

УДК 621.315.592

ЛЕГИРОВАНИЕ И ПСЕВДОЛЕГИРОВАНИЕ АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Обзор

Голикова О. А.

Рассмотрены два независимых способа управления свойствами аморфного гидрированного кремния: легирование и псевдолегирование. При псевдолегировании сдвиги уровня Ферми в щели подвижности происходят вследствие трансформаций структурной сетки и плотности локализованных состояний, что обеспечивается вариациями условий осаждения пленок. Показано, что основным параметром, определяющим концентрацию дефектов (оборванных связей) и величины удельных сдвигов (μc) носителей заряда, является положение уровня Ферми в щели подвижности независимо от способа его достижения (легирование или псевдолегирование).

Таким образом, образование дефектов при легировании нельзя считать сопутствующим фактором, как это предполагалось ранее. Рассматриваемые данные о свойствах легированного и псевдолегированного материалов можно интерпретировать в рамках одной и той же «pool»-концепции образования дефектов.

Введение. Гидрирование аморфного Si привело к радикальному снижению плотности локализованных состояний $g(\epsilon)$ в щели подвижности E_g и тем самым обеспечило варьирование электрических и фотоэлектрических свойств материала в широких пределах путем легирования [1]. В этом отношении $a\text{-Si} : \text{H}$ сходен с кристаллическим Si. Однако легирование $a\text{-Si} : \text{H}$ отличается главным образом сопутствующими изменениями структурной сетки [2].

Помимо легирования, существует и другая возможность управления свойствами $a\text{-Si} : \text{H}$ — только за счет контролируемого изменения технологических параметров осаждения пленок (псевдолегирование).

Давно уже было известно, что электрические и фотоэлектрические свойства пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ весьма чувствительны к изменениям условий их осаждения даже в рамках одного технологического метода (ВЧ разложение силаносодержащих смесей, катодное распыление в плазме водорода и др.). Большое число технологических параметров (температура и скорость осаждения, состав газовой смеси и др.) затрудняет их контроль, чем и объясняется сильный разброс данных о свойствах $a\text{-Si} : \text{H}$, особенно в ранних работах. В ряде работ было показано, что энергия активации электропроводности (σ) ΔE уменьшается при увеличении температуры осаждения T_s , но величина E_g при этом или не контролировалась, или также считалась уменьшающейся [3, 4]. Поэтому нельзя было сделать однозначный вывод о сдвигах уровня Ферми ϵ_F при изменениях T_s ($\Delta E = |\epsilon_c - \epsilon_F|_{T=0}$, ϵ_c — край зоны проводимости). В [5] при одновременном контроле ΔE и E_g было показано, что с ростом T_s при сохранении неизменными других технологических параметров ϵ_F действительно сдвигается в сторону ϵ_c . Соответственно σ и σ_ϕ (фотопроводимость) качественно ведут себя как для $a\text{-Si} : \text{H}\langle P \rangle$. Далее были установлены и другие условия осуществления псевдолегирования [6, 7]. Таким образом, данную ситуацию можно сравнить с имевшей место в свое время для кристаллических полупроводников. Действительно, хотя и было известно, что неконтролируемые примеси приводят к сильному разбросу их свойств, направленное изменение свойств стало возможным только

после овладения процессами специальными легирования. То же можно сказать сейчас о псевдолегировании как о методе управления свойствами $a\text{-Si} : \text{H}$.

Если при легировании $a\text{-Si} : \text{H}$ ϵ_F сдвигается за счет избытка (или недостатка) электронов примесного атома по сравнению с атомом Si, а изменения структурной сетки и, следовательно, $g(\epsilon)$ являются сопутствующими факторами, то при псевдолегировании они являются основным фактором. Поэтому изменения структурной сетки в этих двух случаях не обязательно должны иметь одинаковый характер, особенно с учетом разнообразия возможных структурных элементов: оборванных Si—Si-связей в нейтральном D^0 и заряженных D^- и D^+ -состояниях, слабых Si—Si-связей, комплексов SiH, SiH₂, SiH₃, (SiH₂)_n, SiHSi. Исходя из этого нельзя заранее сказать, будут ли одинаковыми электрические и фотоэлектрические параметры легированных и псевдолегированных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$ при $\Delta E = \text{const}$, поскольку $g(\epsilon)$ для них могут отличаться как по форме, так и по величине. Тогда, например, σ могут отличаться из-за различий в величине статистического сдвига ϵ_F :

$$\sigma = eN_c \mu_c \exp(\gamma/k) \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где N_c и μ_c — эффективное число состояний и подвижность в зоне проводимости, γ — температурный коэффициент зазора ($\epsilon_c - \epsilon_F$), в который дают вклады как температурный коэффициент E_g , так и статистический сдвиг ϵ_F , зависящий от крутизны кривой $g(\epsilon)$ вблизи ϵ_F . Стационарная σ_ϕ легированных и псевдолегированных образцов при $\Delta E = \text{const}$ может различаться из-за различий в величине $g(\epsilon_F)$, а результаты времяпролетных экспериментов — также и вследствие неодинаковых концентраций глубоких ловушек.

В настоящей работе кратко изложены основные представления о механизме легирования $a\text{-Si} : \text{H}$ (в их развитии) и предлагаемые в последнее время представления о псевдолегировании этого материала. Совместное рассмотрение различных методов сдвига ϵ_F должно, на наш взгляд, способствовать лучшему пониманию влияния природы, концентрации и зарядового состояния дефектов на свойства $a\text{-Si} : \text{H}$. Результаты ответа на вопрос о различиях параметров легированных и псевдолегированных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$, по-видимому, должны быть интересны и с точки зрения применений этого материала. Они могут, кроме того, быть полезны при изучении других гидрированных аморфных полупроводников.

1. Легирование $a\text{-Si} : \text{H}$. Основные модели

Как было показано в [1] и последующих многочисленных работах, введение примесей элементов III и V групп Периодической системы Д. И. Менделеева изменяет электрические свойства $a\text{-Si} : \text{H}$ в очень широких пределах (рис. 1). В нелегированном $a\text{-Si} : \text{H}$ ϵ_F , как было обнаружено, несколько сдвинуто в сторону зоны проводимости от точки $E_g/2$ (слабый n -тип). При введении фосфора и бора ϵ_F сдвигается в сторону ϵ_c и ϵ_v соответственно. Это объяснялось на основе следующей модели. При введении, например, фосфора образуются, как в случае кристаллического Si, достаточно мелкие примесные уровни. Электроны с этих уровней «сваливаются» вниз, повышая уровень ϵ_{F0} . Новое положение ϵ_F определяется из выражения

$$n \simeq \int_{\epsilon_{F0}}^{\epsilon_c} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (2)$$

где n — число электронов, «поставляемых» атомами P, $f(\epsilon)$ — функция распределения. Аналогично можно описать действие акцепторных примесей. Таким образом, из-за конечной величины $g(\epsilon)$ в E_g ситуация отличается от имеющей место для кристаллического полупроводника: уровень Ферми располагается в «запрещенной» зоне по-другому.

В [1] и последующих работах Спира функцию $g(\epsilon)$ строили по результатам исследований эффекта поля ряда легированных образцов: измеряли величину

$g(\epsilon)$ при $\epsilon = \epsilon_F$, отсчитывая энергию, например, от ϵ_c . Было получено, что в средней части E_g , $g(\epsilon) \approx 10^{17} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ (рис. 2): это на порядки ниже, чем в негидрированном материале $\alpha\text{-Si}$ ($10^{19} \div 10^{20} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$).

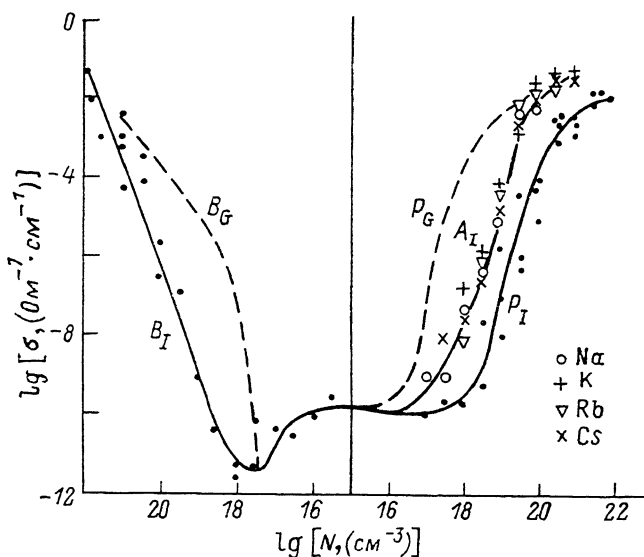


Рис. 1. Зависимости электропроводности $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ ($T = 300 \text{ K}$) от концентрации примесных атомов N при легировании фосфором (P_I и P_G : при легировании ионной имплантацией и из газовой фазы соответственно), бором (кривые B_I и B_G — те же методы легирования) и другими элементами (перечислены на рисунке, кривая A_I) [10].

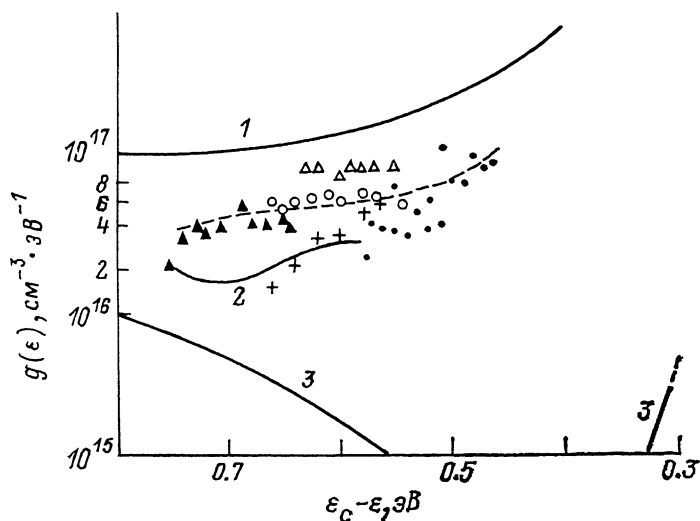


Рис. 2. Плотность состояний в щели подвижности $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ по данным эффекта поля (1), ТОПЗ (2), DLTS (3) [10].

