

©1995 г.

## СТРУКТУРНАЯ СЕТКА И УРОВЕНЬ ФЕРМИ ПСЕВДОЛЕГИРОВАННОГО АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

*О.А.Голикова, В.Х.Кудоярова*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 4 января 1995 г. Принята к печати 16 января 1995 г.)

Приводятся данные о концентрации дефектов, произведении подвижности на время жизни электронов, содержании водорода, оптической ширине запрещенной зоны и крутизне края фундаментального поглощения, параметре Урбаха, рамановской частоты  $TO$ -фононов и ширине  $TO$ -полосы в зависимости от положения уровня Ферми  $a$ -Si:H. Показано, что образованию дефектов сопутствуют трансформации структурной сетки, с которыми можно связать также и изменения из зарядового состояния.

### 1. Введение

Ранее было показано, что концентрация дефектов (оборванных связей Si-Si),  $N_D$ , в псевдолегированном аморфном гидрированном кремнии ( $a$ -Si:H)  $n$ -типа является немонотонной функцией положения уровня Ферми ( $\varepsilon_F$ ) в щели подвижности [1]. Как видно из рис. 1,  $a$ , кривая  $N_D$  ( $\varepsilon_c - \varepsilon_F$ ) напоминает параболу. Здесь и далее

$$\varepsilon_c - \varepsilon_F = kT \ln \sigma_0 / \sigma$$

( $T = 300$  К,  $\sigma$  — темновая проводимость при этой температуре,  $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\varepsilon_c$  — края зоны проводимости). Другими словами, было показано, что при  $N_D = \text{const}$  существуют два различных состояния  $a$ -Si:H. Цель настоящей работы — определить, в чем состоят различия этих состояний, т. е. чем отличаются образцы «из ветви I» от образцов «из ветви II» (рис. 1,  $a$ ). Отметим, что величины  $N_D$  определялись на основе данных о дефектном поглощении, полученных методом постоянного фототока.

## 2. Образцы псевдолегированного $a$ -Si:H

Напомним, что псевдолегированным мы называем  $a$ -Si:H, у которого сдвиги  $\epsilon_F$  достигаются только за счет вариаций условий осаждения пленок (без специального легирования электрически активными примесями) и рассмотрим некоторые из условий, необходимых для получения образцов из ветви I и из ветви II.

В [1] для разложения силаносодержащих смесей использовали триодный реактор. При вариациях положительного смещения на сетке относительно катода ( $V$ ) и  $T_s = 300^\circ\text{C}$  получали образцы из ветви I. На рис. 1, *a* стрелкой показано направление увеличения смещения, приводящего к интенсивной бомбардировке растущей пленки частицами плазмы и, соответственно, к росту  $N_D$ . Если же  $V = 0$ , то, независимо от  $T_s$  имели образцы с минимальной  $N_D$ , для которых  $\epsilon_c - \epsilon_F \approx 0.7$  эВ (рис. 1, *a*). Скорость осаждения не превышала  $1.5 \text{ \AA}/\text{с}$ .

Образцы из ветви II получались при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  и  $V = 0$ , но при скоростях осаждения свыше  $5 \text{ \AA}/\text{с}$ .

Как следует из [2], образцы  $a$ -Si:H из ветви II можно получить в триодном реакторе и при значительно более низких температурах осаждения. На рис. 1, *a* приведены данные [2], относящиеся к  $T_s = 100^\circ\text{C}$ ; стрелка указывает направление последовательного снижения скорости осаждения, начиная с  $1 \text{ \AA}/\text{с}$  (точки 1);  $\epsilon_c - \epsilon_F$  рассчитаны нами, исходя из величин  $\sigma$ , приведенных в [2]. Видно, что снижение скорости осаждения при  $T_s = \text{const}$  позволяет «двигаться» по ветви II в направлении к  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ и фактически дойти до этой точки. На рис. 1, *a* представлены также результаты [2], относящиеся к  $T_s = 150^\circ\text{C}$  (точки 2).

