

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЛОКАЛИЗОВАННЫХ D -СОСТОЯНИЙ В ЛЕГИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ α -Si : H

Балагуров Л. А., Омельяновский Э. М., Примбетов К. К.,
Стариков М. Н.

Исследовались зависимости энергии активации равновесной проводимости ϵ_c , времен жизни электронов и дырок в α -Si : H от уровня легирования. Параметры распределения $\rho(\epsilon)$ плотности локализованных D -состояний, образованных оборванными связями кремния, определены с учетом изменения при легировании плотности оборванных связей кремния. Показано, что с увеличением концентрации вводимой примеси растет амплитуда $\rho(\epsilon)$, а полуширина и энергетическое положение пиков плотности D -состояний остаются по существу теми же, что и в нелегированном α -Si : H.

Замещение атомов Si в структурной сетке аморфного гидрогенизированного кремния при легировании атомами элементов III и V групп (B и P) сопровождается генерацией оборванных связей кремния, концентрация которых N_D , как было показано в ряде работ [1-3], мало отличается от концентрации заряженных атомов примеси. Эта особенность существенно влияет на характерные зависимости от уровня легирования многих параметров материала и должна учитываться при их интерпретации. Анализ подобных зависимостей не только представляет значительный самостоятельный интерес, но и дает возможность исследовать ключевой для α -Si : H вопрос — энергетический спектр плотности локализованных состояний, образованных оборванными связями кремния (D -центров).

В настоящее время можно считать установленным, что D -центры являются трехзарядными (D^+ , D^0 , D^-) с эффективной корреляционной энергией $\epsilon_{эфф} \approx 0.4$ эВ, но положение максимумов двух пиков плотности состояний ϵ_0 и ϵ_1 остается еще предметом дискуссий. Чаще всего в работах приводятся значения ϵ_0 и ϵ_1 в диапазонах соответственно 1.0—1.2 и 0.6—0.8 эВ от края щели подвижности для электронов [4]. Исследования оптических и фотоэлектрических свойств α -Si : H, проведенные нами ранее [5, 6], показали, что D -центры обладают сильным электрон-фононным взаимодействием с поляронным сдвигом ~ 0.4 эВ, а пики плотности состояний лежат на 0.4 и 0.8 эВ ниже уровня протекания зоны проводимости ϵ_c .

В данной работе рассмотрены зависимости энергии активации равновесной проводимости ϵ_c , времен жизни электронов τ_e и дырок τ_h в α -Si : H от уровня легирования и на основе их анализа определены параметры дефектных пиков D -центров, подтверждающие результаты наших предыдущих работ. Зависимости равновесной проводимости σ , τ_e и τ_h от уровня легирования изучались также в [4, 7], но в [4] авторы не учитывали изменения N_D при легировании, а в [7] оборванная связь рассматривалась как двухзарядный центр, что, на наш взгляд, привело к ошибочным результатам. Исследованные в настоящей работе образцы α -Si : H были получены методом разложения моносилана в тлеющем разряде. Легирование бором или фосфором осуществлялось введением в газовую среду тлеющего ВЧ разряда диборана или фосфина. Температурные зависимости равновесной проводимости слоев α -Si : H толщиной ≥ 1 мкм измерялись в интервале температур 250—470 К.

Зависимость энергии активации удельной проводимости от уровня легирования α -Si:H, полученная нами, а также экспериментальные данные из [8, 9] представлены на рис. 1. Для построения расчетных зависимостей использовались уравнения электронейтральности и функции распределения для различных зарядовых состояний D^+ , D^0 , D^- [10]

$$\rho_0(\epsilon) = \rho(\epsilon) \left[1 - \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon - \epsilon_{\text{эфф}}}{kT}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}\right)^{-1} \right],$$

$$\rho_-(\epsilon) = \frac{1}{2} \rho_0(\epsilon) \exp\left(\frac{\epsilon_F - \epsilon - \epsilon_{\text{эфф}}}{kT}\right), \quad \rho_+(\epsilon) = \frac{1}{2} \rho_0(\epsilon) \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}\right),$$
(1)

где ϵ_F — уровень Ферми, T — температура, k — постоянная Больцмана. Функция распределения D -центров по одноэлектронным энергиям $\rho(\epsilon)$ и концентрация свободных носителей равны:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{\epsilon_c - \epsilon_F - \alpha T}{kT}\right), \quad \rho(\epsilon) = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} W} \exp\left[-\frac{(\epsilon - \epsilon_0)^2}{2W^2}\right],$$
(2)

