

ВЛИЯНИЕ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Павлов Д. А., Хохлов А. Ф., Кудрявцева Р. В., Ершов А. В.

Исследовано влияние изовалентных примесей (ИВП) (углерода, олова, германия) на структуру ближнего порядка и электрофизические свойства *a*-Si. Концентрация ИВП в *a*-Si изменялась от 0 до 20 ат%. Легирование *a*-Si изовалентными примесями осуществлялось путем магнетронного распыления составных мишеней кремний—графит, кремний—германий, кремний—олово.

Введение атомов Ge слабо влияет на структуру ближнего порядка. В то же время легирование оловом приводит к увеличению координационных радиусов, а легирование углеродом — к их уменьшению. При концентрации углерода ~20 ат% полностью исчезает III пик радиальной функции распределения электронной плотности. Отмечается также существенное возрастание концентрации оборванных связей N_g . В нелегированном *a*-Si $N_g = 1.6 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а в *a*-Si, содержащем 20 ат% углерода, $N_g = 1.3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Наблюдаемые изменения радиусов координационных сфер обусловлены различием ковалентных радиусов атомов ИВП и кремния. Это различие в ковалентных радиусах, кроме деформации связей, приводит также к искажению углов между связями и обрыву последних.

Структурные изменения приводят к изменению свойств этого полупроводника. Проводимость нелегированного *a*-Si составляла $\sigma = 1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При введении ~20 ат% углерода в *a*-Si σ повышается на 5 порядков величины. В случае легирования оловом и германием σ растет соответственно на 4 и 2—3 порядка. Анализ температурных зависимостей $\sigma(T)$ позволяет сделать вывод о том, что рост проводимости происходит за счет прыжковой компоненты и связан с увеличением плотности состояний вблизи уровня Ферми.

1. *Введение.* Основной причиной, сдерживающей техническое применение негидрогенизированного аморфного кремния, является слабая чувствительность проводимости этого материала к введению примесей III и V групп (бора, фосфора). В большинстве случаев в этом материале осуществляется смешанная проводимость из двух составляющих: проводимости по делокализованным состояниям (зонный механизм) и прыжковой проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [1]. Плотность локализованных состояний в щели подвижности настолько высока, что в результате сильной компенсации введение мелких донорных или акцепторных примесей не приводит к появлению дополнительных носителей в разрешенных зонах [2]. Таким образом, управление проводимостью путем изменения зонной компоненты не представляется возможным без предварительного снижения плотности локализованных состояний. Прыжковая проводимость негидрогенизированного *a*-Si определяется довольно высокой плотностью состояний вблизи уровня Ферми N_F , который оказывается закрепленным в середине щели подвижности. Этот пик плотности состояний связан с сильными искажениями ближнего порядка, такими как деформация связей (вплоть до их обрыва), разброс валентных углов, наличие примесей и дефектов [1].

Введение изовалентных примесей (углерода, олова, германия), на наш взгляд, может быть использовано как один из способов воздействия на структуру ближнего порядка *a*-Si, а следовательно, и на его электрофизические свойства. С одной стороны, эти примеси являются примесями замещения и образуют тетраэдрическую координацию в кремнии, а с другой — отличие ковалентных радиусов атомов этих примесей от ковалентного радиуса атомов кремния должно приводить к изменению ближнего порядка.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния изovalентных примесей (углерода, олова, германия) на структуру и электрофизические свойства $a\text{-Si}$.

2. *Методика эксперимента.* Слои $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Sn}_x$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ получались методом магнетронного распыления на постоянном токе. (Предварительный вакуум в системе $1.3 \cdot 10^{-4}$ Па. Давление аргона в процессе напыления 0.13 Па. Температура подложек 300 К. Расстояние мишень—подложка 10 см. Мощность разряда 50 Вт). Катод планарного магнетрона закрывался кремниевой кристаллической мишенью. В зону распыления мишени (зону эрозии) помещались кусочки спектрально чистого графита, навески олова (ОСЧ) или германия. Состав получаемых слоев определялся методами электронной спектроскопии и рентгеновского флуоресцентного анализа. Содержание изovalентных примесей (C, Sn, Ge) в пленках аморфного кремния изменялось от 0 до 20 ат%.

