

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ В ЩЕЛИ ПОДВИЖНОСТИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Лигачев В. А., Филиков В. А.

Анализируются недостатки широко используемого способа расчета спектров плотности состояний по данным метода постоянного фототока. Предлагается новый алгоритм расчета $N(E)$, основанный на методе регуляризации Тихонова, не требующий предварительных предположений о характере рассчитываемого спектра. Приведены экспериментальные спектры плотности состояний, полученные по новой методике при исследовании серии образцов $a\text{-Si} : \text{H}$, приготовленных ВЧ распылением в арговодородной атмосфере. Интерпретация полученных результатов связана с изменением концентрации «столбов» в исследованных пленках при различных условиях конденсации $a\text{-Si} : \text{H}$.

Актуальность задачи экспериментального определения спектра плотности состояний $N(E)$ в щели подвижности неупорядоченных полупроводников обусловлена тесной взаимосвязью $N(E)$ с электрофизическими характеристиками материала и противоречивостью полученных к настоящему времени результатов. Например, при исследовании с помощью метода постоянного фототока (МПФ) пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, приготовленных разложением моносилана, регистрируется распределение $N(E)$ с одним [1] или двумя [2] пиками, энергетическое положение которых по отношению к дну зоны проводимости варьируется от 0.9 до 1.4 эВ.

На наш взгляд, основным источником противоречий (а иногда и явных ошибок) в результатах расчета $N(E)$ является отсутствие универсального подхода к проблеме интерпретации полученных тем или иным методом экспериментальных данных. Между тем, с формальной точки зрения, большинство современных методов экспериментального определения $N(E)$ сводится к задачам решения одномерных интегральных уравнений. Так, к линейному уравнению Фредгольма первого рода приводят задачи восстановления плотности состояний по данным эффекта поля [3], метода ТОПЗ [4], изотермической нестационарной емкостной спектроскопии [5]. Методы фотоакустической спектроскопии [6], оптического поглощения [7], нестационарной фотопроводимости [8] в этом смысле эквивалентны задаче решения линейного интегрального уравнения Вольтерра первого рода. В обоих случаях перечень методов можно дополнить.

При расчете $N(E)$ мы имеем дело с уравнениями, правая часть которых определяется экспериментально с конечной погрешностью. Решение таких уравнений является задачей, некорректной в классическом смысле (по Адамару) [9], при этом малые (в пределах экспериментальной погрешности) ошибки в определении правой части уравнений приводят к большим (до нескольких порядков величины) ошибкам в определении $N(E)$. Некорректность задачи в большинстве случаев вынуждает отказываться от непосредственного решения соответствующего ей интегрального уравнения и использовать «моделирование» $N(E)$, когда вид искомой функции выбирается априори, а ее количественные параметры рассчитываются из сопоставления с имеющимися экспериментальными данными. Пользуясь этим методом, можно «из эксперимента» получить по существу любой наперед заданный характер изменения $N(E)$. В настоящей работе для решения

некорректной задачи, возникающей при расчете спектров плотности состояний с помощью МПФ, использован метод регуляризации Тихонова [9].

Авторы [1] при моделировании $N(E)$ на основе данных МПФ исходили из интегрального уравнения Фредгольма, а авторы [2] — из уравнения Вольтерра, поэтому коротко остановимся на постановке задачи. На рис. 1 изображена энергетическая диаграмма неупорядоченного полупроводника, освещаемого монохроматическим светом с энергией фотонов $\hbar\omega$. Как обычно, E_c и E_v разделяют распространённые и локализованные состояния, E_{fn} обозначает энергию квазиуровня Ферми для электронов. Целесообразно выделить три различных типа процессов возбуждения носителей заряда (обозначенных на рис. 1 как a , b и v), суммой которых определяется величина коэффициента оптического поглощения материала $\alpha(\hbar\omega)$ в данной точке спектра. Такое разделение процессов оптического поглощения на составляющие оправдано различием природы исходных и(или) конечных состояний для носителей заряда, участвующих в указанных типах оптических переходов. Если же (как это имеет место в МПФ) величина экспериментально регистрируемого параметра существенно зависит от оптического возбуждения носителей заряда и от их транспорта, то в процессе таких измерений оказывается возможным независимо определять интенсивность различных типов оптических переходов.

