

Связь рекомбинации на интерфейсных состояниях и аномально малого показателя степени люксамперной характеристики в микрокристаллическом кремнии

© К.В. Коугия, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Проведен анализ рекомбинации неравновесных носителей в слабо легированном бором микрокристаллическом кремнии *p*-типа проводимости, полученном высокочастотным разложением силана, сильно разбавленного водородом, при большой высокочастотной мощности. Для структуры такого материала характерно наличие колонноподобных образований, состоящих из микрокристаллитов. Установлено, что в ограниченном интервале температур доминирующим механизмом рекомбинации может выступать рекомбинация на межколонных границах в сочетании с туннелированием и частичной термической активацией. Такая рекомбинация приводит к необычно малому показателю люксамперной характеристики $\gamma = 0.3$. Предлагаемая модель позволяет рассчитать температурные зависимости γ при разных уровнях легирования материала и предсказывает падение эффективности легирования и рост дефектности материала при увеличении концентрации введенного бора. При повышенных температурах происходит смена механизма рекомбинации и начинает преобладать рекомбинация на границах, подчиняющаяся статистике Шокли–Рида, а при пониженных температурах преобладает туннельная рекомбинация внутри колонн. Оба механизма приводят к росту γ до обычных значений ($\gamma \approx 0.7$).

1. Введение

В группе кремниевых материалов — аморфный, нанокристаллический, микрокристаллический и поликристаллический — аморфный и поликристаллический материалы являются безусловными лидерами по числу публикаций, посвященных рекомбинации неравновесных носителей. Считается общепринятым, что рекомбинация в аморфном кремнии определяется локализованными состояниями в щели подвижности, играющими роль центров захвата и рекомбинации неравновесных носителей, в то время как в поликристаллическом кремнии определяющую роль играет рекомбинация на границах раздела кристаллов. По сравнению с вышеупомянутыми материалами число публикаций, посвященных нано- и микрокристаллическому материалу значительно меньше, что, по-видимому, связано со сложностью объекта и, как следствие, со сложностью интерпретации полученных данных.

Действительно, реалистичная модель рекомбинации в неупорядоченном и неоднородном полупроводнике должна учитывать, как минимум, три различных рекомбинационных процесса: внутри "основного" и "инкорпорированного" материалов, а также на границе их раздела. Все три процесса рекомбинации являются конкурентными и каждый может играть определяющую роль при заданных условиях эксперимента. Идентификация основного и инкорпорированного материалов может быть весьма разнообразна. Так, в случае нанокристаллического кремния роль основного материала будет играть аморфная матрица, а инкорпорированного — кристаллические включения. Для микрокристаллического кремния ситуация несколько сложнее. Известно, что этот

материал обладает крайне неоднородной структурой, в которой микрокристаллиты объединены в колонноподобные образования, связанные между собой аморфной "соединительной тканью" [1]. При такой структуре основным материалом могут выступать микрокристаллиты, объединенные в колонноподобные образования, а инкорпорированным — аморфные соединительные связи.

Одним из интригующих свойств микрокристаллического кремния является наблюдаемая в ограниченном температурном интервале необычно слабая "субкорневая" люксамперная характеристика (ЛАХ) с показателем степени, уменьшающимся до 0.15 [2–4]. Столь малый показатель степени ЛАХ наблюдался ранее в сильно легированном и компенсированном германии при достаточно низких температурах, где он связывался с пространственным разделением рекомбинирующих неравновесных носителей за счет флуктуаций краев зоны проводимости и валентной зоны [5]. В настоящей работе мы показываем, что субкорневая ЛАХ в микрокристаллическом кремнии может быть связана с рекомбинацией неравновесных электронов и дырок на заряженных границах колонноподобных образований, осуществляющих пространственное разделение носителей.