Данные ТОПЗ приведены для пяти образцов, обозначенных разными символами.

Итак, в рамках принятой модели Спира [1] считалось, что $g(\epsilon)$ при легировании не изменяется и сводится только к изменениям положения ϵ_F . Считая $g(\epsilon)$ известной, при известных сдвиге ϵ_F и концентрации атомов фосфора N , пользуясь (2), находили отношение N/n . В данном случае $N/n \approx 3$, т. е. по сравнению с кристаллическим Si электрическая активность примесных атомов ниже. Это объяснялось тем, что в аморфной структурной сетке не все атомы примесей имеют координационное число 4.

Позднее описанную выше модель критиковали в двух аспектах. Во-первых, ниоткуда не следовало, что $g(\epsilon)$ при легировании не изменяется. Во-вторых, подвергалась сомнению правомерность определения из эффекта поля $g(\epsilon)$, характеризующая объемные, а не поверхностные свойства образцов: критика велась в основном в этом аспекте. Основанием были данные о $g(\epsilon)$, полученные посредством спектроскопии глубоких уровней (DLTS) [8, 9] (рис. 2). Этот метод, примененный к $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{P}\rangle$, дал на порядки меньшие величины $g(\epsilon)$ и отличный вид этой функции. В частности, при $\epsilon_c - \epsilon \simeq 0.4$ эВ наблюдали минимум: результат наложения хвоста зоны проводимости и падающего участка полосы $g(\epsilon)$, находящейся в средней части E_g .

Впоследствии в [10, 11] было обнаружено, что безусловно объемный метод ТОПЗ (токов, ограниченных пространственным зарядом) дает величины $g(\epsilon)$, более близкие к полученным из эффекта поля, чем из DLTS (рис. 2). Однако наблюдавшееся расхождение данных для нелегированных и легированных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$ возвращало к вопросу о влиянии легирования на ход $g(\epsilon)$. Другим существенным фактором была невозможность получения вырожденных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$: для $n\text{-}a\text{-Si} : \text{H}$ $\Delta E_{\min} \simeq 0.2$, для $p\text{-}a\text{-Si} : \text{H}$ $\Delta E_{\min} \simeq 0.35$ эВ. Это объясняли эффектом самокомпенсации: одновременно с легированием донорной примесью образуются дефекты акцепторного типа и наоборот [12].

Максимум в средней части E_g $a\text{-Si} : \text{H}$ наблюдали различными методами в ряде работ [13-17], причем изучали как $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{P}\rangle$, так и нелегированные образцы. В [16, 18], несмотря на большой разброс данных, было показано, что σ_0 как функция ΔE имеет максимум при $\epsilon_c - \epsilon \simeq 0.4$ эВ (рис. 3): это считалось доказательством существования минимума $g(\epsilon)$. Как уже говорилось, этот минимум обязан своим происхождением наложению состояний хвоста зоны проводимости и полосы, расположенной в средней части E_c . Встал вопрос о природе дефектов, которыми обусловлена эта полоса.

Исследования ЭПР показали, что легирование приводит к уменьшению интенсивности сигнала, т. е., казалось бы, к уменьшению концентрации оборванных связей [19]. Тем не менее сигнал фото-ЭПР возрастал [20], и было сделано заключение, что при легировании общее число оборванных связей увеличивается, но они находятся в основном не в нейтральном состоянии D^0 , а в заряженных D^- или D^+ .

Модель, описывающая процесс легирования примесями замещения, была предложена Стритом [2, 21]. В случае $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{P}\rangle$ атом P может быть четырехкоординированным, а следовательно, электрически активным только при одновременном образовании оборванной связи, которая находится в состоянии D^- . В случае $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{B}\rangle$ соответственно образуются D^+ -центры. Таким образом, при увеличении степени легирования число заряженных оборванных связей возрастает. Именно этим объяснялось, что времена жизни дырок τ_p и электронов τ_n малы в $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{P}\rangle$ и $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{B}\rangle$ соответственно [22]: сечение захвата D^- -центров велико для дырок, а D^+ -центров — для электронов. Для основных же носителей эти сечения малы. В рамках модели Стрита оборванная связь — единственный дефект, дающий вклад в состояние средней части E_g $a\text{-Si} : \text{H}$, причем D^0 , D^- и D^+ -полосы занимают фиксированные положения в E_g . В то же время не исключается взаимодействие примесный остов—оборванная связь: этим объясняется, что концентрация заряженных оборванных связей пропорциональна квадратному корню из отношения концентраций SiH_4 и фосфина (или диборана) в разрядной камере при ВЧ разложении. В дальнейшем в [23] было сделано заключение, что при введении в структурную сетку $a\text{-Si} : \text{H}$ атомов примеси (в частности, бора) не всегда образуются дополнительные оборванные связи. Если концентрация примеси меньше концентрации «собственных» (для данных условий осаждения) оборванных связей D^0 , D^+ будут образовываться из них, т. е. будет происходить перезарядка центров. Дополнительные D^+ -центры будут образовываться при достаточно сильном легировании, когда приведенное выше условие не выполняется.

Попытки экспериментального определения величины и знака корреляционной энергии этого дефекта (U) были сделаны в ряде работ, и в настоящее время

Рис. 3. Зависимость фотопроводимости α -Si : H от энергии активации электропроводности (здесь и на последующих рисунках σ_{ϕ} приведена при $\lambda = 625$ нм, $\Phi = 10^{15}$ см $^{-2}$.с $^{-1}$).

1 — [1 $^{\circ}$], 2 — [1 $^{\circ}$].

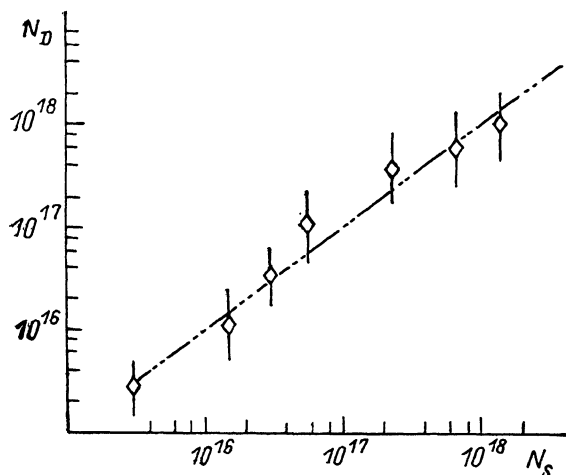
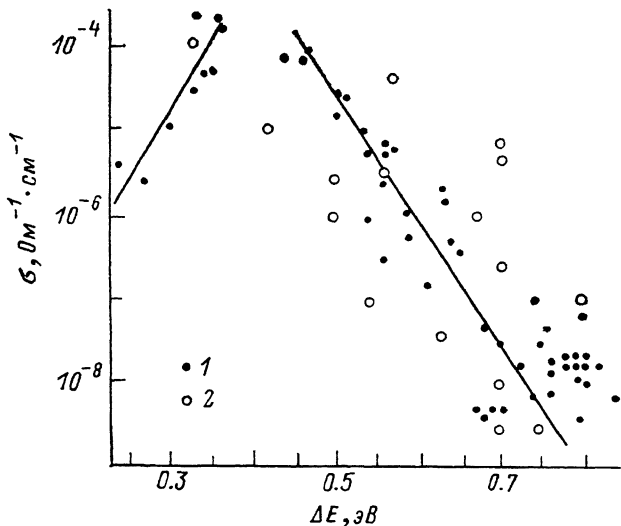


Рис. 4. Зависимость концентрации дефектов, определенных из данных по поглощению (N_D), от концентрации ЭПР центров (N_S) [25].

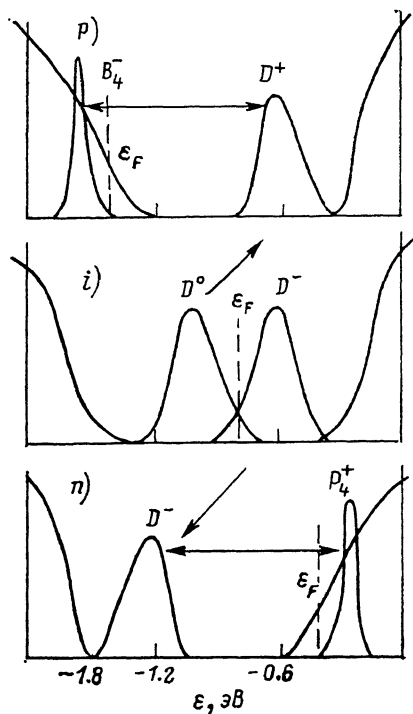


Рис. 5. Полосы D^0 , D^- , D^+ в «собственном» (i) и легированном фосфором и бором α -Si : H.

Стрелками показаны трансформации полосы D^0 при легировании, а также взаимодействующие пары дефектов [28].

для U приводятся величины $0.2 \div 0.5$ эВ [24], причем для положения D^0 часто встречается величина 1.2 эВ (расстояние от ϵ_c) [24].

Одним из эффективных методов исследования состояний дефектов является метод «дефектного» поглощения. Величина коэффициента поглощения α при $\hbar\omega < 1.4$ эВ (за вычетом хвоста Урбаха) определяется переходами с дефектной D^0 -полосы в зону проводимости: это было показано Амером с коллегами [25, 26]. В [26] специально создавали дефекты в нелегированных образцах α -Si : H, подвергая их облучению электронами. Исследования ЭПР показали, что образуются D^0 -центры. Таким образом, α , измеряемый методом постоянного фототока (СРМ) и возрастающий с увеличением интенсивности облучения, действительно

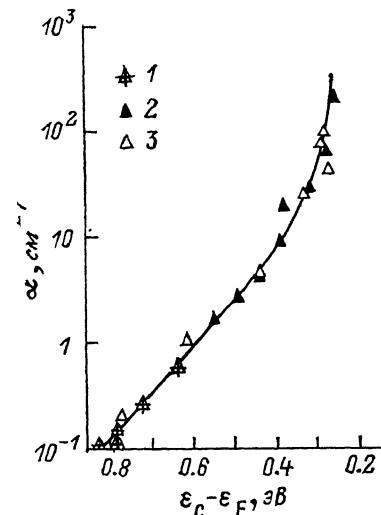


Рис. 6. Зависимость дефектного поглощения ($\hbar\omega=1.2$ эВ) от положения уровня Ферми.