где N_c — эффективная плотность состояний зоны проводимости, W — полуширина распределения плотности состояний $\rho(\epsilon)$. Температурные зависимости

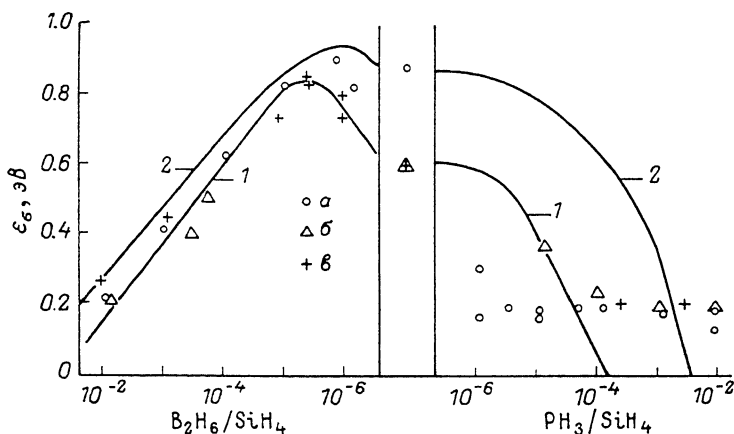


Рис. 1. Зависимость энергии активации удельной проводимости от отношения содержания газов B_2H_6 и PH_3 к SiH_4 в смеси.

Сплошными линиями изображены расчетные зависимости. ϵ_0 , эВ: 1 — 0.8, 2 — 1.0. Эксперимент: α — [8], β — [9], γ — настоящая работа.

$n = f(T)$ для различных степеней компенсации D -центров $K = (N_B - N_P) / N_D$ рассчитывались на ЭВМ, где N_B и N_P — концентрации электрически активных атомов бора и фосфора, $N_D = \int \rho(\epsilon) d\epsilon$. Величина ϵ_c определялась по наклону зависимости $n(T)$. Для построения теоретической зависимости ϵ_c от уровня легирования использовались данные работы [11], аппроксимируя которые, получаем $N_B = AN_{BC}$, $N_P = AN_{PC}$, $A = 4.25 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $\gamma = 0.52$, где N_{BC} и N_{PC} — соотношения B_2H_6/SiH_4 и PH_3/SiH_4 в газовой фазе. Суммарная концентрация оборванных связей равна $N_D = N_D' + N_\phi$, где N_D' — концентрация D -центров, возникающих при легировании, N_ϕ — фоновая концентрация. Согласно [1, 2], процесс легирования сопровождается реакциями $P_3^0 \rightleftharpoons P_4^+ + D^-$ и $B_3^0 \rightleftharpoons B_4^- + D^+$, при которых N_D' должна быть равна концентрации электрически активных атомов примеси. Однако расчеты, проведенные в рамках данной модели, не позволяют получить удовлетворительного согласия теории с экспериментом, поэтому в дальнейшем мы использовали экспериментальные данные из [2]: $N_D = 2.8 \cdot 10^{22} N_G^{1/2} \text{ см}^{-3}$, где $N_G = N_P$ или N_B .

Полученные расчетные зависимости для $\epsilon_0 = 0.8$ и 1.0 эВ представлены на рис. 1. Параметры W и N_ϕ подбирались таким образом, чтобы добиться мини-

маленького расхождения с экспериментальными данными. Видно, что хорошее согласие теории с экспериментом наблюдается при $\epsilon_0=0.8$ эВ. При $\epsilon_0=1.0$ эВ расхождение значительное, которое еще больше возрастает при $\epsilon_0=1.2$ эВ (чтобы не загромождать рис. 1 расчетная кривая не приводится). Серьезным аргументом в пользу полученных значений $\epsilon_0=0.8$ и $\epsilon_1=0.4$ эВ является фиксация уровня Ферми обычно вблизи точки пересечения пиков распределения плотности состояний D -центров $\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.6$ эВ. Встречающееся в некоторых случаях отклонение ϵ_c от 0.6 эВ связано, по-видимому, с присутствием в образцах неконтролируемой «фоновой» примеси.