2. Результаты и их обсуждение

Микрокристаллический кремний, свойства которого обсуждаются в настоящей работе, был получен высокочастотным (ВЧ) разложением силаносодержащих смесей в условиях высокой ВЧ мощности и сильного разбавления SiH_4 водородом [4]. Для такого материала характерна проводимость *n*-типа за счет неконтролируемого подлегирования остаточным кислородом в про-

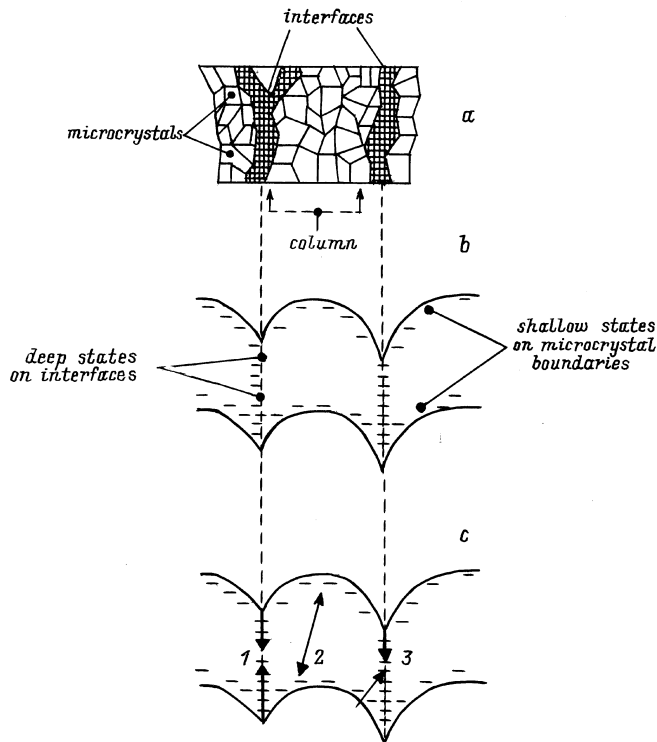


Рис. 1. *a* — схематическое изображение структуры микрокристаллического кремния. *b* — зонная диаграмма микрокристаллического кремния, слабо легированного *p*-типа проводимости. *c* — возможные пути рекомбинации неравновесных носителей: рекомбинация по Шокли-Риду на межколонных границах (1), туннельная рекомбинация внутри колонн (2), туннельная рекомбинация на межколонных границах (3).

цессе осаждения пленки [6] и неоднородная структура (схематически представленная на рис. 1, *a*), в которой микрокристаллиты размером 10–30 нм объединяются в значительно более крупные (100–300 нм) колонноподобные образования с ярко выраженными границами раздела [1,4]. Слабое легирование бором позволяет получить образцы с проводимостью на уровне собственной. Предположительная зонная диаграмма слабо легированного бором материала с колончатой структурой приведена на рис. 1, *b*. Изгиб зон на межколонных границах связан с накоплением дырок на глубоких состояниях вследствие легирования бором.

На рис. 1, *c* показаны наиболее вероятные механизмы рекомбинации неравновесных носителей. Для расчетов рекомбинации по Шокли-Риду на границах колонн можно воспользоваться хорошо разработанными моделями для неупорядоченных материалов, однако они всегда дают значения показателя степени ЛАХ существенно выше 0.5 [7,8]. Нужно отметить, что мы пренебрегаем вероятностью рекомбинации по Шокли-Риду в объеме колонн, так как оценки показывают, что при всех разумных параметрах рекомбинация на границах является определяющей. Интересный гипотетический механизм уменьшения показателя степени ЛАХ в неупорядочен-

ном материале за счет выравнивания флуктуаций потенциала вследствие накопления неравновесных носителей и изменения уровня протекания тока описан в [9]. В нашем материале, казалось бы, могла реализоваться подобная ситуация за счет модуляции при освещении захваченного на интерфейсных состояниях заряда. Однако наши расчеты показывают, что такая возможность, если и реализуется, то в слишком узком интервале параметров материала, и что при повышенных и пониженных температурах показатель степени ЛАХ не может быть меньше 0.5. Это находится в противоречии с экспериментом. Поэтому мы считаем, что в нашем материале доминирует какой-то другой вид рекомбинации.

Туннельная рекомбинация в объеме неупорядоченного полупроводника может играть доминирующую роль при достаточно низких температурах. Эта рекомбинация также хорошо изучена в широком интервале температур, и известно, что она приводит к показателю ЛАХ от 0.6 до 1, т.е. существенно большему, чем тот, что наблюдается в эксперименте [10,11]. Обратимся далее к туннельной рекомбинации на межколонных границах.