1 — нелегированные, 2 — легированные фосфором, 3 — легированные литием образцы α -Si : H [32]. $T=300$ К.

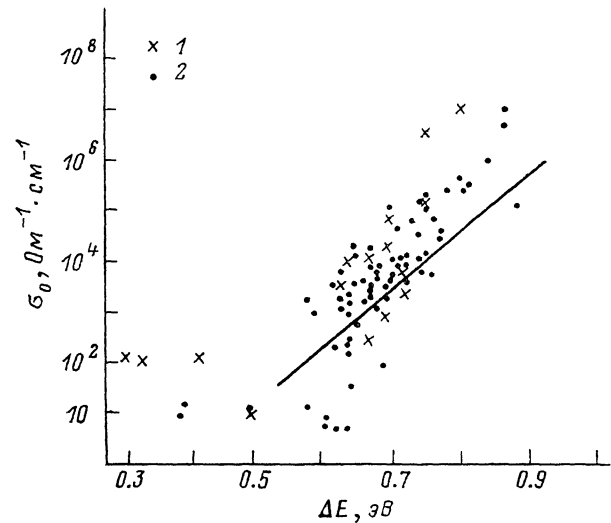


Рис. 7. Зависимость σ_0 от энергии активации электропроводности.

1 — суммированные данные [19]; 2 — ранее опубликованные работ.

определяется переходами из D^0 -полосы в зону проводимости, причем $(\epsilon_c - \epsilon_{D^0}) \simeq \simeq 1.2$ эВ (рис. 4). В работе Кочки с коллегами [27], где проведены параллельные исследования нелегированных и легированных P образцов α -Si : H, было подтверждено различие для них вида $g(\epsilon)$. Однако далее [28–30] было показано, что полоса D^- в α -Si : H <P> существенно (на ~ 0.3 – 0.4 эВ) сдвинута в сторону валентной зоны по сравнению с D^- в нелегированном материале (рис. 5). Что касается полосы D^+ в α -Si : H , то приходится предполагать, что она находится выше, чем D^0 и D^- : наблюдаемое дефектное поглощение в этом случае обусловлено переходами из валентной зоны на уровни D^+ [28]. Согласно модели Кочки [28], этот факт, как и факт сдвига полосы D^- в α -Si : H <P>, объясняется взаимодействием примесный остов-дефект (рис. 5). Без учета этого взаимодействия корреляционная энергия дефекта U не является полезительной.

Предположение о взаимодействии примесный остов-дефект не приходится делать в рамках модели, согласно которой уровень дефекта вообще не имеет фиксированной энергии: она может изменяться в широком интервале (так называемая «roof»-модель [31–33]). При этом образующиеся при легировании дефекты имеют наименьшую энергию образования. Тогда полоса D^+ состояний сдвигается в сторону зоны проводимости, а полоса D^- — в сторону валентной зоны: тем самым не требуется обсуждать знак корреляционной энергии дефекта.

Можно считать, однако, что «roof»-модель имеет более общий характер. Согласно Стриту [34], образцы α -Si : H после напыления и отжига приходят в некоторое «стеклообразное» равновесие за счет миграции в них водорода. Отсюда следует, что энергетическое состояние дефектов в α -Si : H существенно зависит от условий получения и термообработки образцов. В соответствии с этим

в [35, 36] кинетика образования дефектов связывается с положением равновесного уровня Ферми. Далее в [37] сделано заключение, что образование дефектов в $a\text{-Si} : \text{H}$ не зависит от вида донорных примесей: сравниваются данные, полученные методом СРМ, для $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{P} \rangle$ и $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{Li} \rangle$ (Li — примесь внедрения, введенная диффузией при 500 К) (рис. 6). На общую кривую ложатся точки и для нелегированного $a\text{-Si} : \text{H}$. Авторы [37] на основании своих экспериментов делают вывод, что образование дефектов в $a\text{-Si} : \text{H}$ определяется собственными равновесными процессами, происходящими в пленке после ее осаждения. Наконец, в [38] непосредственно говорится о применимости «*pool*»-модели к нелегированному $a\text{-Si} : \text{H}$: энергетическое положение и плотность дефектов определяются равновесным уровнем Ферми. Взаимосвязь между ними имеет тот же характер, что и для легированного $a\text{-Si} : \text{H}$. Таким образом, очевидна тенденция рассмотрения легированного и нелегированного $a\text{-Si} : \text{H}$ с одних и тех же позиций.

Выше, говоря о дефектах в структурной сетке $a\text{-Si} : \text{H}$, мы, следуя Стриту [21], имели в виду только оборванные связи. Однако возможны и другие дефекты: ранее подчеркивалось разнообразие структурных элементов в $a\text{-Si} : \text{H}$. В настоящее время имеется целый ряд вопросов, касающихся дефектов и их влияния на $g(\epsilon)$ $a\text{-Si} : \text{H}$: происхождение А-центров, уровни которых находятся вблизи ϵ_c [39], и электронных ловушек при $(\epsilon_c - \epsilon) \approx 0.35$ эВ [40, 41], влияние на $g(\epsilon)$ трехцентровых SiHSi-связей (сверхтонкое взаимодействие электронов на D^0 с ядрами Si²⁹ и H¹ [42], по-видимому, является долгожданным доказательством их существования), влияние на $g(\epsilon)$ неоднородностей распределения кремний-водородных комплексов, наличие, идентифицированных ЯМР [43]. Согласно модели Силвера [44], неоднородности различной природы в структурной сетке $a\text{-Si} : \text{H}$ (вследствие разбросов углов между связями, микрополостей, локализованных зарядов) приводят к флуктуациям потенциала, которые в свою очередь могут обеспечить условия одновременного существования оборванных связей как в нейтральном, так и в заряженных состояниях, несмотря на положительную корреляционную энергию дефекта. При этом большинство из них находится именно в заряженных состояниях [44]. Существенным оказывается и взаимное пространственное расположение дефектов: так, в [45] показано, что близкое расположение оборванных связей и Si—H-комплексов усиливает безызлучательную рекомбинацию. В последнее время уделяется внимание модели конверсии $g(\epsilon)$: при уменьшении протяженности хвостов плотности состояний увеличивается величина $g(\epsilon)$ в средней части E_g . Это происходит вследствие трансформаций слабых Si—Si-связей в оборванные связи [46]. Согласно [35, 47], дефекты (оборотанные связи) образуются в результате разрыва этих слабых связей, распределение которых не равномерно и зависит от условий осаждения пленки. В [48] предлагается модель образования оборванных связей за счет диффузии водорода: распад Si—H-комплекса, а затем разрыв слабой Si—Si-связи за счет взаимодействия атома H с одним из атомов кремния, входящим в этот Si—Si-комплекс. В результате образуются две оборванные связи. Считается [48], что наклон хвоста валентной зоны чувствителен к распределению слабых Si—Si-связей. В то же время, согласно [45], этот наклон связан с микроструктурой пленки: наличием «столбов» и микрополостей, на поверхностях которых располагаются обычно кремний-водородные комплексы.

Таким образом, проблема дефектов в структурной сетке $a\text{-Si} : \text{H}$ находится в центре внимания исследователей.

Следует отметить, что при различных методах получения пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ структурные сетки могут несколько отличаться и, как следствие, можно ожидать различий в их трансформациях при легировании. То же самое можно сказать и о различных методах введения одного и того же элемента в структурную сетку (например, методами ионной имплантации, диффузии или из газовой фазы). Исходя из сказанного в настоящем обзоре для определенности рассматриваются результаты исследований $a\text{-Si} : \text{H}$, приготовленного ВЧ разложением силаносодержащих газовых смесей. Введение примесей в структурную сетку осуществлялось разными методами, перечисленными выше.

Как отмечалось выше, имеет место большой разброс данных о свойствах α -Si:H. На рис. 7 это показано на примере зависимости предэкспоненциального множителя σ , σ_0 от ΔE , когда условия изменения ΔE не контролировались [18].

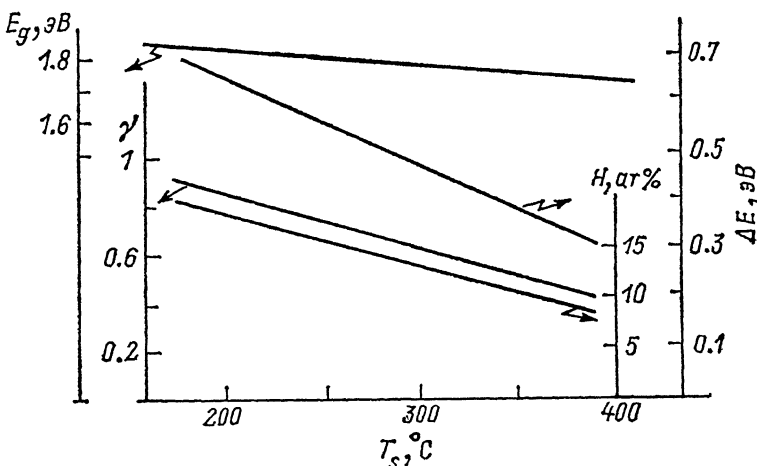


Рис. 8. Зависимости ΔE , E_g , H , % и γ от температуры осаждения пленки T_s [5].

В [5, 6] было показано, что рост T_s приводит к сдвигам ϵ_F в сторону ϵ_c , как при легировании фосфором. Действительно, как видно из рис. 8, ΔE падает быстрее, чем E_g . Это было установлено для образцов, полученных при ВЧ разложении смеси 25 % SiH_4 + 75 % He с постоянными скоростями осаждения пленки v и прокатки газовой смеси r .