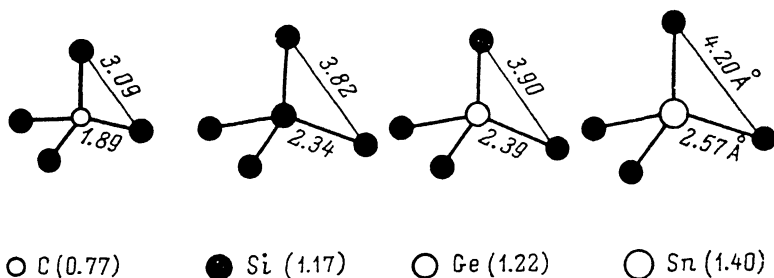


Рис. 1. Поллинговы тетраэдры с центральным атомом, замещенным изovalентной примесью.

В скобках указаны ковалентные радиусы атомов (в Å).

Для измерения электропроводности на поверхность пленок, нанесенных на ситалл, напылялись алюминиевые контакты. Напряженность поля между контактами в процессе измерения не превышала 10^8 В/см. Для выяснения механизма переноса снимались температурные зависимости темновой проводимости. Изучались также спектры электронного парамагнитного резонанса ЭПР (регистрировались центры с $g=2.0055$).

Анализ структуры ближнего порядка проводился по общепринятой методике [3], для чего пленки толщиной ~ 500 Å напылялись на свежий скол кристаллов NaCl, а затем высаживались на металлическую сетку. От полученного препарата получались электронограммы с кратными экспозициями.

3. *Структура ближнего порядка $a\text{-Si}$, легированного атомами C, Sn, Ge.* Тетраэдрическая координация связей сохраняется при переходе кремния из кристаллического состояния в аморфное. Поллинговы тетраэдры (рис. 1), из которых образуется случайная сетка атомов, не обладают правильной формой. В $a\text{-Si}$ межатомные расстояния группируются около значения, равного 2 ковалентным радиусам кремния: $2r_{\text{Si}}=2.34$ Å. Дополнительная деформация связей, а также искажение валентных углов при введении изovalентных примесей являются следствием изменения характерных размеров поллинговых тетраэдров с замещенным центральным атомом (рис. 1). Таким образом, при изovalентном легировании возникают не только связи примесь—Si, но и дополнительная деформация Si—Si-связей.

На рис. 2, 3 приведены радиальные функции распределения электронной плотности, построенные для аморфного кремния, легированного атомами C, Sn, Ge, на основе экспериментальных кривых интенсивности рассеяния электронов $I_s(s)$, где $s=4\pi \sin \theta/\lambda$, 2θ — угол рассеяния, λ — длина волны излучения. Нормировка $I_s(s)$ проводилась согласно [4] во всем экспериментальном диапазоне $s=0.6\div 8$ Å⁻¹.

$$\int_{s_{\min}}^{s_{\max}} k I_{\alpha}(s) s^2 ds = \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} \sum_{j=1}^n f_j^2(s) s^2 ds, \quad (1)$$

где k — коэффициент нормировки, f_j — фактор рассеяния электронов атомом j -го сорта. Например, для сплава α -Si_{1-x}C_x при $x=0.2$

$$\sum_{j=1}^n f_j^2(s) = (1-x) f_{\text{Si}}^2(s) + x f_{\text{C}}^2(s) = 0.8 f_{\text{Si}}^2(s) + 0.2 f_{\text{C}}^2(s),$$

где зависимости $f_{\text{Si}}(s)$ и $f_{\text{C}}(s)$ брались из таблиц, приведенных в [3].