Схема такого рекомбинационного процесса представлена на рис. 2. По-видимому, рекомбинация происходит в два этапа. На первом этапе осуществляется захват электронов на интерфейсные состояния. Это быстрый процесс, так как в равновесии границы колонн заряжены положительно и притягивают неравновесные электроны. Итоговая скорость скорее всего определяется вторым, сравнительно медленным, процессом проникновения неравновесных дырок к состояниям на границе. Это проникновение может происходить как за счет термического преодоления барьера, так и за счет туннельного или комбинированного процессов (соответственно 1, 2, 3 на рис. 2).

Оценим вероятность комбинированного процесса. Для этого оценим скорость рекомбинации в зависимости от энергии E , при которой происходит туннелирование

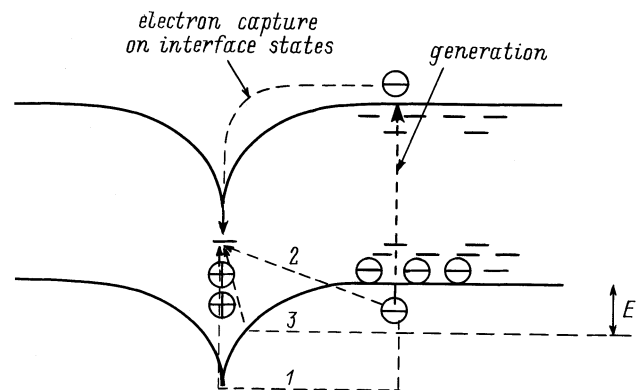


Рис. 2. Возможные механизмы рекомбинации на межколонной границе. E — энергия, при которой осуществляется туннелирование. 1 — термически активируемый процесс, 2 — туннельный переход, 3 — комбинированный процесс.

дырки к границе:

$$R(E) = N_i \sigma_p v_p p_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{r(E)}{a}\right], \quad (1)$$

где N_i — концентрация центров рекомбинации на интерфейсе, σ_p — сечение захвата неравновесных дырок, v_p — тепловая скорость дырок, p_0 — концентрация неравновесных дырок на краю подвижности валентной зоны (E_v), $r(E)$ — расстояние туннелирования и a — постоянная, характеризующая проникновение волновой функции носителя под потенциальный барьер.

Мы приняли вероятность туннелирования пропорциональной $\exp[-r(E)/a]$, что является обычным допущением для локализованных носителей. В случае делокализованных носителей лучшим приближением выступает [12]

$$D \propto \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_{L/2}^0 \sqrt{2\mu[E(r) - E]} dr\right\}. \quad (2)$$

Оба приближения дают экспоненциально спадающую с расстоянием вероятность туннелирования, однако мы полагаем приближение локализованных носителей более реалистичным, так как размеры микрокристаллов, формирующих колонны, весьма малы, и вследствие этого волновая функция неравновесных носителей сильно возмущена и существенно отличается от волновой функции квазисвободных носителей.

Зависимость $r(E)$ можно рассчитать исходя из формы барьера [13]

$$E(r) = \frac{e^2 N_a}{4\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{p_s^2}{2N_a^2} - \frac{2p_s}{N_a} r + r^2 \right), \quad (3)$$

где p_s — поверхностная плотность дырок, захваченных на межколонной границе, N_a — концентрация акцепторов.

Анализ (1) и (2) показывает, что существует резкий максимум скорости рекомбинации, соответствующий расстоянию туннелирования, равному

$$r_{\max} = \frac{p_s}{N_a} - \frac{2\epsilon\epsilon_0 kT}{ae^2 N_a}. \quad (4)$$

Как следствие, для каждой границы с поверхностной плотностью состояний p_s существует характерное время рекомбинации, связанное с r_{\max} ,

$$\tau(p_s) = \tau_0 \exp\left(-\frac{4\epsilon\epsilon_0 kT}{a^2 e^2 N_a}\right) \exp\left(\frac{2p_s}{aN_a}\right), \quad (5)$$

где τ_0 — предэкспоненциальный множитель, связанный с тепловой скоростью носителей сечениями захвата и т.п.

В рамках такой модели границы с малыми p_s будут обладать малыми временами рекомбинации, а с большими p_s — большими. Вследствие этого границы с малыми p_s будут в основном пусты, а с большими p_s в основном заполнены. Очевидно, что p_s — это случайная величина, флуктуирующая от границы к границе.