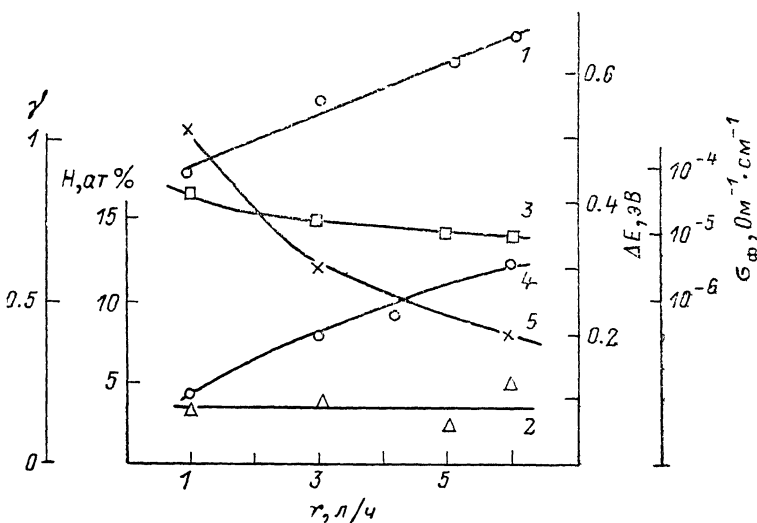


Рис. 9. Зависимости энергий активации темновой (1) и фотопроводимости (2), ϵ_F (3), H , % (4), γ (5) от скорости прокатки r [6].

Определение причины сдвигов ϵ_F в сторону ϵ_c , названных псевдолегированием, явилось достаточно сложной задачей, поскольку при варьировании T_s одновременно изменялось общее содержание водорода (H , %), отношение концентраций SiH_2 - и SiH -комплексов γ , степень релаксации Si-Si -связей (об этом говорят изменения частоты рамановского рассеяния ω_{TO} [6, 49]). Наконец,

варьирования T_s должны изменять содержание оборванных связей. Однако, с одной стороны, из-за уменьшения N , % содержание их должно возрастать. С другой стороны, с ростом T_s должно происходить «залечивание» дефектов такого рода.

Исследование влияния вариаций числа оборванных связей на сдвиги ϵ_F проводилось при двух способах осуществления этих вариаций: путем бомбардировки ионами Ar^+ уже готовой пленки и путем изменения скорости осаждения. И в том и в другом случаях положение ϵ_F не изменялось, хотя плотность состояний $g(\epsilon_F)$ существенно увеличивалась [6]. Следует также отметить, что для негидрированного аморфного Si (a -Si) не отмечаются такие сдвиги ϵ_F с ростом T_s , как для a -Si : H. Поэтому причины изменения ϵ_F для a -Si : H искали в изменениях Si—H-«подсистемы».

Был идентифицирован независимый способ сдвига ϵ_F при изменении r ($T_s = \text{const}$, $\nu = \text{const}$) (рис. 9). В этом случае, как показано в [49], $\omega_{T0} = \text{const}$. Но, что гораздо существенней, ϵ_F сдвигается в сторону ϵ_c при росте γ (на фоне уменьшения N , %). Таким образом, изменение γ нельзя считать ответственным за сдвиги ϵ_F . Поэтому было высказано предположение, что влияние оказывают трехцентровые SiHSi-связи (ТЦС) [6]. Рассмотрению возможного влияния связей такого типа на различные свойства a -Si : H посвящался ряд работ [50-55]. Теоретически было показано, что в отличие от других кремний-водородных комплексов они дают вклад в $g(\epsilon)$ щели подвижности. Однако, поскольку ТЦС оптически не активна и диамагнитна, ИК спектроскопия и исследования ЭПР обнаружить ее не могут. Лишь результаты недавней работы [42], по-видимому, можно рассматривать как свидетельство существования ТЦС. Тем не менее были сделаны попытки рассмотрения влияния SiHSi-связей на сдвиги ϵ_F .

В [56, 57] это было сделано методом малых кластеров, давшем ранее хорошие результаты: в соответствии с экспериментами было показано увеличение E_g и уменьшение $g(\epsilon)$ в E_g при гидрировании [58]. Рассматривались кластер $[SiSi_4H_{12}]$ как базовый, а затем вводилась ТЦС (кластер $[SiHSi_4H_{12}]$). Результаты расчетов орбитальной энергии кластеров показали, что уровень ϵ_F во втором случае поднимается, т. е. сдвигается к ϵ_c . Таким образом, в рамках рассматриваемой кластерной модели сдвиги ϵ_F в сторону ϵ_c при росте T_s и уменьшении r (рис. 8, 9) означают, что в этих случаях концентрация ТЦС возрастает.

В [59] предлагается другая модель, объясняющая возможное влияние ТЦС на сдвиги ϵ_F исходя из отрицательной корреляционной энергии этого дефекта. В рамках этой модели изменение температуры осаждения пленки T_s не влияет на величину концентрации ТЦС. Однако если ТЦС образуются при достаточно высоких температурах, близких к температурам их распада, этот дефект должен находиться преимущественно в однократно занятом возбужденном состоянии. Согласно этой модели, переход ТЦС в возбужденное состояние с ростом T_s обуславливает сдвиги ϵ_F в сторону ϵ_c .

В настоящее время, однако, нельзя отдать предпочтение какой-либо одной из перечисленных выше моделей.

В то же время следует подчеркнуть, что изменение концентрации оборванных связей в образцах, изученных в [5, 6], действительно нельзя связать со сдвигами ϵ_F . Если создание D^0 путем ионной или электронной бомбардировки уже готовой пленки [6, 25] происходит в неравновесных условиях, то при варьировании скорости осаждения [6], казалось бы, обеспечиваются равновесные условия образования оборванных связей. Как известно, они образуются в процессе роста пленки за счет бомбардировки ее частицами плазмы. Тем не менее, несмотря на различие условий образования оборванных связей, при изменении их концентрации сдвигов уровня Ферми не происходит: $\epsilon_c - \epsilon_F = \text{const}$.

Для таких образцов было показано, что плотность состояний на уровне Ферми $g(\epsilon_F) \geq 10^{17}$ эВ⁻¹·см⁻³, т. е. достаточна высока, и наблюдается максимум $g(\epsilon)$ в средней части E_g [6, 17, 60], хотя они и нелегированные. Этот максимум обнаружен методом ультратонкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. В [6] установлена корреляция между энергетическими положениями максимума $g(\epsilon)$ и T_s . Ранее в [61], была установлена корреляция между интенсивностью рентгеновского эмиссионного спектра и температурой отжига образцов: при $T < 400$ °C она объяснялась изменением состояния ТЦС связей.

Отметим, что с ростом T_s хвост зоны проводимости сужается: это заключение сделано на основе результатов исследований темновых вольт-амперных характеристик (ВАХ) структур с барьером Шоттки [62]. Для рассматриваемых образцов характерно также, что их фоточувствительность (при $|\epsilon_c - \epsilon_F| = \text{const}$) падает с увеличением интенсивности хвоста валентной зоны (последнее установлено методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии) [17]. Этот результат до недавнего времени был не понятным, теперь он может быть объяснен на основе результатов [45]. Согласно [45], сечение захвата рекомбинационного центра (оборванной связи) зависит от нахождения вблизи этого центра Si—H-связей, а эти центры расположены близко друг от друга обычно на внутренней поверхности микрополостей. Наличие же последних приводит к уширению хвоста валентной зоны [45]. Действительно, микроструктурный анализ показал, что исследованные в [5, 6, 17] пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ имели столбчатую структуру. Таким

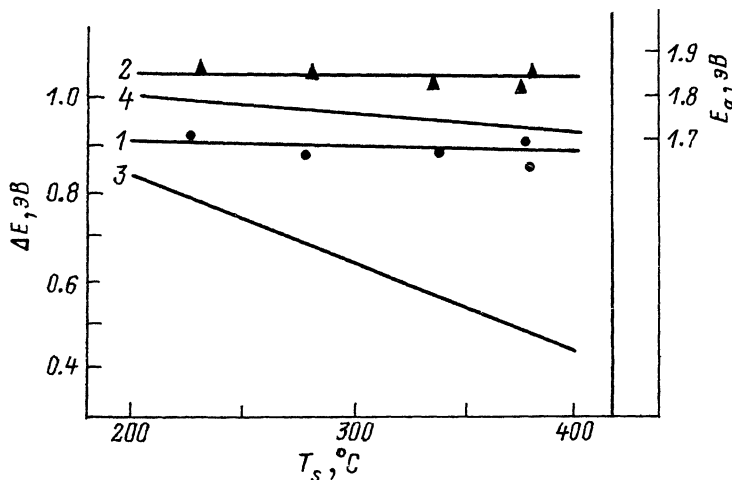


Рис. 10. Зависимости энергии активации электропроводности (1) и E_g (2) от T_s при получении $a\text{-Si} : \text{H}$ в триодной системе ВЧ разложения [7].

3, 4 — то же по данным [5].

образом, эффект псевдолегирования, при котором $(\epsilon_c - \epsilon_F)_{\min} = 0.4$ эВ, был обнаружен для пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, имеющих выраженную микроструктуру и большое число SiH₂-связей. Кроме того, полное содержание водорода, определенное методом обратного резерфордского рассеяния, на 10 ÷ 30 % превышает определенное методом ИК спектроскопии. В этих условиях предположение о существовании в структурной сетке ТЦС не выглядит неправдоподобным.

В дальнейшем были установлены и другие условия, при которых ϵ_F сдвигается в отсутствие легирования. В [7] исследованы свойства пленок, полученных в триодной системе ВЧ разложения силано-гелиевых смесей. Этот метод получения пленок, предложенный в Японии [63], отличается тем, что анод, на котором находится подложка, и сетка имеют одинаковый потенциал, а разряд происходит на участке катод—сетка. Осаждение происходит главным образом за счет диффузионных процессов. Таким образом, при осаждении пленки практически не происходит ее интенсивной бомбардировки ионами плазмы. В результате получают образцы без выраженной микроструктуры, содержащие только комплексы SiH ($\gamma=0$), причем общее содержание водорода, определенное методом обратного резерфордского рассеяния, с точностью до 2 ÷ 5 % совпадает с содержанием водорода, определенным методом ИК спектроскопии. Для таких образцов положение ϵ_F очень мало зависит от T_s : ϵ_F располагается так, что $|\epsilon_c - \epsilon_F| \simeq E_g/2$, т. е. ϵ_F находится в центре щели подвижности (рис. 10). Таким образом, образцы можно считать собственными.

