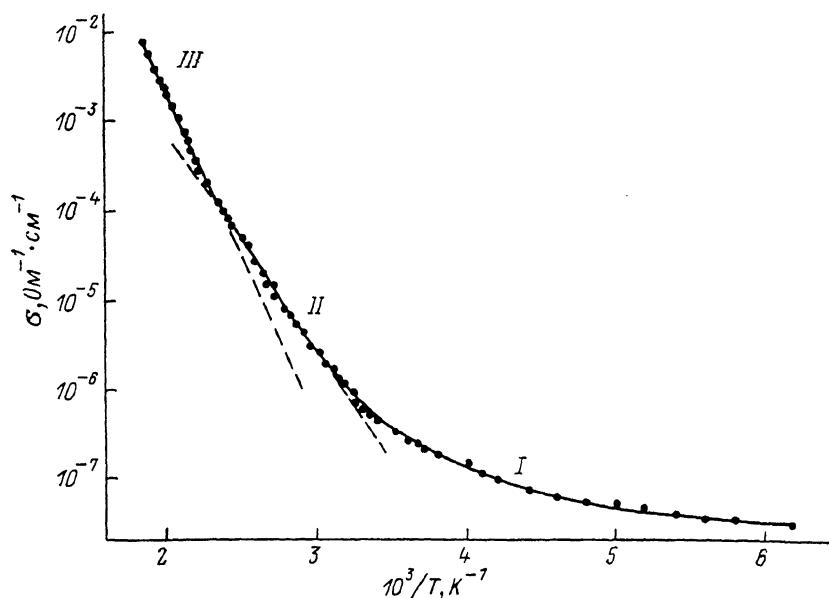


Рис. 1. Температурный ход проводимости пленок  $a\text{-Ge} : (\text{N}, \text{O})$ .

5 раз уступает величинам, характерным для  $a\text{-Si} : (\text{H})$ , что вполне допустимо при учете известных больших плотностей состояний в  $a\text{-Ge}$  [7].

Область поглощения от 1.0 до 1.5 эВ (край Урбаха) описывается экспоненциальной зависимостью

$$\alpha = \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0), \quad (2)$$

где  $E_0$  — энергия урбаховского края, учитывающая степень беспорядка аморфной сетки материала. Для  $a\text{-Ge} : (\text{N}, \text{O})$   $E_0 = 160$  мэВ. В качестве сравнения укажем, что энергия Урбаха для  $a\text{-Si} : (\text{H})$  колеблется в пределах 60—120 мэВ. Высокое значение  $E_0$  для  $a\text{-Ge} : (\text{N}, \text{O})$ , по-видимому, можно связать с топологическим беспорядком в распределении многовалентных атомов азота и кислорода в аморфной сетке материала, способных как насыщать оборванные связи германия, так и встраиваться в мостиковые конфигурации, как это наблюдается в оксиде, нитриде или оксинитриде германия.

Область слабого поглощения ( $\alpha < 10^2$ ), проявляемая при энергиях 0.65—1.0 эВ, соответствует переходам, связанным с локализованными состояниями в щели подвижности. Эта область («хвост» поглощения) представляет существенный интерес для аморфных материалов, так как она во многом ответственна за плотность оборванных связей [8]. Величину  $\Delta\alpha$ , индуцированную оборванными связями, можно найти путем вычитания края Урбаха из экспериментального спектра поглощения

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{эксп}} - \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0). \quad (3)$$

Тогда величина интегрального поглощения  $\int \Delta \alpha d(\hbar\omega)$  будет пропорциональна плотности оборванных связей  $N_s = A \int \Delta \alpha d(\hbar\omega)$ , где коэффициент  $A$  определяется из выражения, используемого при расчете силы осциллятора для ИК колебания связи Ge—N [8],

$$N_s = \frac{c\pi m}{2\pi^2 \hbar} \left\{ \frac{(1+2n^2)^2}{e^2 f_{os} 9n^2} \right\} \int \Delta \alpha d(\hbar\omega) = 8.34 \cdot 10^{15} \int \Delta \alpha d(\hbar\omega), \quad (4)$$

где  $c$  — скорость света,  $n=4.0$  — коэффициент преломления  $a\text{-Ge}:(N, O)$ ,  $e$ ,  $m$  — заряд и масса электрона,  $f_{os}$  — силовая постоянная осциллятора Ge—N. Подставляя в (4) значения  $\Delta \alpha$  для  $a\text{-Ge}:(N, O)$ , находим  $N_s = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ .