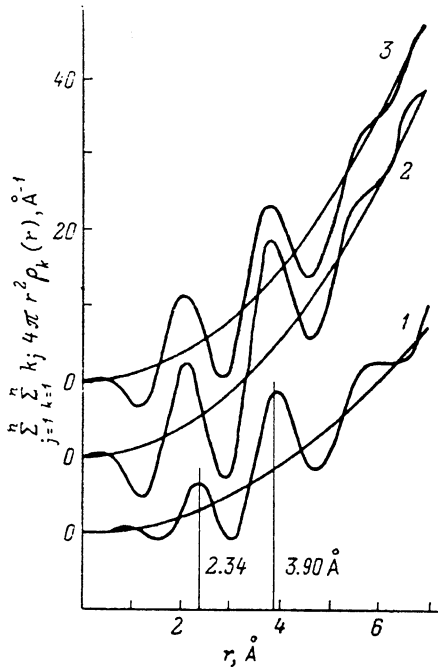


Рис. 2. Кривые радиального распределения электронной плотности в α -Si, легированном углеродом.

1 — нелегированный α -Si, 2 — α -Si_{0.8}C_{0.1}, 3 — α -Si_{0.8}C_{0.2}.

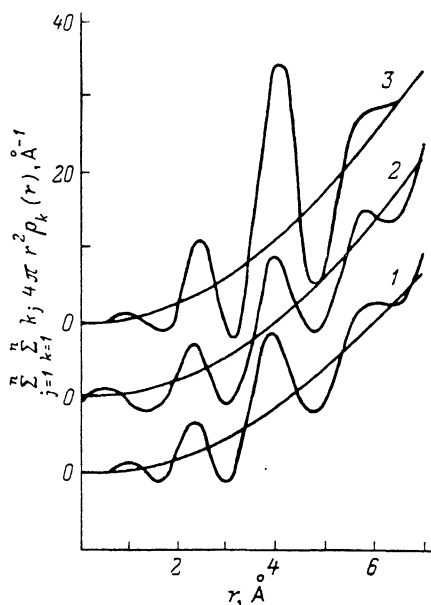


Рис. 3. Кривые радиального распределения электронной плотности в α -Si, легированном германием и оловом.

1 — нелегированный α -Si, 2 — α -Si_{0.8}Ge_{0.2}, 3 — α -Si_{0.88}Sn_{0.15}.

Фурье-преобразование, осуществляющее переход от нормированной интенсивности рассеяния электронов $I(s) = k I_{\alpha}(s)$ к радиальной функции распределения электронной плотности, проводилось на основании уравнения, предложенного в работе [5] для анализа структуры ближнего порядка веществ сложного состава,

$$\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n K_j 4\pi r^2 \rho_k(r) = 4\pi r^2 \left(\sum_{j=1}^n K_j \right)^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \sum_{j=1}^n K_j^2 \left[\frac{I(s)}{\sum_{j=1}^n f_j^2(s)} - 1 \right] \sin(sr) ds, \quad (2)$$

где K_j — рассеивающая способность j -го атома, $\rho_k(r)$ — радиальная функция атомной плотности атомов k -го сорта, ρ_0 — средняя атомная плотность (число атомов, приходящихся на 1 \AA^3). В случае многокомпонентных веществ, согласно [4], наиболее легкому сорту атомов (π) приписывается $K_{\pi} = 1$, а для всех остальных атомов $K_j = (Z_j/Z_{\pi})^{0.75}$, где Z_j и Z_{π} — порядковые номера j -го и легкого атомов. $\sum_{j=1}^n K_j$ и $\sum_{j=1}^n K_j^2$ вычислялись нами аналогично $\sum_{j=1}^n f_j^2$ (см. выше). При расчетах было принято значение $\rho_0 = 0.045 \text{ \AA}^{-3}$, т. е. во всех случаях ра

диальное распределение атомов приводилось к средней атомной плотности аморфного кремния ($\rho_0^{\text{аморф}} = 0.9 \rho_0^{\text{крист}}$). Незнание точного значения ρ_0 не позволяет определять координационные числа. Однако для качественных рассуждений о структуре ближнего порядка, определении координационных радиусов и межатомных расстояний такой подход, на наш взгляд, вполне приемлем. В таблице показано, как меняются I (r_I) и II (r_{II}) координационные радиусы при введении атомов C, Sn и Ge в *a*-Si. Меняются средние значения валентных углов $\varphi = 2 \arcsin(r_{II}/2r_I)$, а также максимальное отклонение угла связи $\Delta\varphi$ от средней величины, которое определялось нами, согласно [6], по левой границе II пика радиальной функции.