Выше отмечалось, что для образцов, полученных в диодной системе ВЧ разложения, ϵ_F обычно несколько сдвинут от $E_g/2$ в сторону ϵ_c (слабый n -тип). Для того чтобы сдвинуть ϵ_F в точку $|\epsilon_c - \epsilon_F| = E_g/2$, обычно применяется слабое

легирование бором. Следовательно, $a\text{-Si} : \text{H}$, полученный в триодной системе, можно также считать псевдолегированным: ϵ_F находится в центре E_g без введения акцепторной примеси. Естественно предположить, что отмеченные особенности поведения ϵ_F образцов, приготовленных в диодной и триодной системах, обусловлены различиями в $g(\epsilon)$, в основе которых находятся различия в структурной сетке. В частности, во втором случае содержание ТЦС должно быть очень мало. Ранее отмечалось, что вариации величины γ сами по себе не влияют на сдвиги ϵ_T , однако при $\gamma \neq 0$ (при наличии SiH_2 -комплексов), вероятно, всегда образуются ТЦС, трансформации которых вызывают сдвиги ϵ_F . В [64] отмечалось, что особенно благоприятные условия их образования имеются в гетерогенных образцах: как говорилось выше, пленки, полученные в диодной системе, имеют выраженную микроструктуру [5, 6]. Псевдолегирование для создания проводимости n -типа может быть осуществлено и при получении пленок в триодной системе: при приложении к сетке смещения таким образом, чтобы ее потенциал отличался от потенциала анода; тогда разряд происходит и на участке анод—сетка, и пленки по свойствам сходны с получаемыми в диодной системе.

Еще один способ псевдолегирования — это изменение импеданса цепи сетки. В этом случае можно обеспечить сдвиги ϵ_F от точки $|\epsilon_c - \epsilon_F| = E_g/2$ как в сторону ϵ_c (n -тип; $|\epsilon_c - \epsilon_F|_{\min} = 0.6$ эВ), так и в сторону ϵ_V (слабый p -тип).

Возникает вопрос, являются ли возможности получения $a\text{-Si} : \text{H}$, слабо псевдолегированного и обладающего проводимостью p -типа, присущими именно триодной системе ВЧ разложения. Другими словами, оказывают ли решающее влияние модификации условий разряда, или и при работе в диодной системе возможно создание условий формирования такой же структурной сетки и соответственно таких же свойств материала, как при работе в триодной системе. Далее будут рассмотрены результаты, дающие ответ на поставленный вопрос.

3. Свойства псевдолегированных и легированных образцов

На рис. 11 представлена зависимость фотопроводимости $a\text{-Si} : \text{H}$ ($T=300$ К) от величины $g(\epsilon_F)$, причем последняя измерена различными методами [7]. Приведенная на этом рисунке кривая по характеру соответствует кривой $\sigma_\phi = f(N_s)$ [65], где N_s — концентрация ЭПР центров, т. е. центров D^0 . Поэтому можно считать, что $g(\epsilon_F)$ и N_s возрастают одновременно, и заключить, что D^0 -уровни, находящиеся вблизи ϵ_F , действительно являются центрами рекомбинации носителей тока. При этом максимальные величины σ_ϕ , измеренные при одинаковых условиях освещения, в [7] и [65] близки.

Следует отметить, что кривая на рис. 11 построена безотносительно к изменениям положения ϵ_F . Это обстоятельство несущественно для определения характера изменения σ_ϕ , когда величины $g(\epsilon_F)$, во-первых, велики, а во-вторых, изменяются в широких пределах. Однако если при $g(\epsilon_F) \geq 3 \cdot 10^{16}$ эВ $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ σ_ϕ резко падает, то при меньших $g(\epsilon_F)$ не наблюдается отчетливой зависимости σ_ϕ от этой величины. Из рис. 12, где представлена $(\mu\tau)_{\text{eff}}^{(n)}$, [см. (4)], псевдолегированных образцов как функция ΔE , следует, что при малых $g(\epsilon_F)$ σ_ϕ падает при сдвигах ϵ_F к середине E_g (точке $E_g/2$). Далее мы будем рассматривать только область малых величин $g(\epsilon_F)$.

Данные рис. 12 дают возможность заключить, что основным фактором, влияющим на σ_ϕ , является перезарядка уровней оборванных связей $D^- \rightarrow D^0$ при $\epsilon_F \rightarrow E_g/2$. Действительно, σ_ϕ определяется переносом электронов, и при перезарядке увеличивается число центров, захватывающих носители тока. В этих условиях, несмотря на некоторое немонотонное изменение $g(\epsilon_F)$ в зависимости от ΔE (рис. 12), σ_ϕ все время падает.

Отметим, что $g(\epsilon_F)$ в данном случае определено как

$$g(\epsilon_F) = \frac{x}{e^2 d^2}, \quad (3)$$

где d_k — константа экранирования встроенного поля в образце, определенная по результатам времяпролетных экспериментов [66].

На кривую рис. 12 нанесены также точки, для $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{B} \rangle$, причем легированного методом ионной имплантации. Результаты сравнения всех этих данных подтверждают, что решающим фактором для изменения σ_f является положение ϵ_F в E_g . Отметим, что легирование бором здесь слабое, так что сужение E_g , отмечаемое для $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{B} \rangle$ при легировании из газовой фазы ранее [67], невелико.

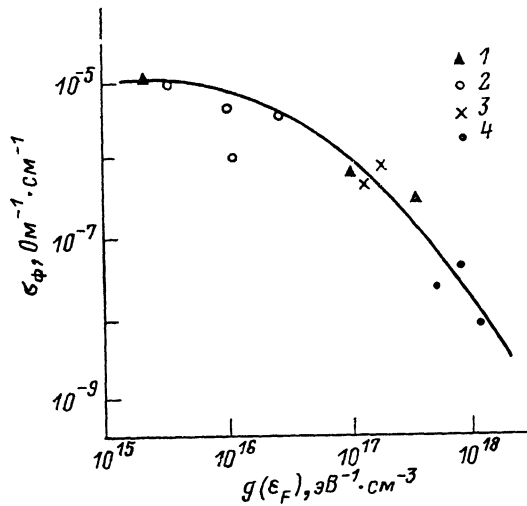


Рис. 11. Зависимость фотопроводимости ($T=300$ К) псевдолегированного $a\text{-Si} : \text{H}$ от плотности состояний на уровне Ферми [7].

Методы определения $g(\epsilon_F)$: 1 — емкостной, 2 — по данным [66], 3 — ТОПЗ, 4 — по формуле Мотта для описания проводимости с переменной длиной прыжка.

Остановимся подробнее на обсуждении данных, полученных для псевдолегированных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$.

Используя экспериментальные σ_f , величины коэффициента поглощения $\alpha=10^4 \text{ см}^{-1}$ ($\hbar\omega=1.96 \text{ эВ}$), полагая квантовый выход $\eta=1$, находили произведение подвижности на время жизни электронов (или их удельный сдвиг):

$$(\mu\tau)_{ss}^{(n)} = \frac{\sigma_f}{e\eta\Phi\alpha}; \quad (4)$$

результаты представлены на рис. 12. Величина $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$ определяется рекомбинационным временем жизни электронов и не зависит от плотности мелких ловушек (состояний хвоста зоны проводимости): такие ловушки уменьшают подвижность элек-

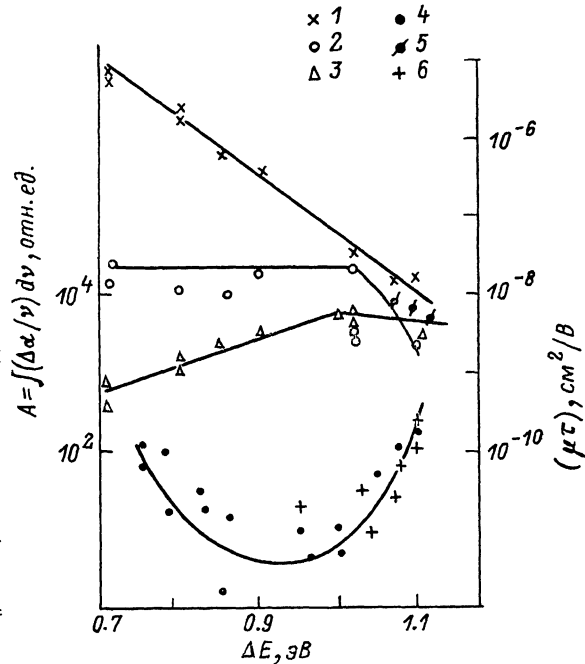


Рис. 12. Зависимости $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$, $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$, $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$, $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ и A от энергии активации электропроводности. Псевдолегированный $a = \text{Si} : \text{H}$. 1 — $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$, 2 — $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$, 3 — $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$, 4 — A . $a = \text{Si} : \text{H} \langle \text{B} \rangle$, 5 — $(\mu\tau)_{ss}^{(p)}$, 6 — A [78].

тронов в зоне проводимости, но во столько же раз увеличивают их время жизни (это, конечно, предполагает, что для рекомбинации электроны должны перейти с уровней ловушек в зону проводимости, т. е. рассматривается случай достаточно высоких температур). Все обсуждаемые результаты об удельных сдвигах относятся к комнатной температуре.

На рис. 12 представлены также удельные сдвиги электронов, определенные по времяпролетной методике $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ [66]. Обычно $(\mu\tau)_{ss}^{(n)} \gg (\mu\tau)_{cc}^{(n)}$, так как вто-

рая из этих величин ограничена не только рекомбинацией, но и захватом на глубокие ловушки (время нахождения на этих ловушках больше времени пролета). Тем не менее для образцов, у которых $\epsilon_F \rightarrow E_g/2$, приведенное выше неравенство ослабляется. При этих условиях, как видно из рис. 12, $(\mu\tau)_{ss}^{(n)} \simeq (\mu\tau)_{cc}^{(n)}$. Полагая, что это соотношение сохраняется и в стационарном случае и вычисляя тогда $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$, получаем еще более близкие друг к другу величины $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$ и $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$: таким образом, для собственных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$ захват электронов на глубокие ловушки влияет очень мало.

