

©1994 г.

СДВИГИ УРОВНЯ ФЕРМИ И ПАРАМЕТРЫ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

О.А.Голикова

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 1 апреля 1994 г. Принята к печати 10 мая 1994 г.)

Приводятся и анализируются результаты сдвигов уровня Ферми a -Si:H путем легирования, псевдолегирования и под действием интенсивной засветки. Показано влияние зарядового состояния дефектов на параметры электропереноса.

В настоящее время известны различные способы сдвига уровня Ферми (ε_F) в щели подвижности (E_g) аморфного гидрированного кремния (a -Si:H), которые можно разделить на следующие группы: легирование как примесями замещения, так и внедрения; вариации технологических параметров и условий осаждения пленки (псевдолегирование [1]); внешние воздействия на уже готовую пленку, например интенсивная засветка (эффект Стаблера-Вронского). Во всех случаях одновременно со сдвигами ε_F наблюдается изменение концентрации дефектов — оборванных связей Si-Si (N_D), влияющих на параметры электропереноса $(\mu\tau)^{n,p}$ — произведения подвижности на время жизни электронов и дырок соответственно.

Данная работа рассматривает результаты псевдолегирования a -Si:H в сравнении с результатами, относящимися к двум другим способам сдвига ε_F . Псевдолегирование осуществляется различными путями, некоторые из которых описаны в работе [1]. Здесь мы более подробно рассмотрим влияние температуры осаждения пленки a -Si:H на величину ε_F . На рис. 1 показаны данные ряда работ, относящиеся к пленкам a -Si:H, осажденным в емкостной диодной системе высококачественного (ВЧ) разложения силеносодержащих смесей [1-3]. Несмотря на то что другие параметры процесса (скорость осаждения, скорость прокачки, состав газовой смеси и др.) в [1-3] были различными, зависимости положения уровня Ферми от температуры осаждения пленки T_s описываются общей кривой I на рис. 1. Зазор $\varepsilon_c - \varepsilon_F$ везде определен при комнатной температуре ($T = 300$ K)

$$\varepsilon_c - \varepsilon_F = kT \ln(\sigma_0/\sigma),$$

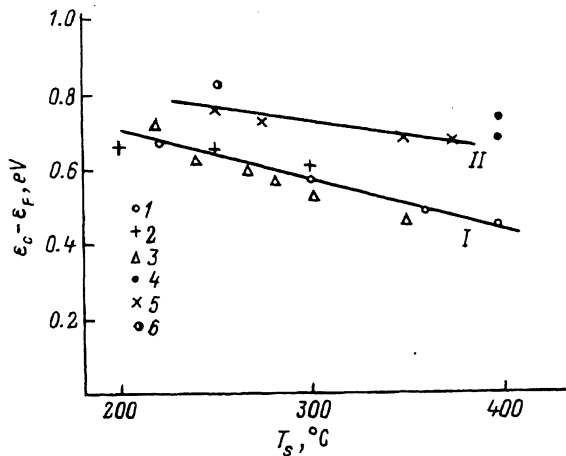


Рис. 1. Зависимости величины зазора $\epsilon_0 - \epsilon_F$ от температуры осаждения пленки $a\text{-Si:H}$. Приведены данные из работ для диодной системы (I): 1 — [1], 2 — [2], 3 — [3], 4 — [4], и для триодной системы (II): 5 — [1], 6 — [5].

где ϵ_c — край зоны проводимости, $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, σ — темновая проводимость. Таким образом, T_s здесь является основным фактором, определяющим ϵ_F . Достаточно хорошее согласие данных, полученных в разных лабораториях, говорит против существенного влияния примесей, которые могут попадать в растущую пленку $a\text{Si:H}$ вследствие загрязнения камеры или недостаточной очистки газов. В связи с этим также интересно рассмотреть результаты, полученные в нашей лаборатории при использовании триодной системы ВЧ разложения, т.е. введения в камеру третьего, промежуточного, электрода в виде сетки. Сетка была под нулевым смещением относительно катода, где находилась подложка, т.е. условия осаждения пленки были иными, чем в диодной системе [1].

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, при $T_s = \text{const}$ триодная система обеспечивает большие величины $\epsilon_c - \epsilon_F$ (кривая II). Таким образом, несмотря на то что нами использовались одна и та же камера и одни и те же газы, диодная и триодная системы дают различные результаты, причем при использовании последней даже при высоких T_s получается материал, довольно близкий к «собственному», у которого $\epsilon_c - \epsilon_F \simeq E_g/2$, а концентрация дефектов минимальна [1]. Поэтому очевидно, что сдвиги уровня Ферми нельзя отнести за счет возможных загрязнений пленки в процессе ее роста, т.е. за счет фактического легирования.