Параметры структуры ближнего порядка аморфного кремния, легированного углеродом, оловом и германием (r_I, r_{II} — радиусы I и II координационных сфер, $\varphi, \Delta\varphi$ — среднее значение валентного угла и максимальное отклонение от этого среднего значения)

Состав	$r_I, \text{Å}$	$r_{II}, \text{Å}$	$\varphi, \text{град}$	$\Delta\varphi, \text{град}$
<i>a</i> -Si	2.35	3.90	112	29
<i>a</i> -Si _{0.9} C _{0.1}	2.15	3.80	124	31
<i>a</i> -Si _{0.8} C _{0.2}	2.05	3.75	132	~40
<i>a</i> -Si _{0.8} Ge _{0.2}	2.35	4.05	114	31
<i>a</i> -Si _{0.88} Sn _{0.15}	2.40	4.10	117	33

радиусов с учетом дополнительного сближения за счет разности электроотрицательностей атомов C и Si). При введении 20 ат% углерода I координационная сфера перекрывается со II и полностью исчезает III максимум, который четко фиксируется при $r_{III} \approx 5.9 \text{ Å}$ в чистом *a*-Si. Средняя величина валентного угла

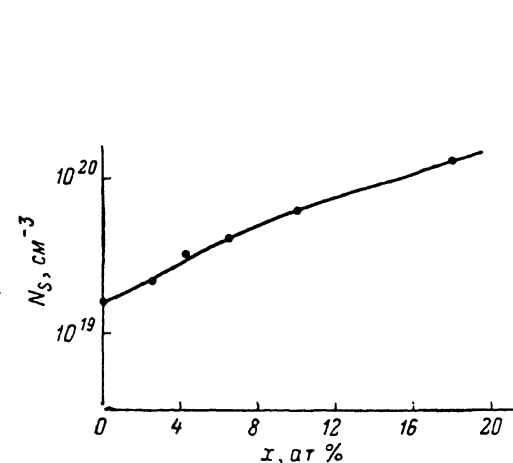


Рис. 4. Зависимость концентрации оборванных связей от содержания углерода в *a*-Si.

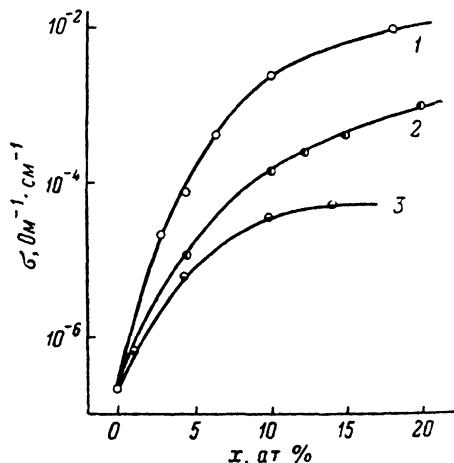


Рис. 5. Зависимость темновой проводимости σ ($T=300 \text{ K}$) аморфного кремния от содержания примеси углерода (1), олова (2) и германия (3).

1 — *a*-Si_{1-x}C_x, 2 — *a*-Si_{1-x}Sn_x, 3 — *a*-Si_{1-x}Ge_x

сильно отклоняется от идеального тетраэдрического угла $109^\circ 28'$. Разброс φ превышает 40° . Все это свидетельствует о сильном разупорядочении и нарушении ближнего порядка. В работе [7] отмечается, что изовалентные примеси в кристалле являются источниками полей упругих напряжений (область локализации $\sim 30 \div 100 \text{ Å}$), которые приводят к дополнительной генерации или стоку точечных дефектов. На рис. 4 показана зависимость концентрации оборванных связей N_s , определенной методом ЭПР, от концентрации изовалентного углерода, введенного в *a*-Si. Рост концентраций оборванных связей на атомах кремния (ЭПР центры с $g=2.0055$) свидетельствует о том, что в случайной сетке атомов накапливаются напряжения растяжения, которые приводят к разрыву этих связей.