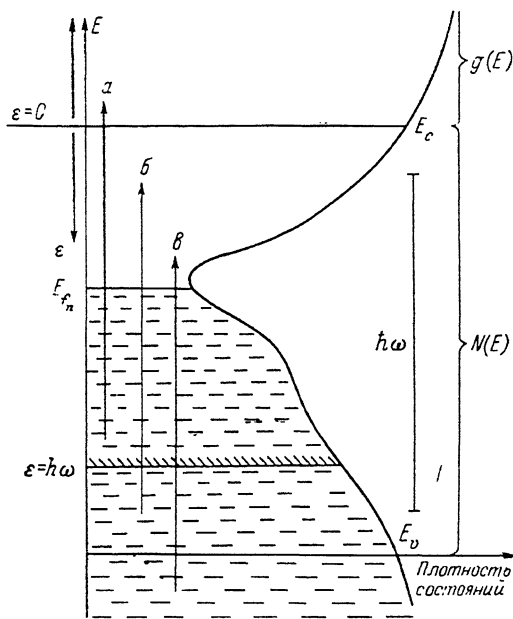


Рис. 1. Энергетическая диаграмма неупорядоченного полупроводника, освещаемого монохроматическим светом с энергией $\hbar\omega$. a , b , v — три типа процессов оптического возбуждения, различающихся природой исходных и(или) конечных состояний.

С одной стороны, это обстоятельство делает неправомерным использование МПФ для определения $\alpha(\hbar\omega)$. С другой стороны, существенно упрощаются математическая формулировка и решение задачи определения $N(E)$, так как в величину $\gamma(\hbar\omega)$, определяемую соотношением

$$\gamma(\hbar\omega) = \text{const}/F(\hbar\omega) \quad (1)$$

[здесь $F(\hbar\omega)$ — поток фотонов, поддерживающий постоянство фототока в образце при различных значениях $\hbar\omega$], вносят вклад оптические переходы лишь одного из указанных типов. Так, для a -Si : H фототок полностью определяется процессами возбуждения типа a [10], и в одноэлектронном приближении для $\gamma(\hbar\omega)$ можно записать [1]

$$\int N(E) f(E) g(E + \hbar\omega) [1 - f(E + \hbar\omega)] dE = \hbar\omega \gamma(\hbar\omega), \quad (2)$$

где $f(E)$ — функция Ферми—Дирака [при квазиравновесном распределении электронов $f(E) = 1$ для всех E , меньших E_{fn} , и $f(E) = 0$ для $E > E_{fn}$], $g(E)$ — плотность конечных состояний для переходов рассматриваемого типа. На рис. 1 введем вспомогательную ось энергий ε , что позволяет переписать (2) в виде

$$\int N(\varepsilon) g(\hbar\omega - \varepsilon) d\varepsilon = \hbar\omega \gamma(\hbar\omega). \quad (3)$$

В случае параболических зон $g(\hbar\omega, \varepsilon) \sim (\hbar\omega - \varepsilon)^{0.5}$ [экспериментальным доказательством параболичности зон в a -Si : H является линейная зависимость

