

Распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне микрокристаллического гидрированного кремния

© А.Г. Казанский[¶], К.Ю. Хабарова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119992 Москва, Россия

(Получена 1 марта 2004 г. Принята к печати 23 марта 2004 г.)

С помощью метода фотомодуляционной спектроскопии исследовано распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне пленок микрокристаллического гидрированного кремния ($\mu\text{c-Si:H}$) с различным уровнем легирования бором. Информацию о распределении плотности состояний получали из анализа температурных зависимостей постоянной и переменной составляющих фотопроводимости при освещении пленок модулированным светом. Получено распределение плотности электронных состояний в верхней и нижней половинах запрещенной зоны $\mu\text{c-Si:H}$. Проведенные исследования показали, что в $\mu\text{c-Si:H}$ хвост плотности состояний вблизи валентной зоны более пологий по сравнению с хвостом плотности состояний вблизи зоны проводимости.

Микрокристаллический гидрированный кремний ($\mu\text{c-Si:H}$) привлекает в последние годы внимание исследователей в связи с тем, что, обладая стабильными по сравнению с аморфным гидрированным кремнием ($a\text{-Si:H}$) фотоэлектрическими параметрами и хорошей технологической совместимостью с $a\text{-Si:H}$, находит широкое применение в оптоэлектронике, в частности в „тандемных“ тонкопленочных солнечных элементах на основе $\mu\text{c-Si:H}$ и $a\text{-Si:H}$ [1].

Одной из основных характеристик неупорядоченных полупроводников, к которым относится и $\mu\text{c-Si:H}$, является плотность локализованных электронных состояний в запрещенной зоне или в щели подвижности. Распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$ определяет физические характеристики материала и протекающие в нем процессы: оптическое поглощение, проводимость и фотопроводимость.

Распределение плотности электронных состояний в $\mu\text{c-Si:H}$ изучено существенно в меньшей степени по сравнению с $a\text{-Si:H}$. Ряд вопросов, связанных с распределением плотности электронных состояний в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$, остаются к настоящему времени невыясненными. Установлено, что вблизи края зоны проводимости (E_c) $\mu\text{c-Si:H}$ имеется экспоненциальный хвост плотности локализованных электронных состояний [2–4]. Предполагается, что вблизи края валентной зоны (E_v) $\mu\text{c-Si:H}$ также должно наблюдаться экспоненциальное распределение локализованных состояний. Однако в литературе практически отсутствуют экспериментальные данные о распределении локализованных состояний вблизи E_v [5]. В то же время эти состояния должны играть существенную роль в процессах переноса и рекомбинации носителей в $\mu\text{c-Si:H}$, в частности в пленках $\mu\text{c-Si:H}$, легированных акцепторами. В связи со сказанным выше в настоящей работе были проведены исследования распределения плотности локализованных состояний как в верхней, так и в нижней половине запрещенной зоны $\mu\text{c-Si:H}$.

Измерения проводились на пленках $\mu\text{c-Si:H}$, слабо легированных бором. Пленки $\mu\text{c-Si:H}$ толщиной 0.6–0.7 мкм осаждались на кварцевую подложку при температуре 220°C в стандартном реакторе PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) (Марбургский университет) при разложении в тлеющем разряде силано-водородной смеси, содержащей 1.5% моносилана (SiH_4). Легирование бором осуществлялось введением диборана (B_2H_6) в реакционную камеру. Объемное отношение газов $k = [\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{SiH}_4]$ составляло $2 \cdot 10^{-6} - 10^{-5}$. Согласно данным термоэдс, пленки, полученные при $k \lesssim 3 \cdot 10^{-6}$, обладали проводимостью n -типа, в то время как пленки, для которых $k \gtrsim 4 \cdot 10^{-6}$, имели проводимость p -типа. Согласно данным электронной микроскопии, пленки состояли из колонн диаметром 30–100 нм, содержащих кристаллы размерами 3–30 нм. Кристаллическая компонента в спектре рамановского рассеяния этих пленок составляла 85%.