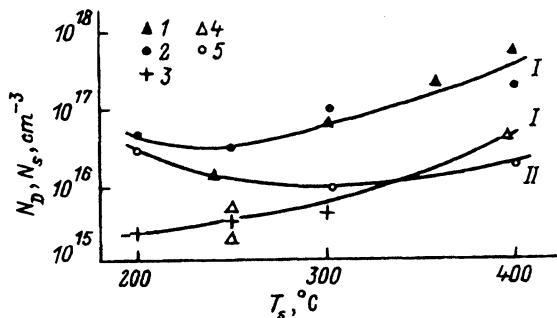


Рис. 2. Зависимости полной концентрации дефектов N_D (I) и концентрации центров N_s (II) от температуры осаждения пленки $a\text{-Si:H}$. 1 — [1], 2 — [6], 3 — [2], 4 — [4], 5 — [7]. Из работы [4] приведены данные для пленок, полученных без давления десорбции водорода.

Видно, что ϵ_F сдвигается ближе к краю зоны проводимости с ростом T_s (рис. 1) и одновременно растет концентрация дефектов (рис. 2). Далее данные, представленные на рис. 2, будут обсуждаться более подробно, но сначала остановимся на результатах работы [4]. Согласно модели роста пленки нелегированного a -Si:H [4], образование дефектов определяется диффузией радикалов SiH_3 по поверхности растущей пленки и десорбцией из нее водорода. Высокие T_s повышают скорость диффузии SiH_3 и тем самым оказывают положительное влияние, однако негативное влияние десорбции водорода обычно преобладает. В [4], однако, был разработан метод подавления десорбции водорода, в результате чего, осаждая пленки в диодной системе при $T_s = 400^\circ\text{C}$, удалось получить результаты, близкие к полученным с использованием триодной системы с заземленной сеткой [1] (рис. 1, точки 4). Использование триодной системы с нагреваемой сеткой обеспечило получение образцов a -Si:H, находящихся по свойствам еще ближе к собственным [5] (рис. 1). Долгое время считалось, что собственный a -Si:H можно получить лишь путем легирования бором (т.е. путем компенсации). Однако результаты, представленные на рис. 1, показывают, что это достигается также путем псевдолегирования — исключительно за счет воздействий на структуру растущей пленки.

Как видно из рис. 2, где представлены данные для пленок, осажденных в диодной системе, величина N_D — концентрация дефектов, определенная из данных о дефектном поглощении, возрастает с ростом T_s . Расхождение данных [1,2,4,6] по абсолютной величине, вероятно, связано с различиями в их калибровке. В то же время N_s — концентрация центров, обнаруженных при исследовании электронного парамагнитного резонанса [7], равная концентрации оборванных связей в состоянии D^0 , изменяется с ростом T_s значительно слабее.

Согласно [8], при приближении уровня Ферми ϵ_F к середине запрещенной зоны $E_g/2$ оказывается, что $N_s \approx N_D$ (рис. 3); это условие

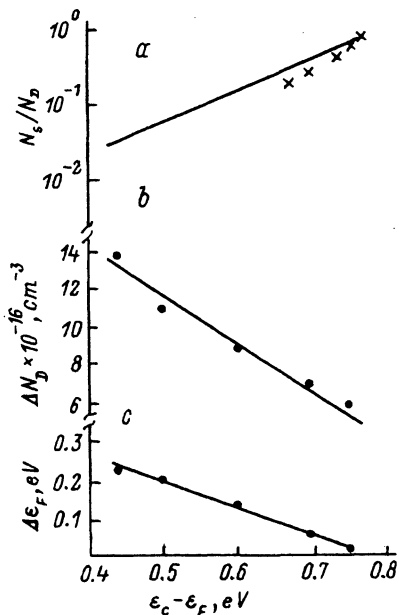


Рис. 3. а — зависимость отношения N_s/N_D от положения ϵ_F ; линия из работы [8], точки — результаты расчета (см. текст).
 б — зависимость концентрации фотоиндуцированных дефектов от положения ϵ_F до засветки.
 в — зависимость сдвига ϵ_F в результате засветки от его положения до засветки.