На рис. 2, а представлены зависимости F^+ , F^0 , F^- — отношений концентраций D -центров в различных зарядовых состояниях N_{D^+} , N_{D^0} , N_{D^-} к суммарной концентрации N_D от положения уровня Ферми. При расчете использовались параметры $\epsilon_0=0.8$ эВ, $W=0.15$ эВ; изменение ϵ_0 приводит лишь к смещению зависимостей по оси абсцисс, но характер их не меняется. Как и следовало

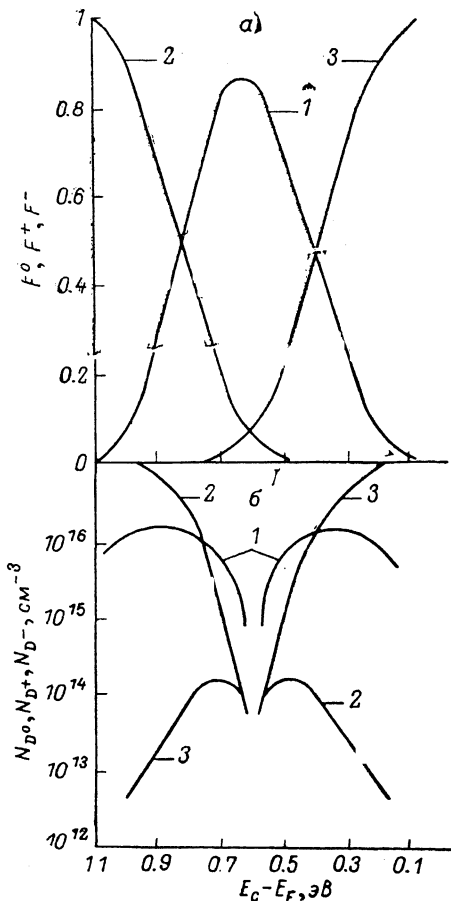


Рис. 2. Зависимости концентраций D -центров в зарядовых состояниях N_{D^0} (1), N_{D^+} (2), N_{D^-} (3) (б) и их отношений F^0 (1), F^+ (2), F^- (3) (а) к суммарной концентрации N_D от положения уровня Ферми.

ождать, максимум $F^0 = N_{D^0}/N_D \left[N_{D^0} = \int \rho_0(\epsilon) d\epsilon \right]$ наблюдается в месте пересечения пиков распределения плотности состояния при $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.6$ эВ, а при значениях энергий максимумов спектра D -центров 0.8 и 0.4 эВ от ϵ_c $F^0 \approx F^-$ или $F^0 \approx F^+$. Как уже упоминалось выше, в работе [4] изменение N_D при легировании не учитывалось и для определения параметров энергетического спектра $\rho(\epsilon)$ из зависимости плотности неспаренных спинов $N_s(\epsilon_F)$ с $g=2.0055$ использовались расчетные зависимости типа $F^0(\epsilon_F) [N_{D^0}(\epsilon_F) = N_D F^0(\epsilon_F)]$. В этой модели получены значения $\epsilon_0=1.15$ эВ и $W=0.1$ эВ. Если же учесть изменение N_D при легировании, то характер зависимостей N_{D^0} , N_{D^+} , N_{D^-} от ϵ_F (рис. 2, б) будет существенно отличаться от зависимостей F^0 , F^+ , F^- . При 0.6 эВ наблюдается минимум для всех зарядовых состояний D -центров. Один из максимумов N_{D^0} расположен при энергии Ферми $\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.9$ эВ, близкой к максимуму экспериментальной зависимости $N_s(\epsilon_F)$. Когда же в образцах

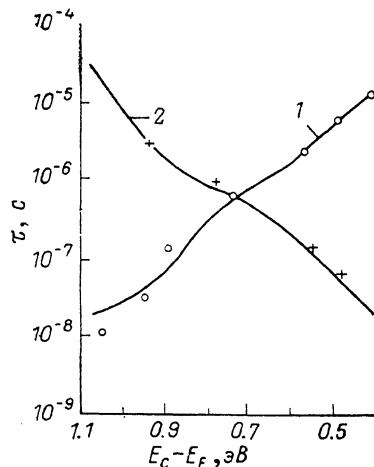


Рис. 3. Зависимость времен жизни электронов τ_e (1) и дырок τ_h (2) от положения уровня Ферми.

Сплошные линии — расчетные зависимости, точки — экспериментальные данные из работы [10].

