

## СТРУКТУРНАЯ СЕТКА, УРОВЕНЬ ФЕРМИ И ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ

Голикова О. А., Домашевская Э. П., Казанин М. М., Кудоярова В. Х.,  
Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Терехов В. А., Тростянский С. Н.

Приводятся результаты изучения взаимосвязи структурных особенностей пленок аморфного гидрированного кремния, полученных методом ВЧ разложения моносилана, и их электрических и фотоэлектрических свойств. Исследовано влияние содержания водорода, величины соотношения концентраций SiH- и SiH<sub>2</sub>-комплексов ( $\gamma$ ), степени разупорядочения сетки на плотность локализованных состояний в щели подвижности и положение уровня Ферми ( $\epsilon_F$ ). В ряде случаев, варьируя условия получения пленок, удается обеспечить перемещение  $\epsilon_F$  к краю подвижности зоны проводимости в пределах до 0.3 эВ. Установлено, что величина  $\gamma$  не является решающим фактором в изменении ширины «хвоста» плотности состояний зоны проводимости и сдвига  $\epsilon_F$ . Изменение числа оборванных Si—Si-связей также не приводит к смещению  $\epsilon_F$ , хотя величина плотности состояний вблизи  $\epsilon_F$  возрастает. Обнаружена трансформация плотности состояний, которая коррелирует со сдвигом  $\epsilon_F$  (расплыванием максимума плотности к середине щели подвижности); наблюдаемый эффект интерпретируется в рамках модели «слабой» Si—H—Si-связи.

Установление взаимосвязей в ряду структура—плотность локализованных состояний в щели подвижности  $E_g [g(\epsilon)]$ —электрические и фотоэлектрические свойства по-прежнему остается актуальной задачей физики аморфного гидрированного кремния a-Si : H [1]. До сих пор обсуждаются вклады, вносимые в  $g(\epsilon)$  различным образом организованными Si—H-связями (особенно SiH<sub>2</sub>- и SiHSi-комплексами), перестройка  $g(\epsilon)$  при легировании (образование оборванных Si—Si-связей и соответствующих примесных полос, механизм сдвига уровня Ферми  $\epsilon_F$ ), воздействие на  $g(\epsilon)$  температурной релаксации структурной сетки, длительного облучения светом (эффект Стаблера—Вронского), радиационных повреждений и т. д.

При несомненной доминирующей роли плотности локализованных состояний в формировании свойств аморфных пленок связь ее со структурой часто оказывается завуалированной и трудно определяемой. Так, хотя теоретические расчеты [2] не дают для SiH<sub>2</sub>-связи непосредственно состояний в пределах  $E_g$ , известно, что наилучшими фотоэлектрическими свойствами обладают пленки, содержащие, по данным ИК спектроскопии, только моногидридные (SiH) комплексы. В связи с этим высказывались предположения, что SiH<sub>2</sub>-комплексы все же являются центрами рекомбинации [3] или, группируясь в ассоциации, увеличивают степень разупорядочения структурной сетки, что приводит к падению подвижности фотоносителей [4]. При анализе влияния SiHSi-комплексов возникают трудности иного порядка: теория предсказывает, что данная связь образует ряд состояний внутри  $E_g$  [2], однако они оптически не активны и не детектируются методами ИК спектроскопии.

Наличие большой совокупности характеристик структуры, влияющих на  $g(\epsilon)$  и свойства пленок a-Si : H, требует осуществления комплекса экспериментов, которые были бы направлены на разделение ролей отдельных факторов. В данной работе рассматривается влияние изменений в структурной сетке a-Si : H: содержания водорода, величины соотношения концентраций SiH<sub>2</sub>-

и SiH-комплексов  $\gamma = \text{SiH}_2/\text{SiH}$ ,<sup>1</sup> степени разупорядочения сетки на плотность состояний и положение уровня Ферми<sup>2</sup>  $\epsilon_F$  в щели подвижности. Пленки были получены методом ВЧ разложения моносилана.