$(\alpha\hbar\omega)^{0.5}$ от $\hbar\omega$ в области края оптического поглощения]. На рис. 1 видно, что в отсутствие многофотонного возбуждения состояния, расположенные ниже уровня $\varepsilon = \hbar\omega$, не могут участвовать в процессах типа a (носители, возбуждаемые с таких состояний, не достигают дна зоны проводимости). Отсюда немедленно следует равенство верхнего предела в интеграле уравнения (3) энергии $\hbar\omega$ квантов излучения, падающего на образец. Поскольку состояния, расположенные на рис. 1 выше E_{fn} пусты, имеет место уравнение

$$\int_{E_{fn}}^{\hbar\omega} N(\varepsilon) (\hbar\omega - \varepsilon)^{0.5} d\varepsilon = \int_0^{\hbar\omega} N(\varepsilon) (\hbar\omega - \varepsilon)^{0.5} d\varepsilon. \quad (4)$$

Теперь можно записать

$$\int_0^{\hbar\omega} (\varepsilon) (\hbar\omega - \varepsilon)^{0.5} d\varepsilon = \hbar\omega\gamma(\hbar\omega). \quad (5)$$

Таким образом, расчет $N(E)$ по данным МПФ сводится к задаче решения интегрального уравнения Вольтерра, левая часть которого является сверткой функций $N(E)$ и $E^{0.5}$ относительно преобразования Лапласа [11]. Данное уравнение эквивалентно уравнению, использованному в [2]; переход от одного к другому осуществляется путем замены переменных и с учетом равенства (4). В дальнейшем мы будем использовать соотношение (5), так как благодаря свойствам свертки удастся существенно упростить алгоритм расчета $N(E)$.

Пусть между двумя любыми соседними точками спектра $\hbar\omega_i$ и $\hbar\omega_{i+1}$ ($I \leq i \leq Q$) функция $\gamma(\hbar\omega)$ имеет постоянное значение (a_i) второй производной по $\hbar\omega$. Тогда преобразование Лапласа правой части (5) $Y(S)$ можно выразить [11] соотношением

$$Y(S) = \sum_{i=1}^Q a_i [\exp(-\hbar\omega_i S) - \exp(-\hbar\omega_{i+1} S)] / (S^3). \quad (6)$$

В соответствии с [9] изображение $N(S)$ регуляризованного решения уравнения (5) представим в виде

$$N(S) = Y(S) / \{K(S) [1 + uM(S)]\}, \quad (7)$$

где u — параметр регуляризации, $K(S)$ — изображение ядра уравнения (5), а функция $M(S)$ должна удовлетворять условиям [9]. После выполнения преобразований Лапласа и алгебраических преобразований получаем изображение спектра плотности состояний

$$N(S) = 2 \sum_{i=1}^Q a_i [\exp(-\hbar\omega_i S) - \exp(-\hbar\omega_{i+1} S)] / [(\pi S)^{0.5} (S + u)]. \quad (8)$$

Выполняя обратное преобразование Лапласа, имеем

$$N(E) = 2 \sum_{i=1}^Q a_i \exp(-u\hbar\omega_i) \operatorname{Erf} \{ [-u(E - \hbar\omega_i)]^{0.5} \} / [(-\pi u)^{0.5}] - 2 \sum_{i=1}^Q a_i \exp(-u\hbar\omega_{i+1}) \operatorname{Erf} \{ [u(E - \hbar\omega_{i+1})]^{0.5} \} / [(-\pi u)^{0.5}]. \quad (9)$$

Очевидно, что соотношение (9) непосредственно не может использоваться для вычисления $N(E)$. Лишь после разложения $\operatorname{Erf}(u, E, \hbar\omega)$ в ряд и приведения подобных приходим к окончательному уравнению

$$N(E) = \frac{4}{\pi} \sum_{i=1}^Q a_i \exp(-u\hbar\omega_i) \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[u(E - \hbar\omega_i)]^k}{k! (2k+1)} \right\} (E - \hbar\omega_i)^{0.5} - \frac{4}{\pi} \sum_{i=1}^Q a_i \exp(-u\hbar\omega_{i+1}) \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{[u(E - \hbar\omega_{i+1})]^k}{k! (2k+1)} \right\} (E - \hbar\omega_{i+1})^{0.5}, \quad (10)$$

в котором параметр регуляризации α определяется по невязке [9]. Можно показать, что при $\alpha=0$ выражение (10) является точным (нерегуляризованным) решением уравнения (5).