Если $g(p_s)$ — функция распределения величины p_s , то полная концентрация неравновесных носителей может быть вычислена путем интегрирования по всем интерфейсам как

$$p = N_s \int_0^\infty g(p_s) f(G, p_s) dp_s, \quad (6)$$

где $f(G, p_s)$ — функция заполнения состояний границы, которую можно найти, приравнявая генерацию и рекомбинацию, приходящиеся на одну границу,

$$f(G, p_s) = \frac{1}{1 + N_s/G\tau(p_s)}, \quad (7)$$

N_s — полная концентрация границ, G — скорость генерации электронно-дырочных пар.

Обсудим теперь возможный вид функции распределения $g(p_s)$. Для него справедливы следующие предположения. Во-первых, фактический вид распределения $g(p_s)$ при малых p_s не столь существен, так как соответствующие границы не дают вклада в концентрацию неравновесных носителей. Во-вторых, естественно предположить, что доля границ с большими p_s сравнительно мала и, следовательно, при больших p_s $g(p_s)$ есть спадающая функция и, скорее всего, спадающая достаточно быстро. Оказывается, модель не столь чувствительна к конкретному виду распределения. Так, нами были проведены расчеты для экспоненциального,

$$g(p_s) \propto \exp(-\lambda p_s), \quad (8)$$

и гауссова,

$$g(p_s) \propto \exp\left(-\frac{p_s^2}{p_{sm}^2}\right), \quad (9)$$

распределений. Обе функции дают качественно схожие результаты, действительно приводящие к субкорневой ЛАХ. Однако распределение (9) несколько лучше описывает температурные зависимости показателя

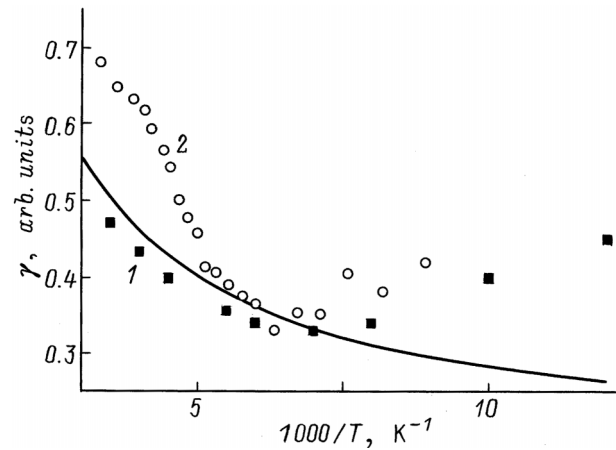


Рис. 3. Сравнение расчетной зависимости показателя степени ЛАХ γ от обратной температуры (сплошная линия) с экспериментальными данными [2] (1) и [3] (2). Параметры расчета приведены в таблице.