Для того чтобы попытаться реализовать различные комбинации параметров структуры, использовалось несколько независимых способов воздействия на структурную сетку: 1) варьирование температуры осаждения ( $T_s = 180 \div 420$  °C) при постоянных скорости прокатки газовой смеси ( $r = 6$  л/ч) и скорости осаждения ( $v = 6$  Å/с); 2) варьирование  $r$  ( $1 \div 6$  л/ч) при  $T_s = 280$  °C и  $v = 6$  Å/с; 3) варьирование  $v$  ( $2 \div 10$  Å/с) при  $T_s = 280$  °C и  $r = 6$  л/ч; 4) облучение пленок ионами  $\text{Ag}^+$  (энергия ионов 105 кэВ, доза  $3 \cdot 10^{15}$  см<sup>-2</sup>).

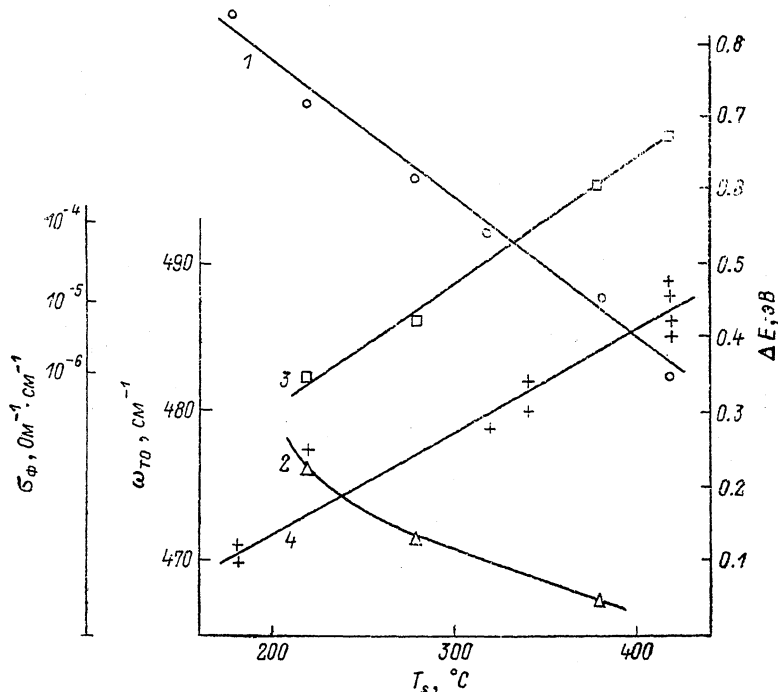


Рис. 1. Зависимости энергий активации электропроводности  $\Delta E$  (1) и фотопроводимости  $\Delta E_\phi$  (2), величины фотопроводимости  $\sigma_\phi$  при 300 К (3), частоты рамановского рассеяния  $\omega_{\gamma G}$  (4) от температуры осаждения пленок  $a\text{-Si}:\text{H}$ .

Первый из перечисленных способов (изменение  $T_s$ ), как было показано ранее [3], позволяет регулировать содержание водорода в пределах от 20 до 5 ат%, а величину  $\gamma$  — от 1 до 0.3; при этом происходит сдвиг  $\epsilon_F$  в сторону зоны проводимости на величину до 0.3 эВ (рис. 1), т. е. достигается эффект, аналогичный легированию донорной примесью. Поскольку для безводородного (термически напыленного)  $a\text{-Si}:\text{H}$  изменение  $T_s$  не приводит к движению  $\epsilon_F$  [6], можно заключить, что вызывающая сдвиг  $\epsilon_F$  перестройка  $g(\epsilon)$  осуществляется, в первую очередь, через формирование Si—H-связей. Возможной трансформацией  $g(\epsilon)$  мог бы быть рост концентрации оборванных связей за счет уменьшения степени их пассивации при падении содержания водорода. Но здесь необходимо принять во внимание, что само по себе повышение  $T_s$  затрудняет образование оборванных связей. Видимо, совместным действием этих противоположно направленных процессов объясняется тот факт, что резких изменений концентрации этих связей в интервале  $T_s = 200 \div 400$  °C не наблюдалось [4]. Однако одновременно оба эффекта — уменьшение содержания водорода и сдвиг  $\epsilon_F$  в сторону

<sup>1</sup> Концентрация водорода ( $H$ , ат%) и величина  $\gamma$  определялись методом ИК спектроскопии.