Как следует из рис. 12, при ϵ_F , сдвинутых от $E_g/2$ по направлению к ϵ_c , $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ фактически не зависит от ΔE [как, впрочем, и от $g(\epsilon_F)$] [66]. По-видимому, в $a\text{-Si} : \text{H}$, псевдолегированном и обладающем проводимостью n -типа, образуются глубокие ловушки для электронов, происхождение которых пока

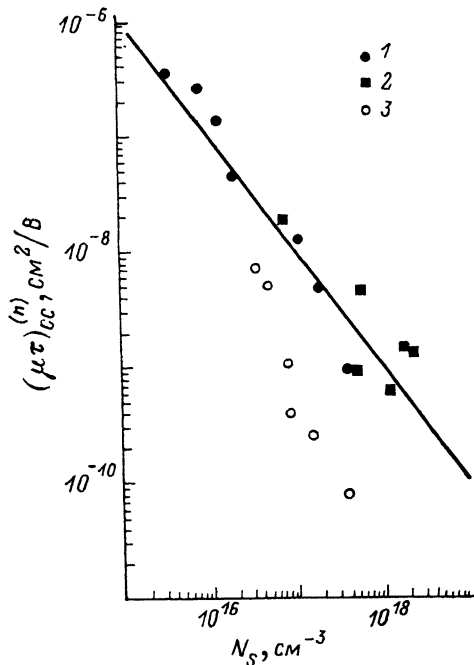


Рис. 13. Зависимость $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ от N_s (образцы $a\text{-Si} : \text{H}$ получены в диодной системе ВЧ разложения на установках различной конструкции)

1, 2 — разложение SiH_4 и $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ соответственно; 3 — разложение $\text{SiH}_4 + \text{Ar}$ [70].

еще не понятно. В отличие от [66] в [68] утверждается, что $(\mu\tau)_{cc}^{(n)} \sim 1/g(\epsilon_F)$, где величина $g(\epsilon_F)$ определена методом ТОПЗ. В [69] и [70] для нелегированных образцов получено, что $(\mu\tau)_{cc}^{(n)} \sim 1/N_s$. Однако в [70], где при получении пленок в диодной системе ВЧ разложения N_s варьировалась за счет изменений T_s , было показано, что результаты зависят от конструкции разрядной камеры и состава газовой смеси (рис. 13): при равных N_s $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ различны. Сравнения результатов [66] и [70] затруднительны, так как данные о положении ϵ_F в [70] не приведены.

При сравнениях различных зависимостей $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ от плотности состояний в щели подвижности $a\text{-Si} : \text{H}$ надо иметь в виду, что величины $g(\epsilon_F)$, определенные такими методами, как ТОПЗ, или из времяпролетных экспериментов, не дают информации о зарядовом состоянии дефекта, которое, как было показано выше, в определенных случаях играет решающую роль. Кроме того, величина N_s (объемная концентрация D^0 -центров) не может впрямую сопоставляться с величиной $g(\epsilon_F)$, если уровень ϵ_F не находится в области максимума полосы D^0 . Исходя из вышесказанного нельзя ожидать, что величины $g(\epsilon_F)\Delta$ и N_s будут всегда близкими друг к другу (Δ — эффективная ширина полосы).

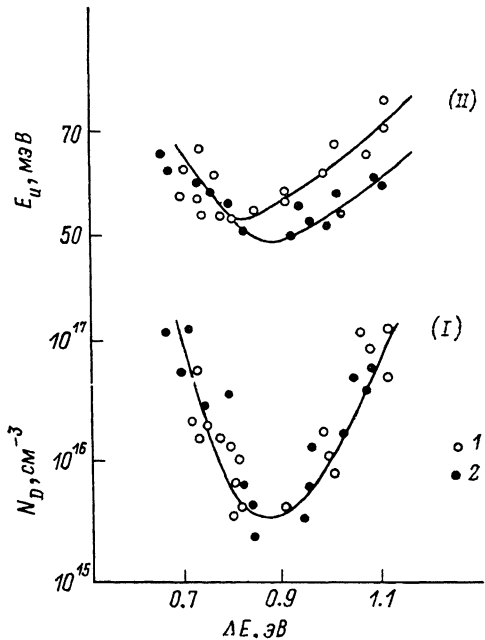


Рис. 14. Зависимость N_D (I) и параметра Урбаха (II) от энергии активации электропроводности $a\text{-Si} : \text{H}$, полученного в диодной (I) и триодной (2) системах ВЧ разложения.

Рассмотрим $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ в зависимости от ΔE (рис. 12): эта величина возрастает при $\epsilon_F \rightarrow E_g/2$, по-видимому, за счет перезарядки $D^- \rightarrow D^0$. Известно, что сечение захвата дырок центрами D^- значительно выше, чем центрами D^0 . Информация же о $(\mu\tau)_{ss}^{(p)}$ для таких псевдолегированных образцов не может быть получена: σ_ϕ для них определяется электронами. Дополнительная информация об удельных сдвигах дырок была получена методом видикона [71]. Известно, что насыщение световых ВАХ наступает, когда пробег дырок

$$(\mu\tau)_{vi}^{(p)} E \gg d \quad (5)$$

(E — электрическое поле, d — толщина активного слоя мишени видикона). Отсюда можно оценить нижний предел удельного сдвига дырок. Однако в квазистационарном режиме видикона величины $(\mu\tau)_{vi}^{(p)}$ должны занимать некое промежуточное положение между $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ и $(\mu\tau)_{ss}^{(p)}$, если, конечно, влияние глубоких ловушек существенно. Из данных, полученных методом видикона [72, 73], следует, что

$$(\mu\tau)_{vi}^{(p)} \gg 10^{-9} \text{ см}^2/\text{В}, \quad (6)$$

причем в качестве активного слоя использовали псевдолегированный $a\text{-Si} : \text{H}$ со «слабой» проводимостью p -типа, у которого $(\epsilon_c - \epsilon_F) > E_g/2$. Полагая для оценки, что при этом условии $(\mu\tau)_{ss}^{(p)} \simeq (\mu\tau)_{ss}^{(n)}$, как и $(\mu\tau)_{cc}^{(p)} \simeq (\mu\tau)_{cc}^{(n)}$, имеем:

$$5 \cdot 10^{-9} \leq (\mu\tau)_{vi}^{(p)} \leq 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{В}. \quad (7)$$

В [71, 72] исследовали ряд световых ВАХ мишеней видикона с активными слоями, отличающимися величинами $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ в пределах $(10^{-10} - 10^{-9}) \text{ см}^2/\text{В}$ [измерения $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ проводили на аналогичных образцах, полученных в том же, что и активный слой мишеней, технологическом процессе]. Анализ участков ВАХ, определяемых механизмом дырочного ТОПЗ по методу ден Боера, показал, что величина $g(\epsilon)$ на расстоянии ~ 0.6 эВ от ϵ_v , $g(\epsilon_i)$ для рассматриваемых образцов изменяется и связана с $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$:

$$(\mu\tau)_{cc}^{(p)} \sim 1/g(\epsilon_i). \quad (8)$$

Отсюда было сделано заключение, что дырочные ловушки, ограничивающие $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ псевдолегированных образцов, расположены при $|\epsilon_v - \epsilon_i| \simeq 0.6$ эВ. Это соответствует данным о температурном гашении фотопроводимости [74]. Данные о $g(\epsilon)$ (в области от ϵ_v до $\epsilon_v + E_g/2$), полученные методом видикона в [74], дополняют приведенные ранее в [6] данные о $g(\epsilon)$ в верхней половине E_g $a\text{-Si} : \text{H}$ и, на наш взгляд, удовлетворительно с ними согласуются.

Представляло интерес исследование дырочных ловушек методом СРМ. В [37], как говорилось выше, исследовали дефектное поглощение методом СРМ для $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{P} \rangle$, $a\text{-Si} : \text{H} \langle \text{Li} \rangle$ и нелегированного материала в зависимости от положения ϵ_F (рис. 6), но сопоставление этих данных с данными об удельных сдвигах не проводилось.

На рис. 12 приведены данные о дефектном поглощении $a\text{-Si} : \text{H}$, но при больших, чем в [37], сдвигах ϵ_F в сторону ϵ_v . В области $(\epsilon_c - \epsilon_F) = (0.6 - 0.85)$ эВ они соответствуют [37]. Если интерпретировать величину $A = \int \frac{\Delta\alpha}{\nu} d\nu$ ($\Delta\alpha$ — «добавочное», т. е. дефектное, поглощение за вычетом хвоста Урбаха) как результат переходов D^0 (или D^-) \rightarrow зона проводимости, то A является мерой концентрации D -центров. Таким образом, при движении ϵ_F в сторону $E_g/2$ со стороны ϵ_c концентрация D -центров падает: это означает, что собственные образцы $a\text{-Si} : \text{H}$, у которых $(\epsilon_c - \epsilon_F) \simeq E_g/2$, имеют наименьшую общую концентрацию оборванных связей. Поэтому, а также за счет перезарядки D -центров $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ увеличивается (рис. 12) [75].

Поэтому можно полагать, что глубокие ловушки, обнаруженные при $(\epsilon_v - \epsilon_i) \simeq 0.6$ эВ, являются D^0 - или D^- -центрами. В [72] плотность соответствующих состояний изменялась от 10^{17} до 10^{18} эВ $^{-1}$.см $^{-3}$. Используя данные, полученные методом СРМ, и соотношение между добавочным дефектным погло-

ценем и N_D [26], получим, что N_D в рассматриваемых образцах изменяется от 10^{16} до 10^{17} см $^{-3}$. Тогда

$$g(\epsilon) \simeq N_D/\Delta. \quad (9)$$

Если считать ширину полосы $\Delta \simeq 0.1$ эВ, то получается совпадение по порядкам величин плотности состояний $g(\epsilon_i)$, определенных двумя независимыми методами. Здесь N_D — концентрация D^0 - или D^- -центров (в зависимости от положения ϵ_F). Подчеркнем, что последнее предполагает сдвиги полосы D^- в сторону ϵ_v , как при легировании [28].