На поверхность пленок напылялись магниевые контакты. Измерения проводились в вакууме при остаточном давлении 10^{-3} Па. Перед измерениями пленки отжигались в течение 30 мин в вакууме при температуре 180°C.

Для $a\text{-Si:H}$ распределение состояний в щели подвижности, в частности вблизи краев зон, в большинстве случаев получают из анализа спектральных зависимостей коэффициента поглощения в области энергий, меньших оптической ширины запрещенной зоны [6]. В случае $\mu\text{c-Si:H}$ значительный вклад в поглощение на межзонных оптических переходах в микрокристаллах [7] затрудняет получение информации о распределении локализованных состояний в запрещенной зоне оптическими методами. Поэтому в настоящей работе был использован метод фотомодуляционной спектроскопии [8,9].

„Традиционно“ в методе фотомодуляционной спектроскопии измеряется сдвиг фаз между возбуждающим образцом светом, модулированным с частотой ω и интенсивностью $I_0 + I_1 \sin(\omega t)$ ($I_0 \geq I_1$), и возникающим модулированным фототоком [8]. Анализ зависимости сдвига фаз от частоты модуляции позволяет

[¶] E-mail: kazanski@phys.msu.ru

определить распределение плотности локализованных состояний по энергии $N_i(E)$ [2–4,8]. В то же время, согласно [10], $N_i(E)$ может быть также получено из измерений постоянной и переменной составляющих фототока. В этом случае для материала n -типа проводимости $N_i(E_f^n) = [G_1/\omega k_B T](\Delta\bar{\sigma}/\Delta\tilde{\sigma})$, где $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$ — соответственно постоянная составляющая и амплитуда переменной составляющей фотопроводимости, E_f^n — энергия квазиуровня Ферми для электронов, G_1 — амплитуда темпа генерации неравновесных носителей при модулированном возбуждении, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Таким образом, изменяя температуру или интенсивность возбуждения, можно изменять положение E_f^n и соответственно получать распределение $N_i(E)$ из измерений $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$.

Представленное выражение для $N_i(E_f^n)$ справедливо в области частот модуляции, удовлетворяющих условию $(1/\tau_n) < \omega < N_c^* \nu S \exp[-(E_c - E_f^n)/kT]$, где τ_n , N_c^* , ν и S — соответственно время фотосовета, эффективная плотность состояний в зоне проводимости, тепловая скорость носителей заряда и сечение их захвата локализованными состояниями. Верхнее ограничение на величину ω необходимо для существования термодинамического равновесия при модулированном возбуждении между свободными и захваченными на состояниях вблизи E_f^n носителями заряда. В то же время в условиях выполнения ограничения значения ω снизу величина $\Delta\tilde{\sigma}$ должна не зависеть от времени жизни носителей и изменяться обратно пропорционально ω .

В нашей работе возбуждение образца проводилось модулированным излучением инфракрасного светодиода с длиной волны 0.87 мкм и интенсивностью $I_0 = I_1 = 10^{15} - 1.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения частотных зависимостей $\Delta\tilde{\sigma}$ показали, что для всех исследованных образцов в области частот модуляции $f = \omega/2\pi > 7 \text{ кГц}$ зависимость $\Delta\tilde{\sigma}(\omega)$ близка к обратной пропорциональной. Поэтому все представленные далее измерения выполнялись при $f = 8 \text{ кГц}$.