<sup>2</sup> Положение  $\epsilon_F$  определялось из величины энергии активации электропроводности в области  $T \geq 300$  К с учетом возможного сдвига края подвижности зоны проводимости  $\epsilon_c$ , контролируемого по значению оптической ширины щели  $E_g$ .

$E_c$  — отмечаются и при другом способе воздействия — при варьировании скорости прокатки (рис. 2), поэтому вопрос о влиянии, которое оказывают на положение  $\epsilon_F$  оборванные связи, следует рассмотреть специально.

Для прямой проверки этого влияния число оборванных связей изменялось искусственно, путем облучения пленок, осажденных при различных  $T_s$ , ионами  $Ag^+$ . Бомбардировка ионами приводит к резкому увеличению  $g$  ( $\epsilon_F$ ): для всех исследованных пленок в области низких температур электропроводность  $\sigma$  резко возрастает и приобретает характер прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, фотопроводимость  $\sigma_\phi$  исчезает. Однако величина энергии активации электропроводности  $\Delta E$  при высоких температурах не изменяется, т. е. положение  $\epsilon_F$  остается постоянным (на рис. 3 это продемонстрировано для пленки с  $T_s = 220^\circ C$ ). Увеличение скорости осаждения  $v$  при  $T_s = \text{const}$  и  $r = \text{const}$  действует в том же направлении, что и облучение ионами: величина

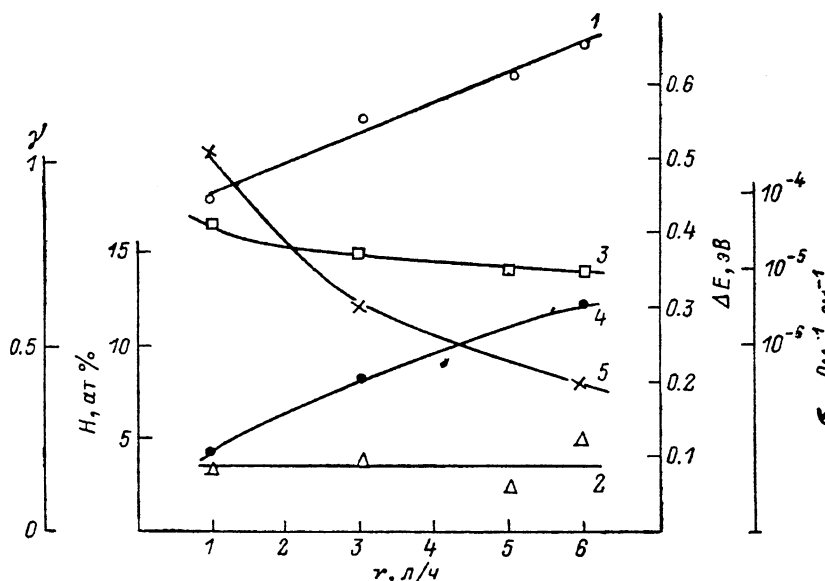


Рис. 2. Зависимости энергий активации электропроводности  $\Delta E$  (1) и фотопроводимости  $\Delta E_\phi$  (2), величины фотопроводимости при 300 К (3), содержания водорода ( $H$ , ат%) (4) и соотношения  $\gamma$  (5) от скорости прокатки газовой смеси.

фотопроводимости падает, а положение  $\epsilon_F$  не изменяется (рис. 3). Отсюда следует, что если число оборванных связей и изменяется при варьировании  $T_s$  или  $r$ , то это не может быть причиной сдвига  $\epsilon_F$ .