лучше всего выполняется при $T_s \approx 200^\circ\text{C}$. В этом случае расхождение между N_s и N_D увеличивается с ростом T_s , т.е. при высоких температурах осаждения большая часть образующихся оборванных связей находится в зарядовом состоянии D^- (отрицательно заряженная оборванная связь). В общем случае концентрация N_D равна сумме концентраций нейтральных и заряженных дефектов. В [8] показано, что доля D^- -центров растет при сдвиге ϵ_F в сторону ϵ_c в том случае, когда $\alpha\text{-Si:H}$ легируется фосфором. Данные, полученные нами и в ряде других работ, позволяют полагать, что аналогичная перезарядка дефектов происходит и с ростом температуры осаждения пленки T_s , когда ϵ_F сдвигается к ϵ_c вследствие псевдолегирования. Рассмотрим эти данные.

На рис. 4 представлен параметр $(\mu\tau)^n$, определенный из фотопроводимости и обозначенный как $(\mu\tau)_{ss}^n$ [1,2,4]. Видно, что точки, соответствующие данным разных работ, удовлетворительно ложатся на общую кривую. На эту же кривую ложатся точки, соответствующие данным для образцов $\alpha\text{-Si:H}$, легированного донорными примесями [9]. Таким образом, параметр $(\mu\tau)_{ss}^n$ падает по мере сдвига ϵ_F к $E_g/2$ независимо от способа этого сдвига. Одновременно величина N_D тоже падает (рис. 5, кривая 1) [1,2,4], и получается, что $(\mu\tau)_{ss}^n \sim N_D$. Очевидно, что если бы все оборванные связи захватывали электроны, должна была наблюдаться обратная картина. Действительно, величина $(\mu\tau)_{ss}^n$ падает с ростом концентрации N_s центров типа D^0 , создаваемых при облучении образцов $\alpha\text{-Si:H}$ электронами [10] (рис. 6, кривая 1).

Одновременное падение $(\mu\tau)_{ss}^n$ и N_D при $\epsilon_F \rightarrow E_g/2$ (рис. 4, кривая 1) требует признания факта изменения зарядового состояния дефекта. Если эта перезарядка происходит так же, как было установлено для легированного $\alpha\text{-Si:H}$ в работе [8], то можно использовать кривую $N_s/N_D = f(\epsilon_F)$ (рис. 3) и данные об изменении N_D (рис. 5) для нахождения

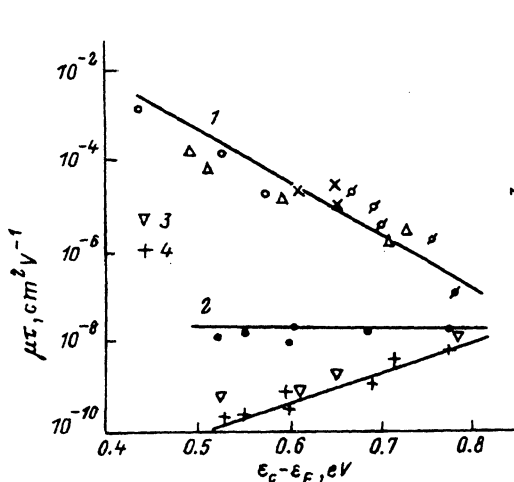


Рис. 4. Зависимости $(\mu\tau)_{ss}^n$ (1), $(\mu\tau)_{cc}^n$ (2), $(\mu\tau)_{ss}^p$ (3) и $(\mu\tau)_{cc}^p$ (4) от $\epsilon_c - \epsilon_F$. Точки на зависимости 1 обозначены так же, как и на рис. 1.

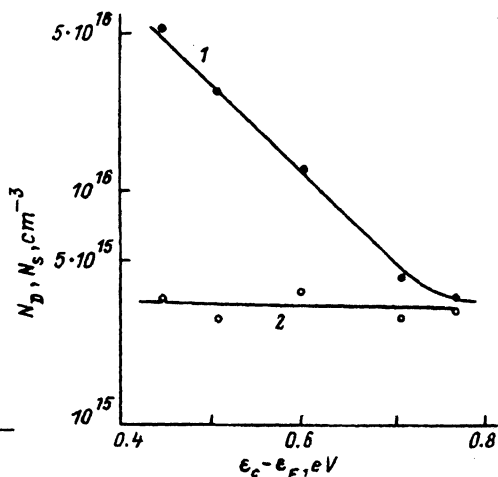


Рис. 5. Зависимости полной концентрации дефектов N_D (1) и концентрации отрицательно заряженных дефектов N_s (2) от $\epsilon_c - \epsilon_F$.