Проведенные измерения показали, что температурные зависимости $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$ для всех исследованных пленок $\mu\text{c-Si:H}$ имеют одинаковый характер. В качестве примера на рис. 1 представлены температурные зависимости $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$, измеренные при различных значениях интенсивности модулированного света, для пленки $\mu\text{c-Si:H}$ с уровнем легирования бором, соответствующим $k = 4 \cdot 10^{-6}$. На этом же рисунке показана температурная зависимость темновой проводимости σ_d . Из рисунка видно, что при увеличении интенсивности освещения величина $\Delta\bar{\sigma}$ существенно не изменяется, в то время как значение $\Delta\tilde{\sigma}$ заметно возрастает. Полученный результат подтверждает выполнение условия $(\tau_n)^{-1} < \omega$ для использованной частоты модуляции. Действительно, слабое изменение $\Delta\bar{\sigma}$ при увеличении интенсивности возбуждения связано с малым значением показателя степени люкс-амперной характеристики γ ($\Delta\bar{\sigma} \propto I_0^\gamma$) [11], что в свою очередь вызвано сильной зависимостью времени жизни от интенсивности возбуждения в пленках

$\mu\text{c-Si:H}$. В случае выполнения условия $(\tau_n)^{-1} < \omega$, как отмечалось выше, значение $\Delta\bar{\sigma}$ не должно зависеть от времени жизни, но должно изменяться пропорционально интенсивности возбуждения, что и наблюдается в эксперименте.

Распределение плотности состояний вблизи валентной зоны для образца, полученного при $k = 4 \cdot 10^{-6}$,

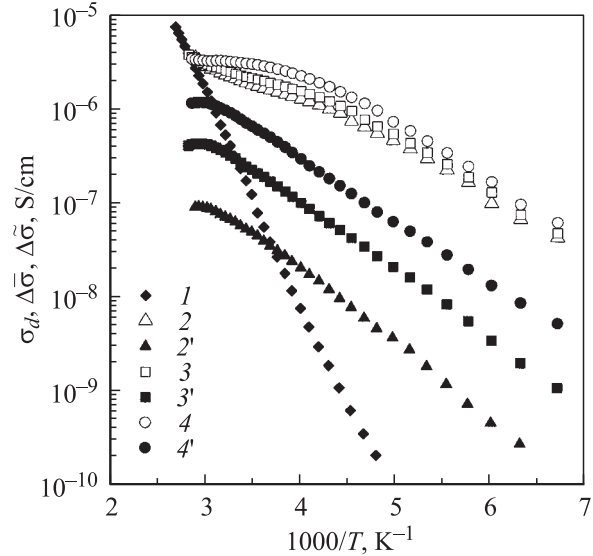


Рис. 1. Температурные зависимости темновой проводимости σ_d (1), а также постоянной составляющей фотопроводимости $\Delta\bar{\sigma}$ (2–4) и амплитуды переменной составляющей фотопроводимости $\Delta\tilde{\sigma}$ (2'–4') при различных значениях интенсивности освещения для образца, полученного при $k = 4 \cdot 10^{-6}$ $I_0 = I_1, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: (2, 2') — 10^{15} , (3, 3') — $4 \cdot 10^{15}$, (4, 4') — $1.3 \cdot 10^{16}$.

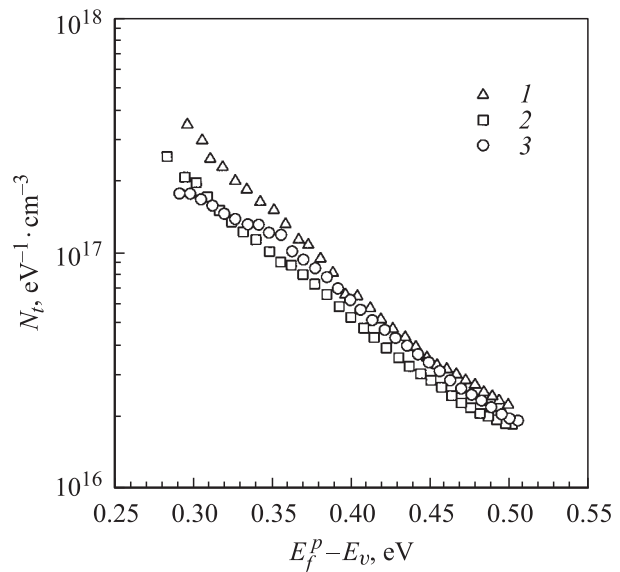


Рис. 2. Распределения плотности локализованных электронных состояний вблизи валентной зоны для образца, полученного при $k = 4 \cdot 10^{-6}$, из измерений при различных значениях интенсивности освещения. $I_0 = I_1, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$: 1 — 10^{15} , 2 — $4 \cdot 10^{15}$, 3 — $1.3 \cdot 10^{16}$.