ожидать, максимум $F^0 = N_{D^0}/N_D \left[N_{D^0} = \int \rho_0(\epsilon) d\epsilon \right]$ наблюдается в месте пересечения пиков распределения плотности состояния при $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.6$ эВ, а при значениях энергий максимумов спектра D -центров 0.8 и 0.4 эВ от ϵ_c $F^0 \approx F^-$ или $F^0 \approx F^+$. Как уже упоминалось выше, в работе [4] изменение N_D при легировании не учитывалось и для определения параметров энергетического спектра $\rho(\epsilon)$ из зависимости плотности неспаренных спинов $N_s(\epsilon_F)$ с $g=2.0055$ использовались расчетные зависимости типа $F^0(\epsilon_F) [N_{D^0}(\epsilon_F) = N_D F^0(\epsilon_F)]$. В этой модели получены значения $\epsilon_0=1.15$ эВ и $W=0.1$ эВ. Если же учесть изменение N_D при легировании, то характер зависимостей N_{D^0} , N_{D^+} , N_{D^-} от ϵ_F (рис. 2, б) будет существенно отличаться от зависимостей F^0 , F^+ , F^- . При 0.6 эВ наблюдается минимум для всех зарядовых состояний D -центров. Один из максимумов N_{D^0} расположен при энергии Ферми $\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.9$ эВ, близкой к максимуму экспериментальной зависимости $N_s(\epsilon_F)$. Когда же в образцах

a -Si: H присутствует фоновая примесь, уровень Ферми ε_F в нелегированных слоях смещается от энергии $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.6$ эВ, в зависимости $N_D(\varepsilon_F)$ пики деформируются, а соотношение их амплитуд существенно меняется. В результате удается получить хорошее согласие теоретической зависимости $N_D(\varepsilon_F)$ с экспериментальной: $N_D(\varepsilon_F)$ из [4] при $\varepsilon_0 = 0.8$ эВ, $\varepsilon_{\text{эфф}} = 0.4$ эВ, которые приведены в нашей работе [5].

В рамках полученной энергетической модели D -центров достаточно просто может быть объяснена тенденция уровня Ферми сдвигаться при длительном интенсивном освещении к положению $\varepsilon' = \varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.8$ эВ [12] независимо от его положения до освещения. Действительно, согласно [3, 13], такое воздействие на образец сопровождается генерацией оборванных связей и неидентифицированных акцепторных состояний в нижней половине щели подвижности. Если соотношение концентраций между ними будет неизменным, то степень компенсации D -центров, а вместе с ней и $\varepsilon_c - \varepsilon_F$ будут стремиться к одной и той же величине. Для $\varepsilon' \approx 0.8$ К=0.5, а соотношение $N_D/N_B > 2$.

Необходимо отметить, что используемый в настоящей работе метод расчета не учитывал влияния локализованных состояний легирующей примеси и «хвостов» плотности состояний вблизи ε_c и ε_v и поэтому не может корректно описывать экспериментальные результаты для сильно легированных образцов с малыми значениями ε_v , что и объясняет существенное расхождение в этой области энергий.

Таким образом, из экспериментальных зависимостей ε_v от уровня легирования найдены параметры энергетического спектра D -центров $\varepsilon_0 \approx 0.8$ эВ и $W = 0.15$ эВ, $\varepsilon_{\text{эфф}} = 0.4$ эВ, совпадающие со значениями, полученными нами ранее другими методами. Меньшая полуширина пиков по сравнению с $W \approx 0.2 - 0.25$ эВ, определенной из спектров оптического поглощения [14], объясняется влиянием электрон-фононного взаимодействия [6].

Анализ зависимостей ε_v и N_D от уровня легирования позволяет также получить информацию о величине щели для подвижности ε_i . Из измерений спектров оптического поглощения определяют оптическую ширину $\varepsilon_g = 1.7$ эВ [3]. В то же время предполагается, что ширина щели для подвижности может быть несколько больше, и, например, в [15] приводится величина $\varepsilon_g = 2.0$ эВ. Для построения теоретических зависимостей ε_v и N_D от уровня легирования нами использовалось значение $\varepsilon_g = 1.7$ эВ. При увеличении ε_v хорошее согласие расчета и эксперимента удается получить, увеличивая на ту же величину значение $\varepsilon_{\text{эфф}}$. Но поскольку, согласно литературным данным, $\varepsilon_{\text{эфф}}$ едва ли превышает 0.4 эВ, то и ε_g , по-видимому, должно быть близко к 1.7 эВ и по крайней мере не превышать 1.8 эВ.