Для получения информации о распределении плотности локализованных состояний по энергии в щели подвижности  $N_i(E)$  мы использовали метод в

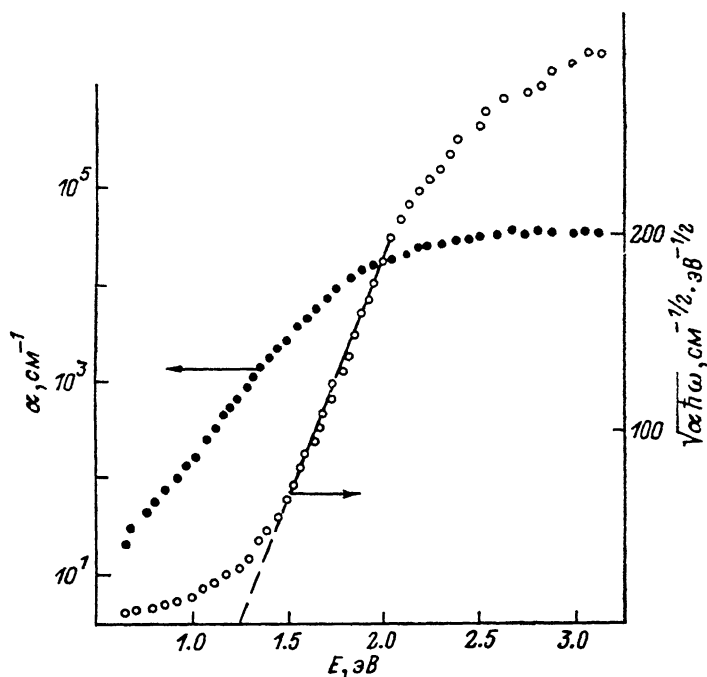


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента поглощения пленок  $a\text{-Ge}:(N, O)$ .

аналитические выражения, предложенные в [9]. На рис. 3 представлены экспериментальная кривая  $F(\hbar, \omega)$ , где  $F = \Delta \alpha \hbar \omega$ , и зависимость  $dF/d\alpha \hbar \omega$  ( $\hbar \omega$ ). Наличие максимума на этой кривой позволяет, используя расчетные формулы [9], определить энергетическое положение максимума в щели подвижности  $E_g + E_i = 0.73$  эВ, его полуширину  $w = 0.07$  эВ и оценить плотность состояний на этом максимуме  $N_i = 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . (Выбор  $(E_g + E_i)$ , а не  $(E_g - E_i)$  обусловлен  $p$ -типом проводимости  $a\text{-Ge}$  [10]).

Рассмотрим механизм проводимости  $a\text{-Ge}:(N, O)$ . На рис. 1 представлена температурная зависимость темновой проводимости, измеренная на постоянном токе. Область высоких температур, имеющая активационный характер, соответствует переходу носителей, возбужденных за край подвижности в зону делокализованных состояний. Проводимость в этой области описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad (5)$$

где  $\sigma_0 = e\mu_0 NRT$  [11]. Здесь  $\mu_0$  — подвижность носителей,  $N(E)$  — плотность состояний, по которым осуществляется перенос заряда,  $E_a$  — энергия активации проводимости. Для  $a\text{-Ge}:(N, O)$   $E_a = 0.61$  эВ, что находится в хорошем согласии с оптической шириной щели  $E_g \approx 2E_a = 1.2$  эВ. Следовательно, уровень

Ферми закреплен вблизи середины запрещенной зоны. При температурах от комнатной до 435 К проводимость (также имеющая активационный характер) осуществляется носителями, возбужденными в локализованные состояния в «хвостах» зон. Энергия активации этого процесса составляет  $E_a = 0.49$  эВ. При температурах ниже комнатной имеет место прыжковая проводимость с переменной длиной по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Криво-