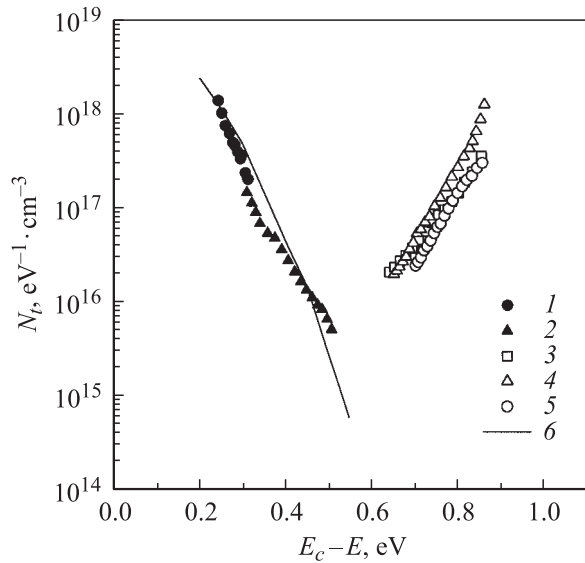


Рис. 3. Распределения плотности локализованных электронных состояний в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$. (1–5) — результаты данной работы, 6 — результаты работы [2]. $k = 2 \cdot 10^{-6}$ (1), $3 \cdot 10^{-6}$ (2), $4 \cdot 10^{-6}$ (3), $5 \cdot 10^{-6}$ (4), 10^{-5} (5).

рассчитанное с использованием представленных выше температурных зависимостей $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$, показано на рис. 2. При расчетах предполагалось, что положение квазиуровня Ферми в $\mu\text{c-Si:H}$ относительно края зоны проводимости для образцов n -типа ($E_c - E_f^n$) или края валентной зоны для образцов p -типа ($E_f^p - E_v$) определяется соотношением $|E_{c(v)} - E_f^{n(p)}| = k_B T \ln(\sigma_0 / \Delta\bar{\sigma})$, где $\sigma_0 = 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [12]. Из рисунка видно, что плотность электронных состояний, определяемая рассмотренным выше методом, практически не зависит от интенсивности света, что и должно быть в случае выполнения необходимых для использования описанной методики условий.

На рис. 3 представлены распределения плотности состояний по энергии E в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$ для всех исследованных в работе образцов, полученные из обработки температурных зависимостей $\Delta\bar{\sigma}$ и $\Delta\tilde{\sigma}$. Значения энергий для образцов p -типа проводимости рассчитывались для ширины запрещенной зоны $\mu\text{c-Si:H}$, полученной из оптических измерений и равной 1.12 эВ [7]. Для сравнения на рисунке показаны распределения плотности состояний вблизи края зоны проводимости $\mu\text{c-Si:H}$, полученные в [2] методом фотомодуляционной спектроскопии из измерений сдвига фаз. Из рисунка видно, что для исследованных нами образцов $\mu\text{c-Si:H}$ n -типа распределение плотности состояний вблизи зоны проводимости близко к экспоненциальной зависимости с характерной энергией $k_B T_0^c = 0.04 - 0.06$ эВ. Это согласуется с представленными на рисунке данными других авторов. Для образцов $\mu\text{c-Si:H}$ p -типа также наблюдается экспоненциальный хвост плотности состояний вблизи валентной зоны, причем характерная энергия

хвоста $k_B T_0^v = 0.06 - 0.07$ эВ немного превышает значение $k_B T_0^c$, полученное для хвоста зоны проводимости. Данный результат подтверждает высказанные в литературе предположения о том, что хвост локализованных состояний вблизи валентной зоны $\mu\text{c-Si:H}$ — более пологий, чем хвост состояний вблизи зоны проводимости [13].