Далее рассмотрим область изменения ϵ_F , когда образцы обладают слабой проводимостью p -типа (рис. 12). Из рис. 12 следует, что дефектное поглощение возрастает при движении ϵ_F в направлении ϵ_v . В случае $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{B}\rangle$ это объясняется переходами валентная зона $\rightarrow D^+$ -уровни, которые находятся в верхней половине E_g [28]. Аналогичное заключение можно сделать для псевдолегированных образцов, во-первых, на основании совпадения данных об их дефектном поглощении с данными, полученными для $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{B}\rangle$ (рис. 12). В пользу образования D^+ -центров в псевдолегированных образцах свидетельствуют, кроме того, начинающееся падение $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ и, что особенно важно, близкие величины $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ и $(\mu\tau)_{ss}^{(p)}$: это значит, что число D^0 -центров мало. Отметим, что $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ не возрастает при сдвигах ϵ_F в сторону ϵ_v в рассматриваемой области.

В целом кривая $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$, представленная на рис. 12, имеет возрастающую часть и область насыщения, что может быть сравнено с результатами [23], касающимися $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{B}\rangle$ при последовательном увеличении степени легирования. Действительно, при слабом легировании (концентрация примесей меньше концентрации оборванных связей) происходит перезарядка $D^0 \rightarrow D^+$ уже имеющихся оборванных связей и за счет этого растет $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ [23]. В случае псевдолегированных образцов рост $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ обусловлен как уменьшением общего числа оборванных связей, так и перезарядкой $D^- \rightarrow D^0$. Насыщение $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$, наблюдаемое при высоких уровнях легирования бором (концентрация примесей больше концентрации оборванных связей) [23], объясняется образованием дополнительных дефектов, что противоположно действию перезарядки. Можно полагать, что в псевдолегированных образцах $(\mu\tau)_{cc}^{(p)}$ перестает расти также вследствие образования дополнительных оборванных связей, несмотря на влияние перезарядки уровней $D^0 \rightarrow D^+$.

Заключение. Первые из установленных и рассмотренных условий получения псевдолегированных образцов—аналогов $a\text{-Si} : \text{H}\langle\text{P}\rangle$ (при варьировании T_s или r при осаждении пленок методом ВЧ разложения в диодной системе) представляют интерес главным образом с точки зрения развития подходов к проблеме. Действительно, в результате комплексных исследований удалось определить влияние тех или иных структурных элементов на сдвиги ϵ_F и соответствующие изменения электрических и фотоэлектрических свойств материала. Тем не менее получаемые пленки имели выраженную микроструктуру, высокое содержание SiH_2 -связей, плотность локализованных состояний в средней части E_g не менее 10^{17} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$, что вызывало снижение фотопроводимости. Ввиду указанных особенностей структурной сетки предположение о значительном содержании SiHSi -комплексов представлялось правдоподобным и эффект псевдолегирования объясняли с помощью моделей, основанных на возможном влиянии этих комплексов.

Значительно больший интерес представляют псевдолегированные пленки, не имеющие выраженной микроструктуры и SiH_2 -связей, у которых $g(\epsilon_F) \simeq (10^{15} - 10^{16})$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$ и высокая σ_ϕ . Это пленки, у которых ϵ_F находится в точке $E_g/2$ (собственный материал) [75]. При изменениях условий процесса осаждения (варьировании импеданса цепи сетки при ВЧ разложении в триодной системе) могут быть переведены как в n -, так и в слабый p -тип: уровень перемещается в E_g в интервале ~ 0.7 эВ. Недавно было показано, что аналогичный эффект псевдолегирования наблюдается и при применении диодной системы ВЧ разложения, обеспечивающей высокое качество материала: $g(\epsilon)$ в центральной части E_g до 10^{15} эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$.

Действительно, как видно из рис. 14, независимо от модификации системы ВЧ разложения, концентрация дефектов N_D является одной и той же функцией ΔE : соответствующие точки ложатся на общую кривую. В то же время для рассматриваемых двух групп образцов наблюдаются некоторые различия величины параметра Урбаха E_u (рис. 14), отражающие, по-видимому, различия в плотности состояний хвостов валентной зоны. Первопричиной этого являются особенности микроструктуры, обусловленные условиями формирования пленки $\alpha\text{-Si} : \text{H}$. В частности, пленки, полученные в триодной системе, очевидно, более однородны. Это обстоятельство, однако, не влияет на образование дефектов, дающих глубокие уровни в E_g $\alpha\text{-Si} : \text{H}$.

Варьирование положения ϵ_F позволяет изменить такие параметры, как удельные сдвиги ($\mu\tau$) дырок и электронов, непосредственно определяющие величины диффузионной и дрейфовой длин носителей тока.

При условии, когда $\epsilon_F \rightarrow E_g/2$, $(\mu\tau)_{cc}^{(n)} \simeq (\mu\tau)_{cc}^{(p)}$, причем величины удельных сдвигов, определенные из времяпролетных экспериментов и из стационарной фотопроводимости, близки друг к другу.

В настоящее время в литературе имеется значительный разброс данных о величинах удельных сдвигов носителей тока в $\alpha\text{-Si} : \text{H}$. Это вызвано как разли-

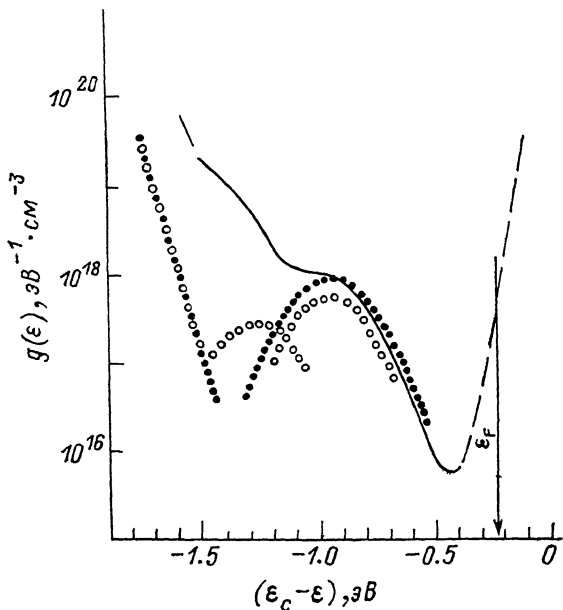


Рис. 15. Плотность состояний в щели подвижности $\alpha\text{-Si} : \text{H}$, определенная по методу DLTS (точки).

Результат трансформации $g(\epsilon)$ под действием импульсного лазерного возбуждения (кружки) [77].

чиями в условиях экспериментов (см. выше), так и различиями параметров исследуемых образцов [ϵ_F , $g(\epsilon_F)$, $g(\epsilon_i)$], зависящих от условий их получения (разные методы, легирование). Достаточно сказать, что еще совсем недавно причина расхождения величин $(\mu\tau)_{ss}^{(n)}$ и $(\mu\tau)_{cc}^{(n)}$ была предметом дискуссий [76]. Тем не менее в настоящее время нет оснований заключить, что при равных $(\epsilon_c - \epsilon_F)$ псевдолегированные образцы $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ имеют более низкие удельные сдвиги носителей тока, чем образцы $\alpha\text{-Si} : \text{H} \langle B \rangle$. Скорее, можно сделать заключение об их равенстве.

Результаты исследования дефектного поглощения в зависимости от положения ϵ_F в E_g , варьируемого различными методами (рис. 6, 12, 14), свидетельствуют о том, что содержание дефектов и их зарядовое состояние однозначно связаны с положением ϵ_F . Это соответствует представлениям «*pool*»-модели дефектов в $\alpha\text{-Si} : \text{H}$, о которой говорилось выше. Что касается фотопроводимости, то как для псевдолегированных, так и для легированных образцов при условии достаточно низких $g(\epsilon_F)$ ее величина тоже определяется в основном положением ϵ_F .

Подчеркнем еще раз, что в обоих случаях рассматривается только один дефект — оборванная Si—Si-связь, как это предлагалось Стритом еще в 1982 г. при разработке модели легирования примесями замещения. Правда, остается не понятным влияние возможного взаимодействия примесный остов—дефект не только на сдвиги полос D^0 , D^- , D^+ по энергии, но и на изменение величины корреляционной энергии дефекта при легировании. Последней причиной, по мнению авторов [77], вероятно, объясняются различия в данных об ЭПР при лазерном возбуждении легированных и нелегированных образцов $\alpha\text{-Si} : \text{H}$. Од-

нако в работе [77] в то же время сделано заключение о подобии данных по DLTS при лазерном возбуждении (рис. 15), а следовательно, об одинаковом характере дефектов в нелегированных и легированных фосфором образцах $a\text{-Si} : \text{H}$.

Дискуссионным результатом, на наш взгляд, является обнаружение перезарядки $D^0 \rightarrow D^+$ -состояний в образцах, не легированных В [75]. Пока остается неясным, как соотносится этот результат с моделью Стрита [21], предполагающей наличие некоторого числа D^+ -центров в структурной сетке $a\text{-Si} : \text{H}$, и тем более с развитой недавно моделью Силвера [44]. Тем не менее основные результаты для легированных и псевдолегированных образцов удается понять с одних и тех же позиций.

Несмотря на ряд дискуссионных моментов, можно констатировать, что концентрация дефектов N_D и величины $\mu\tau$ носителей заряда обусловлены положением ϵ_F в E_g $a\text{-Si} : \text{H}$ независимо от способа достижения этого положения (псевдолегирование при модификациях системы ВЧ разложения, легирование). Совпадение указанных данных для легированных и псевдолегированных образцов $a\text{-Si} : \text{H}$ позволяет применить в обоих случаях «*prob*»-модель дефектов. Это предполагает аналогичные перезарядки D -полос и их сдвиги в зависимости от ϵ_F .

Исходя из вышесказанного нельзя считать образование дефектов при легировании сопутствующим фактором, как это предполагалось ранее: во всех случаях это — основной фактор, в конечном счете определяющий рассматриваемые свойства $a\text{-Si} : \text{H}$. Таким образом, сравнительное исследование легированного и псевдолегированного $a\text{-Si} : \text{H}$ приводит к развитию новых подходов к пониманию механизма легирования гидрированного полупроводника.