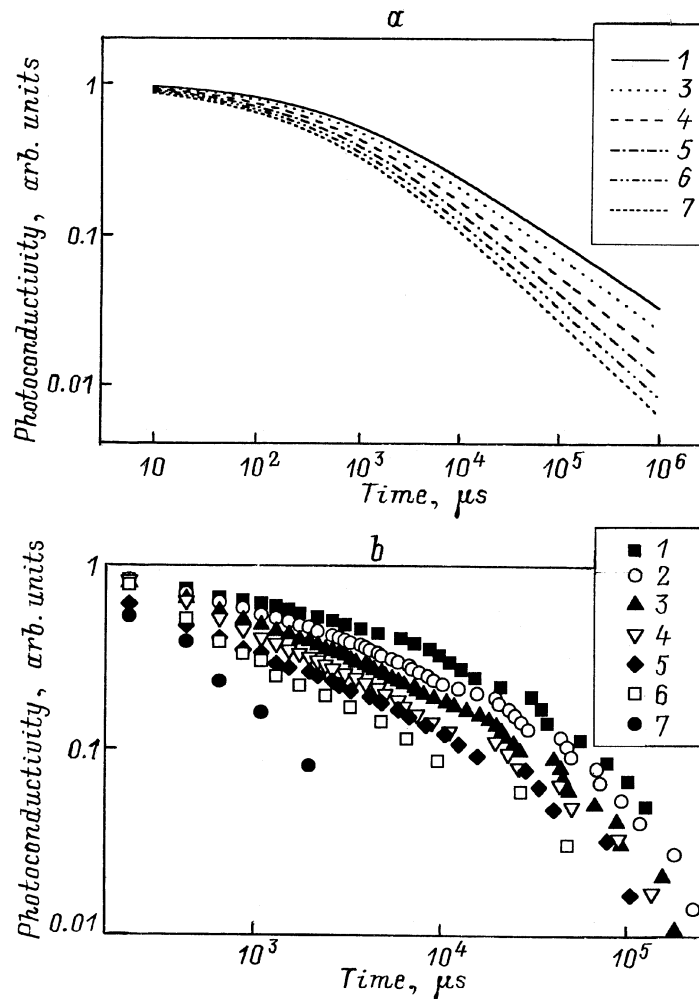


Рис. 4. Сравнение результатов расчета спада фотопроводимости после выключения освещения (а) с экспериментальными данными (b). Параметры расчета приведены в таблице. T, K : 1 — 194, 2 — 232, 3 — 261, 4 — 297, 5 — 327, 6 — 351, 7 — 373.

степени ЛАХ и кинетики фотопроводимости, поэтому дальнейшие результаты мы приводим именно для него.

Имеет смысл сразу же отметить возможную интерпретацию величины p_{sm} , входящей в функцию распределения. Поскольку величина p_{sm} характеризует дисперсию распределения поверхностной плотности состояний на границах, она может, по всей вероятности, использоваться для оценки степени разупорядоченности материала.

Подставляя (5), (7) и (9) в (6), можно численно рассчитать зависимости концентрации неравновесных носителей от темпа генерации и температуры. Результаты такого расчета в сравнении с экспериментальными данными, полученными в работах [2] и [3], приведены на рис. 3. В таблице приведены параметры модели, давшие наилучшее согласие с экспериментом. Можно констатировать, что все величины имеют весьма разумные значения.

Особо следует обсудить расхождение модели и эксперимента при высоких и низких температурах. Для этого следует вернуться к рис. 1, а, где обсуждается кон-

курция трех рекомбинационных механизмов. Кажется вполне очевидным, что при высоких температурах будет преобладать рекомбинация по Шокли–Риду (1), которая будет приводить к $\gamma \approx 0.7$ в полном согласии с экспериментальными данными. При очень низких температурах будет преобладать чисто туннельный механизм (2), что

Параметры модели, использованные в расчетах, приведенных на рис. 3

| | |
|--|--|
| Концентрация акцепторов | $N_a = 1.1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ |
| Концентрация интерфейсов | $N_s = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ |
| Дисперсия распределения плотности поверхностных состояний на интерфейсах | $p_{sm} = 1 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ |
| Радиус локализации волновой функции | $a = 12 \text{ \AA}$ |
| Временной предэкспоненциальный множитель | $\tau = 10^{-12} \text{ с}$ |

также приведет к заметному росту показателя γ [10,11]. Поэтому согласия предлагаемой модели и эксперимента можно ожидать только в узких температурных рамках, где преобладает механизм (3).

Кроме стационарных характеристик фотопроводимости модель позволяет рассчитать временные зависимости спада после выключения освещения. Действительно, по прекращении возбуждения происходит рекомбинационное освобождение интерфейсов во времени t с присущими им временами рекомбинации. Поэтому по аналогии с (6) можно полагать, что

$$p(t) = N_s \int_0^{\infty} g(p_s) f(G, p_s) e^{-t/\tau(p_s)} dp_s. \quad (13)$$

Результат вычислений при использовании прежних параметров в сравнении с экспериментальными данны-

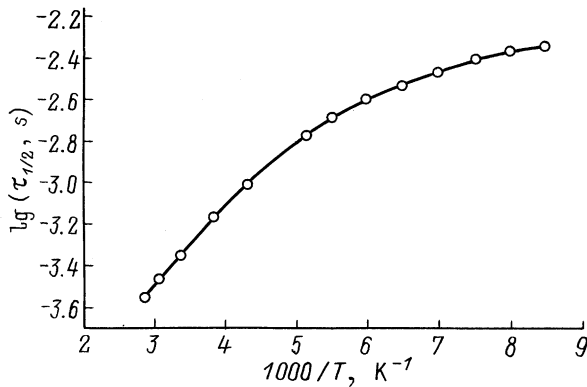


Рис. 5. Расчетная температурная зависимость времени полуспада фотопроводимости ($\tau_{1/2}$) после прекращения освещения. Параметры расчета приведены в таблице.