В настоящее время отсутствуют данные о влиянии уровня легирования и, соответственно, положения уровня Ферми (E_f) на распределение плотности локализованных состояний в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$. Если предположить, что распределение плотности локализованных состояний не зависит от положения E_f , то представленные на рисунке данные отражают распределение плотности локализованных состояний в запрещенной зоне $\mu\text{c-Si:H}$. Если же распределение плотности локализованных состояний зависит от положения E_f [14] и соответственно от уровня легирования и типа проводимости материала, то кривые на рис. 3 характеризуют зависимость $N_t(E)$ в верхней половине запрещенной зоны $\mu\text{c-Si:H}$ для образцов n -типа и в нижней половине запрещенной зоны для образцов p -типа проводимости.

Авторы выражают благодарность д-ру Х. Меллу за предоставление пленок $\mu\text{c-Si:H}$, легированных бором.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантом РФФИ № 02-02-39020-ГФЕН-а.

Список литературы

- [1] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U. Kroll, J.A.A. Selvan, N.P. Vaucher, Ch. Hof, D. Fisher, H. Keppner, A. Shah, K.D. Ufert, P. Giannoules, J. Koehler. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **420**, 3 (1996).
- [2] R. Bruggemann, J.P. Kleider, C. Longeaud, F. House. *Materials for information technology in the new millennium*, ed. by J.M. Marshall et al. (Bookcraft, Bath, UK, 2001) p. 212.
- [3] W. Bronner, J.P. Kleider, R. Bruggemann, M. Mehring. *Thin Sol. Films*, **427**, 51 (2003).
- [4] T. Unold, R. Bruggemann, J.P. Kleider, C. Longeaud. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266-269**, 325 (2000).
- [5] I. Balberg, Y. Dover, R. Naides, J.P. Conde, V. Chu. *Phys. Rev. B*, **69**, 035203 (2004).
- [6] J. Kocka. *J. Non-Cryst. Sol.*, **90**, 91 (1987).
- [7] А.Г. Казанский, Х. Мелл, Е.И. Теруков, П.А. Форш. *ФТП*, **34**, 373 (2000).
- [8] H. Oheda. *J. Appl. Phys.*, **52**, 6693 (1981).
- [9] R.R. Koropeccki, J.A. Smidt, R. Arce. *J. Appl. Phys.*, **91**, 8965 (2002).
- [10] K.W. Boer, E.A. Nickisch. *Phys. Status Solidi*, **1**, 275 (1961).
- [11] P.A. Forsh, A.G. Kazanskii, H. Mell, E.I. Terukov. *Thin Sol. Films*, **383**, 251 (2001).
- [12] H. Overhof, M. Otte. *Future directions in thin film science and technology* (Singapore, World Scientific, 1997) p. 23.
- [13] F. Finger, J. Muller, C. Malten, R. Carius, H. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266-269**, 511 (2000).
- [14] P. Altermatt, G. Heiser. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2561 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Density of electron states distribution in forbidden gap of a microcrystalline hydrogenated silicon

A.G. Kazanskii, K.Y. Khabarova

Department of Physics,
M.V. Lomonosov Moscow State University,
119992 Moscow, Russia

Abstract Density of electron states distribution in forbidden gap of a microcrystalline hydrogenated silicon films with different boron doping level has been investigated using modulated photocurrent measurements. The information on the density of electron states distribution has been obtained by measuring temperature dependences of both constant and modulated components of the photoconductivity during the illumination of the sample by a modulated light intensity. Densities of the electron states distribution in upper and lower parts of the μc -Si:H forbidden gap were obtained. The investigation performed has shown that the electron state tail near the valence band in μc -Si:H is less steeper in comparison with that near the conduction band.