В [5] перемещение  $\epsilon_F$  при увеличении  $T_s$  связывалось с уменьшением величины  $\gamma$ , т. е. с действием перестройки  $SiH$ - и  $SiH_2$ -комплексов на  $g$  ( $\epsilon$ ) в середине щели подвижности. Однако этот вывод покажется несколько преждевременным, если учесть многообразие протекающих при вариации  $T_s$  структурных преобразований: так, при росте  $T_s$  уменьшается степень разупорядочения сетки, о чем говорят соответствующие изменения параметра урбаховского «хвоста» и частоты рамановского рассеяния  $\omega_{TO}$ . Действительно, параметр урбаховского «хвоста» монотонно уменьшается от 56 до 30 мэВ (для  $T_s = 220$  и  $380^\circ C$  соответственно), а  $\omega_{TO}$  увеличивается в направлении ее приближения к  $\omega_{TO}$  кристаллического кремния (рис. 1). Поэтому для однозначного заключения о решающем влиянии на сдвиг  $\epsilon_F$  именно параметра  $\gamma$  данных явно недостаточно.

Более того, результаты воздействия на структурную сетку путем изменения скорости прокатки  $r$  доказывают как раз обратное: здесь смещение  $\epsilon_F$  в сторону  $\epsilon_c$  наблюдается на фоне не уменьшения, а увеличения вклада дигидридных комплексов (рис. 2). В случае же изменения скорости осаждения  $v$  положение  $\epsilon_F$  остается фиксированным при изменении содержания водорода и  $\gamma$ . Таким образом, перестройка  $Si-H$ -связи в пользу моно- или дигидридных комплексов не может быть причиной сдвига  $\epsilon_F$ .

Дополнительная информация о трансформации  $g(\epsilon)$  заключена в изменениях величин фотопроводимости и ее энергии активации  $\Delta E_\phi$ , сопровождающих структурные преобразования.

Как известно,  $\sigma_\phi$   $a$ -Si : H (при  $T = \text{const}$ ) связывают с величиной плотности состояний на уровне Ферми, определяющей число центров рекомбинации: сопоставляются зависимости  $g(\epsilon_F)$  и  $\sigma_\phi(\epsilon_F)$ , первая из которых имеет минимум, а вторая — максимум при  $\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.4$  эВ. Однако в случае увеличения  $T_s$ , наблюдаемый рост  $\sigma_\phi$  (3 порядка по величине) трудно отнести целиком за счет падения  $g(\epsilon_F)$ : это потребовало бы предположения о неправдоподобно большой величине  $g(\epsilon)$  в середине щели подвижности.

Действительно, согласно [7], по данным методов токов, ограниченных пространственным зарядом, и емкостной спектроскопии  $g(\epsilon_F) \approx 10^{17}$  эВ $^{-1}$ .см $^{-3}$  при

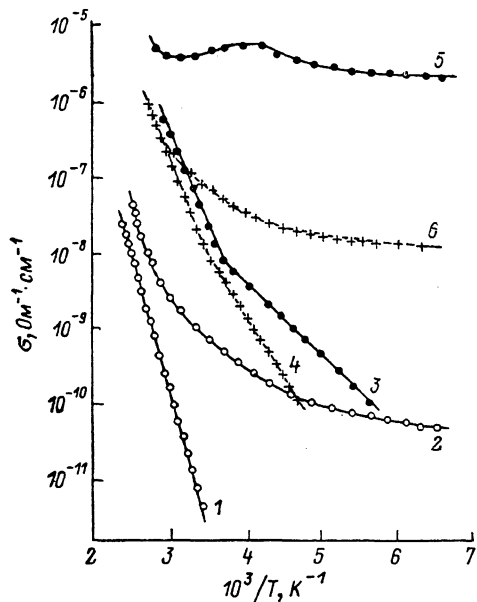


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (1—4) и фотопроводимости (5, 6) для пленки  $a$ -Si : H.

1 — пленка, осажденная при  $T_s = 220$  °C; 2 — та же пленка, подвергнутая облучению ионами  $\text{Ar}^+$ ; 3, 5 — пленка, полученная при скорости осаждения  $v = 2$  Å/s; 4, 6 — пленка, полученная при  $v = 10$  Å/s.