Как видно из рис. 3 и таблицы, введение в *a*-Si примеси германия не приводит к сильным изменениям в структуре ближнего порядка. Этот факт не является неожиданным, поскольку ковалентные радиусы атомов кремния и германия не сильно различаются ($r_{Si}=1.17$, $r_{Ge}=1.22$ Å). Введение же более крупных по размеру атомов олова ($r_{Sn}=1.40$ Å) приводит к более заметному увеличению координационных радиусов и искажению валентных углов.

4. Влияние изовалентных примесей на электрофизические свойства *a*-Si. На рис. 5 показано, как меняется темновая проводимость аморфного кремния при изовалентном легировании атомами углерода, олова и германия. Нелегированный *a*-Si имеет проводимость $\sigma=1.10^{-7}$ Ом⁻¹.см⁻¹. При комнатной температуре ($T=300$ К) в чистом аморфном кремнии осуществляется смешанный механизм проводимости, состоящий из прыжковой и активационной компонент. Введение изовалентных примесей приводит к переходу на чисто «моттовский» механизм проводимости. В этом случае проводимость осуществляется путем перескоков электронов по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми [1]. С увеличением концентрации введенной примеси наблюдается рост σ . Введение ~20 ат% углерода в *a*-Si приводит к увеличению проводимости на 5 порядков величины. Такое же количество примеси олова и германия вызывает рост σ соответственно на 4 и 3 порядка. Исходя из того, что увеличение проводимости происходит за счет прыжковой компоненты, можно сделать вывод о росте плотности состояний на уровне Ферми N_F .

Однако возможны исключения из этого правила. Ранее проведенные нами исследования [8] показывают, что введение (при определенных условиях) небольшого количества изовалентной примеси германия (~1 ат%) в *a*-Si ведет к существенному снижению плотности состояний в щели подвижности. При этом осуществляется чисто зонный механизм проводимости. Дальнейшее увеличение концентрации германия в *a*-Si вновь приводит к увеличению σ и N_F .

Немонотонный характер изменения физических свойств при увеличении концентрации изовалентной примеси в кристалле, по мнению авторов [7], связан с двумя противоположными механизмами воздействия изовалентных примесей на концентрацию дефектов. Короткодействующая составляющая примесного потенциала для дефектов обуславливает их связывание в комплексы, а дальнедействующий упругий потенциал — их генерацию. Мы считаем, что эти рассуждения вполне применимы к рассмотрению поведения дефектов при изовалентном легировании аморфного кремния.

Л и т е р а т у р а

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 664 с.
- [2] Губанов А. И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. М.—Л., 1963. 376 с.
- [3] Татарина Л. И. Электронография аморфных веществ. М., 1972. 104 с.
- [4] Вайнштейн Б. К. — Кристаллография, 1957, т. 2, в. 1, с. 29—37.
- [5] Warren В. Е., Krutter Н., Morningstar О. — J. Am. Ceram. Soc., 1936, v. 19, p. 202—206.
- [6] Гордеев В. Н., Попов А. И., Филиков В. А. — Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1980, т. 16, в. 10, с. 1733—1736.
- [7] Рытова Н. С., Соловьева Е. В. — ФТП, 1986, т. 20, в. 8, с. 1380—1387.
- [8] Хохлов А. Ф., Машин А. И., Ершов А. В., Мордвинова Ю. А., Машин Н. И. — ФТП, 1986, т. 20, в. 7, с. 1288—1291.

Горьковский исследовательский
физико-технический институт
ИГУ им. Н. И. Лобачевского

Получена 14.04.1988
Принята к печати 26.07.1988