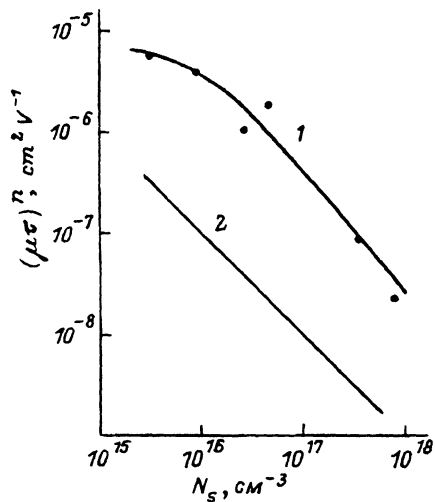


Рис. 6. Зависимости параметров $(\mu\tau)_{ss}^n$ (1) и $(\mu\tau)_{cc}^n$ (2) от концентрации D^0 -центров N_s .

ния зависимости $N_s(\epsilon_F)$. Получается, что N_s не зависит от ϵ_F (рис. 5, кривая 2), и рассмотрение только этих данных не позволяет объяснить зависимость $(\mu\tau)_{ss}^n$ от ϵ_F (рис. 4, кривая 1), так как уже упоминалось, что $(\mu\tau)_{ss}^n$ падает с ростом N_s (см. рис. 6, кривая 1). Следует, однако, подчеркнуть различие условий, в которых получены эти данные в работе [10], по сравнению с условиями наших экспериментов.

В исследованиях [10] концентрация N_s D^0 -центров специально варьировалась, но концентрация D^- -центров не изменялась. Тогда при достаточно высоких значениях N_s , когда $N_D \simeq N_s$, $(\mu\tau)_{ss}^n \sim 1/N_s$ (рис. 6, кривая 1). В отличие от этого в наших экспериментах $N_s \simeq \text{const}$, но варьируется концентрация D^- -центров, не захватывающих электроны. Тем не менее дырки захватываются как центрами D^0 , так и центрами D^- : $(\mu\tau)_{ss}^p$ возрастает при сдвигах ϵ_F к $E_g/2$, причем $(\mu\tau)_{ss}^p \sim 1/N_D$ (рис. 4, 5). Поэтому рекомбинационное время жизни электронов ограничивается захватом дырок, пока величина N_D достаточно велика. Действительно, в этом случае наблюдается выполнение соотношения

$$(\mu\tau)_{ss}^n \sim 1/(\mu\tau)_{ss}^p,$$

но когда ϵ_F приближается к $E_g/2$, $(\mu\tau)_{ss}^n \simeq (\mu\tau)_{ss}^p$ (рис. 4). Таким образом, в нашем случае $(\mu\tau)_{ss}^n$ падает, несмотря на $N_s = \text{const}$ при изменении ϵ_F .

Следует отметить, что рассмотренные выше данные о параметре $(\mu\tau)^p$ псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ в стационарном случае, обозначенном $(\mu\tau)_{ss}^p$, были получены на основе анализа вольт-амперных характеристик диодов Шоттки при обратном смещении и освещении [11]. Ранее известные данные о параметре $(\mu\tau)_{cc}^p$ как функции ϵ_F псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ [1], полученные время-пролетным методом, очень близки к данным о величине $(\mu\tau)_{ss}^p$. Другими словами, не наблюдается расхождения величин $(\mu\tau)_{ss}^p$ и $(\mu\tau)_{cc}^p$, но известно, и в литературе продолжает обсуждаться, расхождение аналогичных величин для электронов:

$$(\mu\tau)_{ss}^n \gg (\mu\tau)_{cc}^n.$$

На рис. 4 тем не менее показано, что $(\mu\tau)_{cc}^n \simeq \text{const}$, в отличие от $(\mu\tau)_{ss}^n$, и приведенное выше неравенство выполняется только тогда, когда ε_F значительно удален от середины запрещенной зоны. Постоянство $(\mu\tau)_{cc}^n$ при изменении ε_F можно объяснить, если принять во внимание постоянство N_s (рис. 5, кривая 2) и данные, представленные на рис. 6 [12]: D^0 -центры выступают здесь как глубокие ловушки, время пребывания на которых больше, чем время пролета электронов.

Таким образом, зависимости параметров электропереноса, определенных как в стационарных, так и в нестационарных условиях, от положения уровня Ферми псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ удается объяснить только с учетом изменений заряда дефектов. Перезарядка происходит так же, как при легировании донорными примесями: при сдвиге ε_F в сторону ε_c возрастает полная концентрация дефектов, но поскольку концентрация D^0 -центров N_s не изменяется, очевидно, что образующиеся дефекты находятся с состоянии D^- .