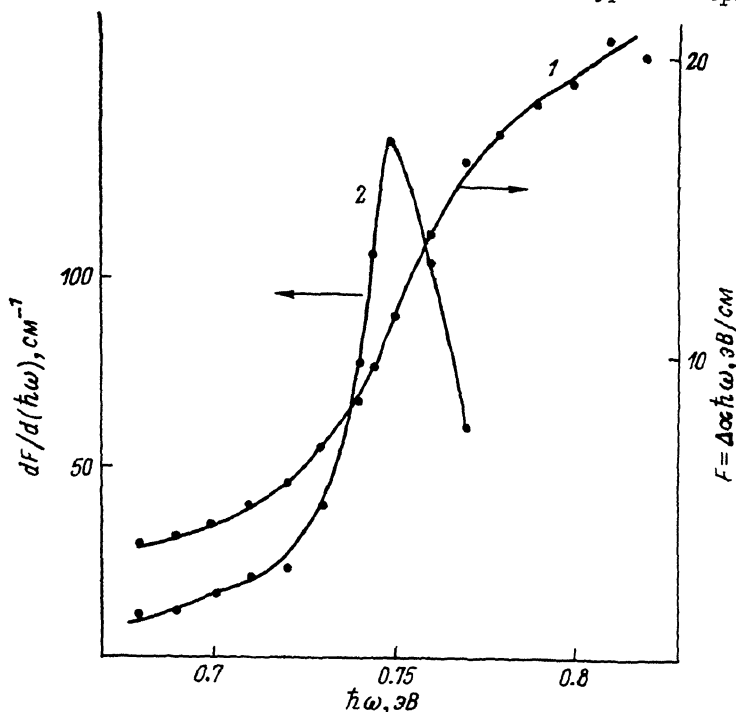


Рис. 3. Спектральные зависимости функций  $F(I)$  и  $dF/d(\hbar\omega)$  (2).

линейный участок этой области в координатах  $\ln \sigma(1/T)$  спрямляется в координатах  $\ln \sigma(T^{-1/4})$  и описывается формулой Мотта [12]

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp(-A/T^{1/4}), \quad (6)$$

где

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}} \nu_{\text{фон}} \left( \frac{N(E_F)}{aRT} \right)^{1/2}, \quad (7)$$

$$A = 21 [a^3/RN(E_F)]^{1/4}. \quad (8)$$

Подставляя в (7) значение фононной частоты  $\nu_{\text{фон}} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , оцененной из частотной зависимости проводимости, с помощью (7) и (8) определяем величину, характеризующую спад волновой функции  $\alpha^{-1} = 30 \text{ \AA}$ , и плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми  $N(E_F) = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Оценка наиболее вероятной длины прыжка из выражения [12]

$$R = \left[ -\frac{9}{8\pi N(E_F) RT} \right]^{1/4} \quad (9)$$

дает значение  $80 \text{ \AA}$  при 160 К.

Анализ плотности электронных состояний  $a\text{-Ge}:(N, O)$  свидетельствует о возможности пассивации  $a\text{-Ge}$  атомами азота и кислорода, что подтверждается его эффективным легированием, позволяющим изменять электропроводность в пределах 5 порядков величины [5].

В заключение авторы выражают благодарность Г. Фрицше за содействие в работе и полезное обсуждение.

Список литературы

- [1] Jackson W. B., Amer N. M., Voccaro A. C., Fournier D. // Appl. Optics. 1981. V. 20. N 81. P. 1333—1344.
- [2] Frosio G., Wyrsh N., Curtins H., Shah A. // Helv. Phys. Acta. 1986. V. 59. P. 1114—1117
- [3] Curtins H., Havre M. // Amorphous Silicon and Related Materials. Singapore, 1988 P. 330—360.
- [4] Bagratishvili G. D., Djanelidze R. B., Kurdiani N. J., Saksaganski O. V. // Phys. St Sol. (a). 1976. V. 36. N 1. P. 73—79.
- [5] Багратишвили Г. Д., Берозашвили Ю. Н., Джанелидзе Р. Б., Джанелидзе М. Б. Курцикидзе Д. Э. // ДАН СССР. 1987. Т. 295. В. 4. С. 843—845.
- [6] Sakata I., Hayashi Y., Yamaraka M., Karasawa H. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 4 P. 4334—4336.
- [7] Ле-Комбер П., Спир У. // Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. С. 311—354.
- [8] Jackson W. B., Amer N. M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 8. P. 5559—5562.
- [9] Балагуров Л. А., Омельяновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. В. 1. С. 48—52.
- [10] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 620 с.
- [11] Мадан А. // Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунупулоса, Дж. Люковски. М., 1987. С. 310—352.
- [12] Нагельс П. // Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. С. 146—198.

Институт кибернетики АН ГССР  
Тбилиси

Получена 7.12.1989  
Принята к печати 8.01.1990