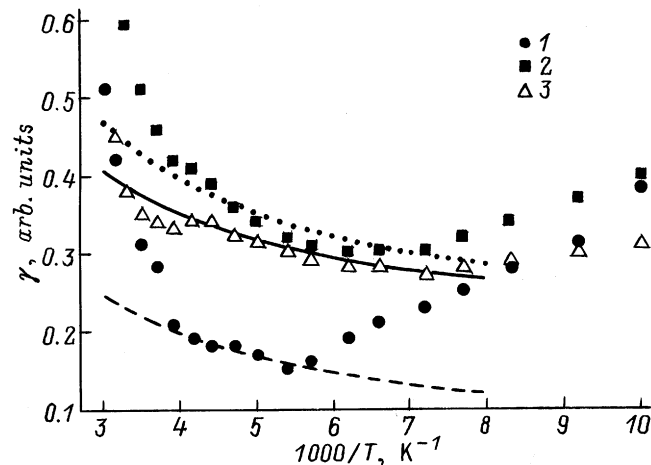


Рис. 6. Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (точки) зависимостей показателя степени ЛАХ γ от температуры в образцах с разным уровнем легирования бором. Концентрация диборана в газовой смеси $C_{B_2H_6} = 2$ (1), 5 (2), 10 ppm (3). Параметры расчета обсуждаются в тексте и на рис. 7.

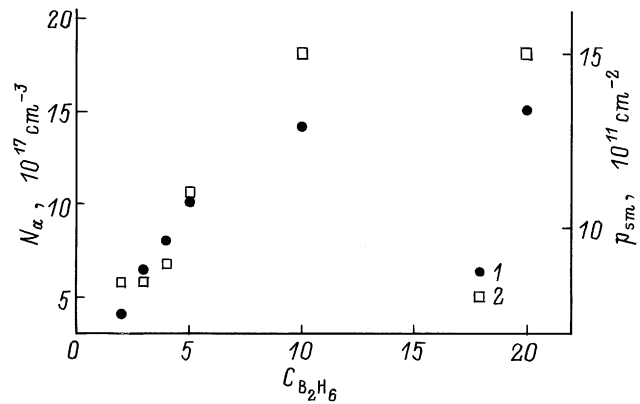


Рис. 7. Зависимости концентрации ионизованных акцепторов N_a (1) и степени неупорядоченности материала p_{sm} (2) от концентрации легирующей примеси (бора).

ми [4] приведен на рис. 4, а на рис. 5 сравниваются экспериментальная и расчетная температурные зависимости времени полуспада фотопроводимости $\tau_{1/2}$. Можно отметить разумное согласие теории и эксперимента, которое, по-видимому, может быть улучшено при учете влияния механизмов рекомбинации (1) и (2), показанных на рис. 1, с.

На температурные зависимости показателя степени ЛАХ существенное влияние оказывает уровень легирования материала. На рис. 6 приведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными из работы [4], а на рис. 7 зависимость параметров расчета, обеспечивающих наилучшее согласие теории и эксперимента, от концентрации диборана $C_{B_2H_6}$ в исходной газовой смеси. Полученные результаты можно трактовать следующим образом. При малых $C_{B_2H_6}$ эффективность легирования (ассоциируемая с концентрацией ионизованных акцепторов N_a) прямо пропорциональна $C_{B_2H_6}$, а степень неупорядоченности (ассоциируемая с p_{sm}) почти не зависит от концентрации введенной примеси. При повышении $C_{B_2H_6}$ эффективность легирования падает, по-видимому, за счет роста дефектности и разупорядоченности материала, а при максимальном уровне легирования наблюдается насыщение, т.е. все вводимые атомы примеси оказываются электрически неактивными за счет роста концентрации компенсирующих дефектов. Такая трактовка прекрасно согласуется с данными, приводимыми в литературе как для микрокристаллического, так и для аморфного кремния [4,14].