Список литературы

- [1] Spear W., Le Comber P. // Sol. St. Commun. 1975. V. 17. N 9. P. 1193—1196.
- [2] Street R. A. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N 16. P. 1187—1190.
- [3] Okamoto H., Nitta Y., Yamagushi T., Hamakawa Y. // Sol. Energy Mater. 1980. V. 2. N 2. P. 313—320.
- [4] Карлсон П. Е., Вронски К. Р. // Аморфные полупроводники / Под ред. П Бродски. М., 1982. С. 386—401.
- [5] Голикова О. А., Мездрогина М. М., Кудоярова В. Х., Серегин П. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 8. С. 1464—1466.
- [6] Голикова О. А., Домашевская Э. П., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Кудоярова В. Х., Сорокина К. Л., Терехов В. А., Тростянский С. Н. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 3. С. 450—455.
- [7] Голикова О. А., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Кудоярова В. Х., Сорокина К. Л., Бабаходжаев У. С. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 10. С. 1737—1740.
- [8] Lang D. V., Cohen J. D., Harbison J. P. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 8. P. 5285—5295.
- [9] Okushi H., Tokumaru Y., Yamasaki S., Oheda H., Tanaka K. // Phys. Rev. V. B25. N 6. P. 4313—4361.
- [10] Спир У., Ле Комбер П. // Физика гидрогенизированного аморфного кремния / Под ред. Дж. Джоунюлоса и Дж. Люковски. М., 1987. С. 85—155.
- [11] Den Boer W. // J. de Phys. 1981. V. 42. (Suppl. 10). P. C4—451—C4—454.
- [12] Beyer W., Overhof H. // J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 59-60. P. 301—303.
- [13] Dymashevskaya E. P., Golikova O. A., Terekhov V. A., Trostyanski S. N. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 90. N 1. P. 135—137.
- [14] Hyun C. H., Shur M. S., Madan A. // Appl. Phys. Lett. 1982. V. 41. N 2. P. 178—180.
- [15] Kocka J., Vanecek M., Stuchlik J., Stika O., Kubelik I., Triska A. // Proc. Int. Conf. «Amorphous Sem.-82». Bucharest, 1982. P. 150—152.
- [16] Vanier P. E., Delahoy A. E., Griffith R. W. // J. Appl. Phys. 1981. V. 52. N 8. P. 5235—5241.
- [17] Терехов В. А., Голикова О. А., Домашевская Э. П., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Тростянский С. Н. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 10. С. 1897—1898.
- [18] Голикова О. А., Андреев А. А., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Феоктистов Н. А. // ФТП. 1983. Т. 17. В. 7. С. 1255—1258.
- [19] Dersch H., Stuke J., Beichler J. // Phys. St. Sol. 1981. V. B105. N 1. P. 265—274.
- [20] Шимизу Т. // Аморфные полупроводники / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. С. 84—101.
- [21] Street R., Kakalios J., Hayes T. M. // Phys. Rev. 1986. V. B34. N 4. P. 3030—3041.
- [22] Moore A. R. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 11. P. 762—764.
- [23] Kakanuma H., Kasuya Y., Sakamoto M., Shibota S. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 6. P. 2307—2312.
- [24] Моригаки К., Сано Е., Хирабалши И. // Аморфные полупроводники / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. С. 102—128.
- [25] Jackson W. B., Amer N. M. // Phys. Rev. 1982. V. B25. N 6. P. 5559—45563.

- [25] Dersch H., Skumanich A., Amer N. // *J. Phys. Rev. 1985. V. B31. N 10. P. 6913—6916.*
- [27] Kocka J., Vanecek M., Kozisek Z., Stika O., Beichler J. // *J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 59-60. P. 293—295.*
- [28] Kocka J., Vanecek M., Schauer F. // *J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 715—717.*
- [29] Kocka J. // *J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 90. N 3. P. 91—98.*
- [30] Shimizu T., Kidoh H., Morimoto A., Kumeda M. // *J. Appl. Phys. 1989. V. 28. N 4. P. 500—512.*
- [31] Ley L., Winer K. // *Proc. XIX Int. Conf. Phys. Semicond. Ed. W. Zawadzki. Warszawa, 1988. P. 1633—1636.*
- [32] Ley L. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 238—242.*
- [33] Smith Z. E., Wagner S. // *Advances in Disordered Semiconductors / Ed. by H. Fritzsche. N. Y., 1989. P. 409—420.*
- [34] Street R., Hack M., Jackson W. B. // *Phys. Rev. 1988. V. B37. N 8. P. 4209—4221.*
- [35] Smith Z. E., Wagner S. // *Phys. Rev. Lett. 1987. V. 59. N 6. P. 688—692.*
- [36] Bar Yam Y., Adler D., Joannopoulos J. D. // *Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 4. P. 467—470.*
- [37] Pierz K., Fuhs W., Mell H. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 651—653.*
- [38] Powell M. J., French I. D., Hughes R. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 642—644.*
- [39] Morigaki K. // *Sol. St. Commun. 1982. V. 43. P. 751—758.*
- [40] Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М., Плискер Т. Н., Примбетов К. К., Уткин-Эдин Д. П. // *ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 155—160.*
- [41] Казанский А. Г. // *ФТП. 1990. Т. 24. В. 6. С. 1143—1145.*
- [42] Yokomichi H., Morigaki K. // *J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 67—69.*
- [43] Shimizu T. // *Japan. J. Appl. Phys. 1982. V. 21. N 6. P. L353—L356.*
- [44] Silver M., Winhorne G., Branz H., Pautmeier L., Bassler H. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 244—246.*
- [45] Halpern V. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 441—443.*
- [46] Nebel C. E., Bauer G. H. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 600—602.*
- [47] Stutzman M. // *Phil. Mag. 1987. V. B56. N 1. P. 63—70.*
- [48] Street R. A., Winer K. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 645—647.*
- [49] Hishigawa Y., Watanabe K., Tsuda S., Ohnishi M., Kumano Y. // *Japan. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. N 4. P. 385—390.*
- [50] Eberhart M. E., Johnson K. H., Adler D. A. // *Phys. Rev. 1982. V. B26. N 6. P. 3138—3150.*
- [51] Fish R., Riccardello D. C. // *Phys. Rev. Lett. 1978. V. 41. N 13. P. 889—892.*
- [52] Ching W. J., Lam D. J., Lin C. // *Phys. Rev. 1980. V. B21. N 6. P. 2378—2391.*
- [53] Bar Yam Y., Joannopoulos J. D. // *J. Non-Cryst. 1985. V. 77-78. P. 99—101.*
- [54] Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // *J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 85. N 3. P. 346—357.*
- [55] Zellama K., German P., Squerlard S., Bourdon B., Fontenil J., Danielson R. // *Phys. Rev. 1981. V. B23. N 12. P. 6646—6667.*
- [56] Голикова О. А., Грехов А. М., Сальков Т. Е. // *ФТП. 1989. Т. 23. В. 11. С. 2060—2062.*
- [57] Golikova O. A., Grekhov A. M. // *Phys. St. Sol. 1989. V. B155. P. 475—478.*
- [58] Грехов А. М., Гулько В. М., Кляпченко Г. М., Цященко И. П. // *Теор. и экпс. химия. 1984. Т. 20. В. 3. С. 477—481.*
- [59] Sorokina K. L. // *Phys. St. Sol. 1990. V. B157. N 1. P. K43—K45.*
- [60] Голикова О. А., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Феоктистов Н. А. // *ФТП. 1986. Т. 20. В. 10. С. 1912—1914.*
- [61] Terekhov V. A., Trostyanskii S. N., Domashevskaya E. P., Golikova O. A., Mezdrogina M. M., Sorokina K. L., Kazanin M. M. // *Phys. St. Sol. 1986. V. B138. N 2. P. 647—651.*
- [62] Стриха В. И., Ильченко В. В., Мездрогина М. М., Андреев А. А. // *ФТТП. 1989. Т. 23. В. 2. С. 275—277.*
- [63] Tanaka M., Ninomija K., Nakamura N., Tzuda S., Nakana S., Ohnishi M., Kuwana Y. // *Japan. J. Appl. Phys. 1988. V. 27. N 1. P. 14—17.*
- [64] Mosley L. S. // *J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77—78. P. 389—391.*
- [65] Street R. // *Phil. Mag. 1982. V. B 46. N 2. P. 273—278.*
- [66] Голикова О. А., Бабаходжаев У. С., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Арлаукас К., Юшка Г. // *ФТП. 1990. Т. 24. В. 7. С. 1190—1193.*
- [67] Tsai C. S., Fritzsche H., Tanielian M. H., Gaczi P. J., Persans P. D., Vesaghi M. A. // *Proc. VII ICALS / Ed. by W. E. Spear. Edinburgh, 1977. P. 339—341.*
- [68] Konenkamp R. // *J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77-78. P. 643—654.*
- [69] Street R. // *Phil. Mag. 1984. V. B49. N 1. P. L15—L20.*
- [70] Hotaling S. P., Antoniadis H., Shiff E. A. // *J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 420—421.*
- [71] Ода Ш., Томита Х., Шимизу И. // *Аморфные полупроводники / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. С. 132—143.*
- [72] Голикова О. А., Заец А. И., Казанин М. М., Петров И. Н. // *ФТП. 1990. Т. 24. В. 4. С. 768—771.*
- [73] Голикова О. А., Захарова Н. Б., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Петров И. Н., Ятлиянко И. И. // *ФТП. 1991. Т. 25. В. 1. С. 170—171.*
- [74] Голикова О. А., Бабаходжаев У. С., Казанин М. М., Мездрогина М. М. // *ФТП. 1991. Т. 25. В. 1. С. 102—105.*

- {75] Голикова О. А., Бабаходжаев У. С., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Арлаускас К., Юшка Г. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 3. С. 551—553.
[76] Juska G., Jukonis G., Kocka J. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 114. P. 354—356.
[77] Cohen J. D. // J. Non-Cryst. Sol. 1989. V. 111. P. 381—383.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Получен 12.05.1991
Принят к печати 17.05.1991