Для определения спектра локализованных состояний в [4] использовалась зависимость времени жизни электронов τ_e , найденная из измерений времени пролета носителей заряда [16] (рис. 3), от положения уровня Ферми. Значения τ_e рассчитывались из выражения

$$\tau_e = \tau_e' N_D (\sigma_e^0 E^0 + \sigma^+ F^+), \quad (3)$$

где σ_e^0 и σ^+ — сечения захвата электронов зарядовыми D^0 - и D^+ -состояниями, τ_e' — константа. Расчетная зависимость хорошо описывала экспериментальную при $\varepsilon_0 = 1.1$ эВ, $W = 0.1$ эВ и $\sigma^+/\sigma_e^0 = 100$, однако, как отмечалось выше, в работе не учитывалось изменение при легировании. Кроме того, уравнение (3) справедливо для случая прямой рекомбинации неравновесных носителей через локальный центр, а в a -Si: H процесс рекомбинации через D -центры сопровождается туннельными переходами неравновесных носителей заряда [17, 18]. Тем не менее уравнение (3), а также аналогичное уравнение для времени жизни дырок могут быть использованы для описания зависимости $\tau_e(\varepsilon_F)$ при фиксированной температуре, хотя значения σ_e^0 , σ^+ и σ_h^0 , σ^- должны несколько отличаться от истинных значений сечений захвата D -центров, где σ_h^0 и σ^- — эффективные сечения захвата дырок на зарядовые состояния D^0 и D^- . Проведенный нами численный анализ зависимостей $\tau_e(\varepsilon_F)$ и $\tau_h(\varepsilon_F)$ с учетом генерации оборванных связей при легировании показал, что хорошее согласие расчетных и экспериментальных зависимостей удается получить как при $\varepsilon_0 = 0.8$ эВ,

так и при $\varepsilon_0=1.0$ эВ (рис. 3), несколько изменяя подгоночные параметры. Это означает, что экспериментальные зависимости $\tau(\varepsilon_F)$ не могут быть использованы для определения энергетического спектра плотности состояний D -центров. Вместе с тем расчеты показывают, что отношения σ_e^0/σ^+ и σ_h^0/σ^- мало отличаются друг от друга; их значения могут меняться в зависимости от величины ε_0 в диапазоне 50—200, а для $\varepsilon_0=0.8$ эВ $\sigma_e^0/\sigma^+=75$, $\sigma_h^0/\sigma^-=200$.

Л и т е р а т у р а

- [1] Street R. A. — Phys. Rev. Lett., 1982, v. 49, N 17, p. 1187—1190.
- [2] Street R. A. — Phys. Rev. B, 1981, v. 24, N 2, p. 969—984.
- [3] The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon in Topics in applied physics, v. 55. Berlin, 1984, p. 357.
- [4] Le Comber P. C. — J. Non-Cryst. Sol., 1987, v. 90, p. 219—228.
- [5] Balagurov L. A., Machkus P., Omeljanovsky E. M., Starikov M. N. — J. Non-Cryst. Sol., 1987, v. 90, p. 107—110.
- [6] Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М., Петухов А. Г., Стариков М. Н., Фойгель М. Г. — ФТП, 1987, т. 21, в. 9, с. 1631—1636.
- [7] Muller G., Mansperger H., Kalbitzer S. — J. Non-Cryst. Sol., 1985, v. 77/78, p. 435—438.
- [8] Muller G., Mansperger H., Kalbitzer S. — Phil. Mag. B, 1986, v. 54, N 4, p. 469—472.
- [9] Okamoto H., Nitta Y., Hamakawa Y. — Sol. Energy Mater., 1980, v. 2, N 2, p. 313—317.
- [10] Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П., Кайпер Р. П., Миронов А. Г., Эндерлайн Р., Эссер Б. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М., 1981. 383 с.
- [11] Stutzman M. — Phil. Mag. B, 1986, v. 53, N 1, p. L15—L21.
- [12] Tanelian N. — J. Phys C4, 1981, v. 42, pt 1, p. 375—378.
- [13] Kazanskij A. G., Milichevich E. P., Vavilov V. S. — Abstr. 12 Int. Conf. Amorph. a. Liquid Semicond. Prague, 1987, p. 172.
- [14] Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. — ФТП, 1986, т. 20, в. 3, с. 550—552.
- [15] Lang D. V., Cohen J. D., Harbison J. P. — Phys. Rev. B, 1982, v. 25, N 8, p. 5285—5330.
- [16] Spear W. E. — J. Non-Cryst. Sol., 1987, v. 90, p. 171—178.
- [17] Балагуров Л. А., Кютт Я. Я., Омеляновский Э. М., Осташко С. А., Стыс Л. Е., Фойгель М. Г. — ФТП, 1985, т. 19, в. 6, с. 1046—1051.
- [18] Андреев А. А., Косарев А. И., Коугия К. В., Шлимак И. С. — ФТП, 1984, т. 18, в. 9, с. 1647—1650.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт редкометаллической
промышленности
Москва

Получена 4.02.1988
Принята к печати 16.05.1988