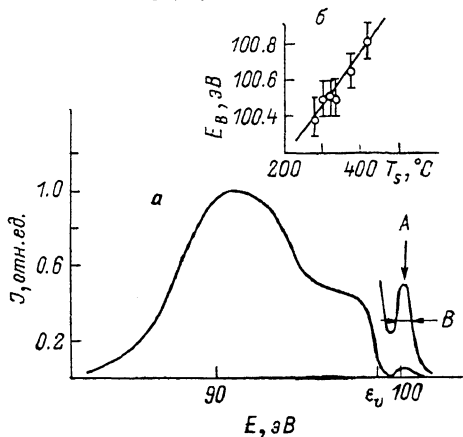


Рис. 4. Рентгеновский эмиссионный спектр пленки  $a$ -Si : H, осажденной при  $T_s = 280$  °C (а), и зависимость энергетического положения полувысоты максимума (точка В) от температуры осаждения пленок (б).

$\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.4$  эВ, где  $\sigma_\phi$  максимальна. Тогда падение  $\sigma_\phi$  на 3 порядка означало бы, что в середине щели  $g(\epsilon)$  достигает величин  $\sim 10^{20}$  эВ $^{-1}$ .см $^{-3}$ , характерных для негидрированного материала. Поэтому здесь рост  $\sigma_\phi$  при увеличении  $T_s$  следует отнести в основном за счет возрастания подвижности фотоносителей из-за уменьшения ширины «хвоста» плотности состояний зоны проводимости. Об этом сужении хвоста свидетельствуют данные по энергии активации фотопроводимости  $\Delta E_\phi$  в «высокотемпературной» области (250–300 К;  $\Delta E_\phi$  падает от 0.23 до 0.05 эВ для  $T_s = 220$  и 380 °C соответственно; рис. 1).

Отметим, что с изменением параметра  $\gamma$  ширина хвоста  $g(\epsilon)$  не коррелирует: так, при варьировании  $\gamma$  она остается постоянной, если судить по сохранению величины  $\Delta E_\phi$ , в то время как  $\gamma$  изменяется (рис. 2). Сама величина фотопроводимости при этом также сохраняется, поэтому можно предположить, что  $g(\epsilon_F)$  в данном случае не претерпевает заметных изменений. Наоборот, наблюдаемое при варьировании скорости осаждения резкое падение фотопроводимости вплоть до ее исчезновения в области комнатных температур при высоких скоростях (рис. 3) говорит о значительном росте  $g(\epsilon_F)$ .

Возвращаясь к предположению о постоянстве  $g(\epsilon_F)$  в случае варьирования  $T_s$ , можно привести в его пользу результаты исследования ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров. Как известно, кривые распределения

интенсивности излучения  $J(E)$  отражают зависимость  $g(\epsilon)$  ниже уровня Ферми [8]. На рис. 4, а представлен спектр для пленки  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ , осажденной при  $T_s = 280^\circ\text{C}$ , относящийся к делокализованным состояниям валентной зоны и локализованным состояниям щели подвижности (последний участок показан дополнительно при большем увеличении). Характерной особенностью плотности локализованных состояний является наличие максимума (точка А), интенсивность которого постоянна при изменении  $T_s$ . Из рис. 4, б следует, что сдвиг подвысоты этого максимума (точка В) по энергетической шкале в сторону  $\epsilon_c$  коррелирует со смещением  $\epsilon_F$  в ту же сторону при увеличении  $T_s$ . Таким образом, максимум  $g(\epsilon)$  как бы расплывается, причем величина  $g(\epsilon_F)$  существенно не изменяется, как и предполагалось выше.

Результаты настоящего исследования позволяют определить влияние соотношения концентраций  $\text{SiH-}$  и  $\text{SiH}_2\text{-}$  комплексов оборванных связей, а также изменения степени разупорядочения структурной сетки  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  на положение  $\epsilon_F$  и на плотность состояний как в хвосте зоны проводимости, так и в середине щели подвижности.