3. Заключение

Микрокристаллический кремний обладает крайне неоднородной структурой, в которой микрокристаллиты объединяются в колонноподобные образования, разделенные границами, играющими определяющую роль в рекомбинации неравновесных носителей. При введении бора межколлонные границы накапливают положитель-

ный заряд и становятся труднодоступными для неравновесных дырок. При достаточно низких температурах проникновение дырок к границе приобретает подбарьерный туннельный характер, что приводит к широкому разбросу рекомбинационных времен жизни и, как следствие, субкорневой ЛАХ и затянутому хвосту спада фотопроводимости после выключения возбуждения. Данный механизм рекомбинации оказывается очень чувствительным к разбросу в свойствах границ и концентрации ионизованных акцепторов, к тому же он реализуется в сравнительно узком интервале температур: при более высоких — начинает преобладать рекомбинация на границах по Шокли–Риду, а при более низких — туннельная рекомбинация внутри колонн.

Список литературы

- [1] M. Luysberg, P. Napke, R. Carius, F. Finger. *Phil. Mag. A*, **75**, 31 (1997).
- [2] Z.H. Zhou, S.D. Baranovsky, S. Yamasaki, K. Ikuta. *Semiconductors*, **32**, 807 (1998).
- [3] A.G. Kazanskii, H. Mell, E.I. Terukov, P.A. Forsh. *Semiconductors*, **34**, 367 (2000).
- [4] D. Ruff. *Elektrischer Transport in Mikrokristallinen Silicium. Thesis* (Philipps-Universität Marburg, Marburg-Lahn, 1999).
- [5] R. Rentzsch, I.S. Shlimak. *Phys. St. Sol. (a)*, **43**, 231 (1977).
- [6] P. Torres, J. Meier, R. Flückiger, U. Kroll, J.A. Anna Selvan, H. Keppner, A. Shah. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1373 (1996).
- [7] W. Shockley, W.T. Read. *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [8] G.W. Taylor, J.G. Simmons. *J. Non-Cryst. Sol.*, **8–10**, 940 (1972).
- [9] А.Я. Шик. *ЖЭТФ*, **68**, 1859 (1975).
- [10] V.I. Shklovsky, E.I. Levin, H. Fritzsche, S.D. Baranovskii. In: *Advances in Disordered Semicond.*, vol. 3: *Transport, Correlation and Structural Defects*, ed. by H. Fritzsche (World Scientific, 1990) p. 161.
- [11] C.V. Koughia, I.S. Shlimak. In: *Advances in Disordered Semicond.*, vol. 3: *Transport, Correlation and Structural Defects*, ed. by H. Fritzsche (World Scientific, 1990) p. 213.
- [12] А.С. Давыдов. *Квантовая механика* (М., Наука, 1973).
- [13] К.М. Doshchanov. *Semiconductors*, **30**, 305 (1996).
- [14] W.E. Spear, P.G. LeComber. In: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon I* (Springer Verlag, 1984).

Редактор Л.В. Шаронова

Interrelationship between the recombination on interfaces and an abnormally weak dependence of photoconductivity on illumination intensity

K.V. Koughia, E.I. Terukov

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The recombination of excess carriers in slightly *p*-doped PECVD microcrystalline silicon has been investigated. The samples were deposited under high RF power conditions in diluted silane-hydrogen gas mixtures. The material consists of microcrystallites bonded in columns separated by interfaces. We show that in a limited range of temperatures the dominant role may be played by the recombination on these interfaces which combine the tunneling with partial thermal activation. Such recombination leads to abnormally weak dependence of photoconductivity (σ_{ph}) on illumination intensity (I) ($\sigma_{ph} \sim I^\gamma$ with $\gamma = 0.3$). The model allows to calculate the temperature dependences of γ at various doping levels. It predicts that the growth of concentration of embedded boron will lead to the reduction of doping efficiency and disorder augmentation of the structure. At higher temperatures the recombination converts to normal Shockley–Read recombination while at lower temperatures the tunnel recombination within columns seems to play the dominant role. Both types of recombination lead to the increase of γ up to normal values ($\gamma \approx 0.7$).