В отличие от псевдолегирования, фотоиндуцированные дефекты, как известно, находятся в состоянии D^0 . Их образованию сопутствует сдвиг ε_F к середине запрещенной зоны, т.е. в направлении, противоположном наблюдаемому при псевдолегировании. На рис. 3 представлены зависимости концентрации фотоиндуцированных дефектов ΔN_D и сдвига уровня Ферми $\Delta\varepsilon_F$ от положения уровня Ферми до засветки. Условия засветки были следующими: $T = 300$ К, белый свет с плотностью мощности $\Phi = 140$ мВт/см² в течение 5 ч. Воспользуемся этими данными и данными о N_D и N_s , представленными на рис. 5, найдем зависимость N_s/N_D от ε_F после засветки псевдолегированных образцов и сравним ее с аналогичной зависимостью до засветки (рис. 3).

После засветки как N_D , так и N_s возрастает на величину ΔN_D , а зазор $\varepsilon_c - \varepsilon_F$ увеличивается на величину $\Delta\varepsilon_F$. Результаты расчетов приведены на рис. 3: видно, что они близки к результатам [8] для легированного $a\text{-Si:H}$, использованными нами выше. Таким образом, соотношение концентраций заряженных и нейтральных дефектов определяется положением уровня Ферми, независимо от способа его достижения.

В работе [9] была предложена модель, объясняющая направление сдвига ε_F в результате образования фотоиндуцированных дефектов в псевдолегированном $a\text{-Si:H}$. В этой модели а priori предполагалось существование D^- -центров при сдвиге ε_F от значений $\simeq E_g/2$ по направлению к зоне проводимости, что могло вызвать справедливые сомнения, поскольку корреляционная энергия дефекта положительна. Тем не менее вопросы о существовании заряженных дефектов в специально не легированном $a\text{-Si:H}$ обсуждались и ранее. В [13] предлагалась модель противоположно заряженных пар дефектов $D-D^+$, которые должны приводить к флуктуациям электростатического потенциала в структурной сетке $a\text{-Si:H}$. В [14], напротив, причиной образования пар $D-D^+$ наряду с D^0 -центрами считается неомогенность структуры, в той или иной мере всегда присущая $a\text{-Si:H}$ [4]. В [1] отмечалось, что столбчатая структура пленок становится более выраженной при понижении T_s . В [3] указано, что микропористость пленок увеличивается почти в 4 раза, когда T_s падает от 350 до 200 °С. Тем не менее данные о существовании D -центров в псевдолегированном $a\text{-Si:H}$ нельзя объяснить на основе мо-

дели [14]. Во-первых, в [14] рассматривается образования пар $D-D^+$, а не D^- -центров. Во-вторых, как показано выше, D^- -центры образуются при повышении T_s , т.е. тогда, когда структура пленки становится более гомогенной. Поэтому факт существования отрицательно заряженных дефектов в структурной сетке a -Si:H без специального легирования еще ждет своего объяснения. Отметим, что этот факт был подтвержден недавно результатами исследований фотоэлектронного парамагнитного резонанса в нелегированном материала [15].

Список литературы

- [1] О.А. Голикова. ФТП. **25**, 1517 (1991).
- [2] P. Roca, I. Cabarrocas, J.Z. Liu, H.R. Park, A. Maruyama, S. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **114**, 190 (1989).
- [3] R.M.A. Dawson, C.N. Fortmann, M. Gunes, Y.N. Li, S.S. Nag, R.W. Collins, C.R. Wronski. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 955 (1993).
- [4] G. Ganguly, A. Matsuda. *Phys. Rev. B*, **47**, 3661 (1993).
- [5] G. Ganguly, A. Matsuda. *Proc. MRS Symp. on a-Si:H (USA, 1993)*.
- [6] F. Siebke, W. Beyer, J. Herion, H. Wagner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137/138**, 339 (1991).
- [7] M. Stutzmann. *Phil. Mag. B*, **60**, 531 (1989).
- [8] M. Stutzmann, W.B. Jackson. *Sol. St. Commun.*, **62**, 153 (1987).
- [9] О.А. Голикова, М.М. Казанин, Р.Г. Икрамов, М.М. Мездрогина. ФТП, **27**, 474 (1993).
- [10] R. Street. *Phil. Mag. B*, **46**, 273 (1992).
- [11] О.А. Голикова, М.М. Казанин, Р.Г. Икрамов. ФТП, **25**, 71 (1991).
- [12] S.P. Hotaling, H. Antoniadis, E.A. Shiff. *J. Non-Cryst. Sol.*, **114**, 420 (1989).
- [13] D. Adler. *Semiconductors and Semimetals*, ed. by J. Pankove (Ac. Pr., 1984) v. **21A**, p. 291.
- [14] M. Silver, H. Branz. *J. Non-cryst. Sol.*, **114**, 244 (1989).
- [15] G. Schumm. *Abstracts of the ICAS-15 (Cambridge, 1993)* p. 2.

Редактор Т.А. Полянская