Установлено, что решающим фактором изменения ширины хвоста зоны проводимости является тепловая релаксация структурной сетки, а изменение  $\gamma = \text{SiH}_2/\text{SiH}$  само по себе существенного влияния не оказывает. Изменение числа оборванных  $\text{Si-H}$ -связей не приводит к перемещению  $\epsilon_F$ , хотя  $g(\epsilon_F)$  и увеличивается. Сдвиг  $\epsilon_F$  в сторону  $\epsilon_c$ , наблюдаемый при увеличении  $T_s$ , обусловлен трансформацией  $g(\epsilon)$ , заключающейся в «расплывании» максимума, находящегося в середине щели подвижности. Однако перестройка  $\text{Si-H}$ -связей, состоящая в изменении вкладов  $\text{SiH-}$  и  $\text{SiH}_2\text{-}$  комплексов, к этому отношению не имеет.

Здесь уместно вспомнить, что помимо различных моно- и полигидридных комплексов кремний и водород могут образовывать состояния так называемой «слабой связи»  $\text{Si-H-Si}$  [9], которая дает вклад в  $g(\epsilon)$ . Однако эти состояния не участвуют в оптических переходах и поэтому не идентифицируются методом ИК спектроскопии [т. е. в приведенной выше концентрации  $\text{H}$  (в ат%) «слабо связанный» водород не учитывается]. О присутствии такого водорода в исследуемых пленках свидетельствуют данные метода обратного резерфордского рассеяния: общая концентрация водорода, определенная этим методом, в 1.1–1.3 раза превышает значения, полученные методом ИК спектроскопии.

В соответствии с современными представлениями [10]  $\text{Si-H-Si}$ -комплекс является дефектом с отрицательной корреляционной энергией и существует до  $T \sim 350^\circ\text{C}$ , выше которой распадается (начинается диффузия слабо связанного водорода). Поэтому можно предложить объяснение наблюдаемой трансформации  $g(\epsilon)$  на основе явления перезарядки уровней трехцентровых  $\text{Si-H-Si}$ -комплексов. При достаточно высоких температурах осаждения перед началом своего разрушения комплексы будут переходить из основного состояния (соответствующего двум уровням — занятому двумя электронами и незапятому) в возбужденное состояние (два однократно занятых уровня), что и приведет к «расплыванию»  $g(\epsilon)$  в сторону  $\epsilon_c$ .

Следует отметить, что сдвиг  $\epsilon_F$  в противоположную сторону (в сторону валентной зоны), происходящий при длительной засветке пленок  $\alpha\text{-Si}:\text{H}$  (эффект Стаблера—Вронского), объясняется образованием  $\text{Si-H-Si}$ -комплексов и соответствующей перезарядкой уровней дефектов [11].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Stuke J. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-89. P. 1—14.
- [2] Chiang W. J., Jam D. J., Lin C. C. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 6. P. 2378—2387.
- [3] Карлсон Д., Вронски К. // Аморфные полупроводники / Под ред. М. Бродски. М., 1982. С. 355—414.
- [4] Шимизу Т. // Аморфные полупроводники и приборы на их основе. М., 1986. С. 81—93.
- [5] Голикова О. А., Мездрогина М. М., Кудоярова В. Х., Сергеев П. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 9. С. 1464—1469.
- [6] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 2. М., 1982. 663 с.
- [7] Голикова О. А., Казанин М. М., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Феоктистов Н. А. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 10. С. 1912—1914.

- [8] Терехов В. А., Голикова О. А., Домашевская Э. П., Тростянский С. Н., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 10. С. 1897—1899.
- [9] Elerhart M. E., Johnson K. H., Adler D. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 6. P. 3138—3143.
- [10] Dembovsky S. A., Chechetkina E. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1986. V. 85. P. 346—351.
- [11] Dembovsky S. A. // Abstr. 12 Int. Conf. «Amorphous a. Liquid Semicond.». Prague, 1987. P. 289.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Получена 11.07.1988  
Принята к печати 21.10.1988

---