Исследованные образцы $a\text{-Si:H}$ получены ВЧ распылением кремниевой мишени в атмосфере аргон—водород с соотношением компонентов 10 : 1. Вари-

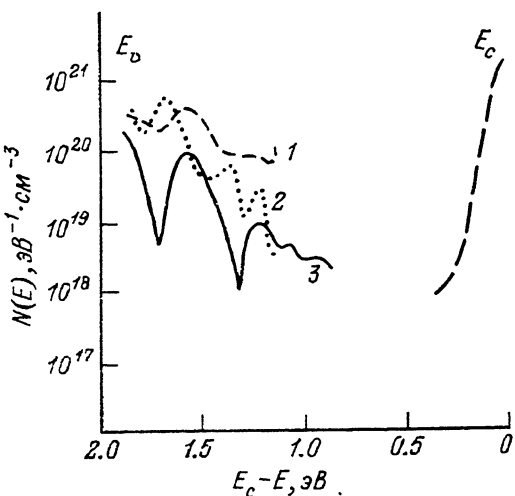


Рис. 2. Спектры плотности состояний в щели подвижности образцов $a\text{-Si:H}$, полученных распылением при $0.2 \leq P_h \leq 0.8$ мТор.
 P_h , мТор: 1 — 0.2, 2 — 0.4, 3 — 0.8.

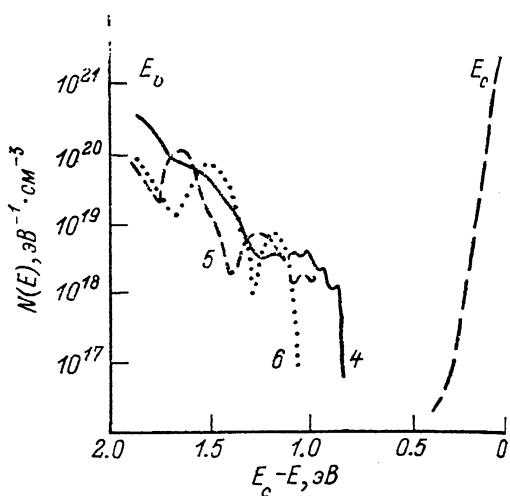


Рис. 3. Спектры плотности состояний в щели подвижности образцов $a\text{-Si:H}$, полученных распылением при $1.0 \leq P_h \leq 4.8$ мТор.
 P_h , мТор: 4 — 1.0, 5 — 2.0, 6 — 4.8.

руемым технологическим параметром являлось парциальное давление водорода (P_h), другие параметры поддерживались неизменными в течение всего процесса получения. Толщина образцов составляла 0.4—0.5 мкм, фотоэлектрические характеристики пленок измерялись на постоянном токе на структурах с нижним расположением никелевых электродов. Подробнее методика получения и исследования пленок описана в [12, 13].

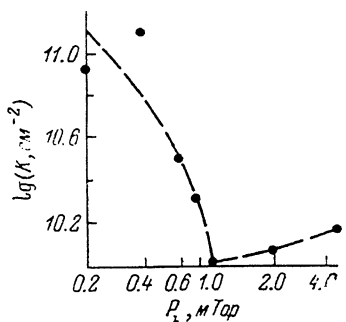


Рис. 4. Влияние парциального давления водорода в процессе напыления на поверхностную концентрацию «столбов» в исследованных пленках $a\text{-Si:H}$.

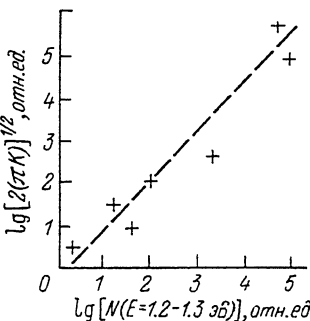


Рис. 5. Корреляция экспериментальных значений и расчетной величины плотности состояний в «соединительной ткани» пленок со столбчатой структурой.

На рис. 2 и 3 приведены спектры $N(E)$ в щели подвижности $a\text{-Si:H}$, рассчитанные по описанной выше методике. Полученные нами образцы, как правило, имеют два пика на графиках $\gamma(E)$ и $N(E)$, что является их основным отличием от пленок, приготовленных разложением силана [1, 2]. Интерпретация указанных различий спектров $N(E)$ связана с особенностями морфологии пленок $a\text{-Si:H}$ со столбчатой структурой. Предполагается, что пик с максимумом при $E_c - E = 1.2 - 1.3$ эВ обусловлен оборванными связями, сосредоточенными преимущественно в заполняющей промежутки между «столбами» «соединительной ткани», в то время как пик при $E_c - E = 1.5 - 1.7$ эВ формиру-

ются оборванными и «ослабленными» связями, расположенными внутри столбов. В более мягкой структуре «силанового» $a\text{-Si} : \text{H}$ количество оборванных связей внутри столбов резко уменьшается, а ослабленные связи формируют урбаховский край $N(E)$ у валентной зоны. Обоснованность предлагаемого подхода подтверждается корреляцией амплитуды пика $N(E)$ и поверхностной концентрации столбов K в приготовленных нами пленках. Зависимость $K(P_h)$ (рис. 4) получена из исследований поверхности пленок с помощью сканирующего электронного микроскопа JMS-25S при увеличении от 10 000 до 40 000 раз. Если исходить из цилиндрической формы столбов, то количество оборванных связей на их периферии [и амплитуда пика $N(E)$ при $E_c - E = 1.2 - 1.3$ эВ] должно изменяться при варьировании K в соответствии с соотношением $N \sim 2(\pi K)^{0.5}$ (т. е. пропорционально суммарной длине периметра столбов, расположенных на площади в 1 см^2). Данные, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что последнее соотношение действительно выполняется в исследованных пленках, и подтверждают наше предположение о природе пика плотности состояний с максимумом при $E_c - E = 1.2 - 1.3$ эВ. Наблюдаемое с ростом P_h снижение концентрации дефектов внутри столбов, по-видимому, обусловлено снижением жесткости структуры $a\text{-Si} : \text{H}$ за счет увеличения содержания водорода в пленках.

Список литературы

- [1] Vanecsek M., Abraham A., Stika O., Stuchlik J., Kocka J. // Phys. St. Sol. (a). 1984. V. 83. P. 617—623.
- [2] Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 720—723.
- [3] Goodman N. B., Fritsche H., Ozaski H. // J. Non-Cryst. Sol. 1980. V. 35-36. P. 599—604.
- [4] Weisfield R. L. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 11. P. 6401—6416.
- [5] Окуши Х., Охеда Х., Танака К. Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. 376 с.
- [6] Танака К., Ямасаки С. Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. 376 с.
- [7] Buserred E., Jousee D., Chaussat C. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77-78. P. 295—298.
- [8] Marshall J. M. // Rep. Prog. Phys. 1983. V. 46. P. 1235—1282.
- [9] Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986. 288 с.
- [10] Казанский А. Г., Милчевич Е. П. // ФТП. 1984. Т. 18. В. 10. С. 1819—1822.
- [11] Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М., 1971. 288 с.
- [12] Филиков В. А., Попов А. И., Лигачев В. А., Гордеев В. Н., Костиков С. Н. // Тез. докл. Всес. конф. «Электрофотография-88». М., 1988. Ч. II. С. 111—114.
- [13] Лигачев В. А., Филиков В. А., Попов А. И., Гордеев В. Н., Костиков С. Н. // Тез. докл. Междунар. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. Ч. III. С. 151—153.

Московский энергетический институт

Получена 12.06.1990
Принята к печати 11.09.1990