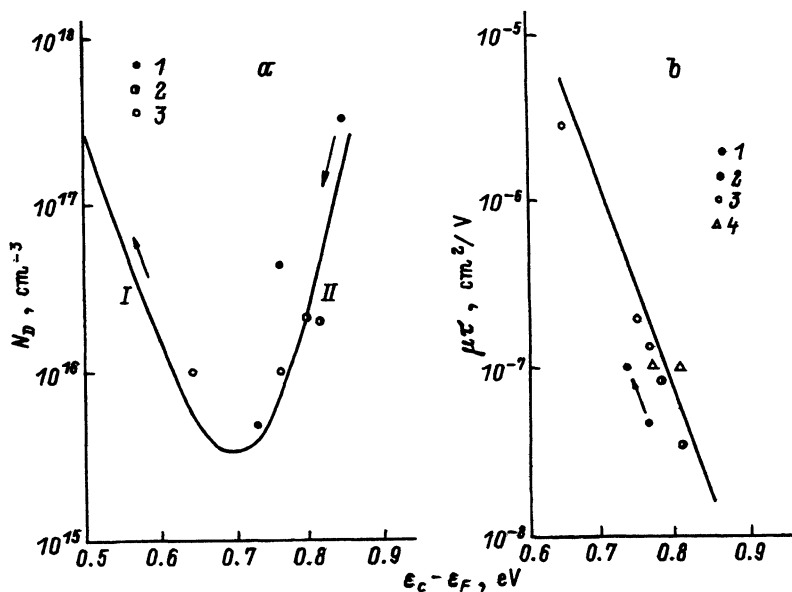


Рис. 1. Зависимость концентрации дефектов от положения уровня Ферми (а) и зависимость  $\mu^*$  от положения уровня Ферми (б). Кривая — из работы [1]; точки из работ: 1, 2 — [2], 3 — [3], 4 — [5]; стрелки — см. пояснения в тексте.

Отметим, что варьирование условий осаждения в диодном реакторе также приводит к получению образцов  $a\text{-Si:H}$  как из ветви I, так и из ветви II. Это хорошо иллюстрируют результаты [3], показанные на рис. 1, а. Два образца, имеющие равные  $N_D$  и относящиеся к разным ветвям, были получены при близких  $T_s$  (200 и 250 °C), но при сильно отличающихся скоростях осаждения (1 и 15.8 Å/с). Величины  $\epsilon_c - \epsilon_F$  рассчитаны нами, исходя из данных о  $\sigma$ , приведенных в статье [3] на рис. 5, а, b.

При использовании диодного реактора в скоростях осаждения 1 Å/с «движение по ветви I» в направлении, показанном стрелкой (рис. 1, а), осуществляется при увеличении  $T_s$  вплоть до 450 °C [4].

Вышесказанное, не исчерпывая все известные способы псевдолегирования, тем не менее позволяют заключить, что представленная на рис. 1, а зависимость  $N_D(\epsilon_c - \epsilon_F)$  является характеристикой нелегированного  $a\text{-Si:H}$  независимо от типа используемого реактора (диодный или триодный) при различных вариациях условий процесса осаждения пленок, реализованного, кроме того, в разных лабораториях.

Отметим, что в рамках моделей роста нелегированной пленки  $a\text{-Si:H}$  [4,6] можно понять изменения  $N_D$  в зависимости от температуры и скорости осаждения как для образцов из ветви I, так и для образцов из ветви II. Тем не менее существование двух состояний при  $N_D = \text{const}$  остается непонятным.

### 3. $\mu\tau$ электронов и состояния дефектов

Рассмотрим параметр  $\mu\tau$  электронов (произведение подвижности на время жизни), определенный из фотопроводимости псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$  в зависимости от  $\epsilon_c - \epsilon_F$  (рис. 1, b). Кривая и точки представляют соответственно результаты [1] и [2,3,5]. Видно, что все они между собой согласуются. В отличие от  $N_D(\epsilon_c - \epsilon_F)$   $\mu\tau$  монотонно падает, т. е. зависимости  $\mu\tau$  от  $N_D$  для образцов из ветвей I и II резко отличаются друг от друга. Поэтому при  $N_D = \text{const}$  расхождение величин  $\mu\tau$  из этих ветвей увеличивается по мере сдвигов  $\epsilon_F$  от точки  $\epsilon_c - \epsilon_F$  в противоположные стороны.

На основании вышесказанного естественно было предположить, что образцы  $a\text{-Si:H}$  из ветвей I и II отличаются зарядовыми состояниями дефектов [1]: точка минимума  $N_D$  отвечает оборванным связям в состоянии  $D^0$  ( $D^0$ -центрам), а по мере сдвигов от нее в стороны  $\epsilon_c$  и  $\epsilon_v$  (край валентной зоны) начинают преобладать соответственно  $D^-$ - и  $D^+$ -центры, как в легированном  $a\text{-Si:H}$ . Это предположение подтверждается и фактами совпадения кривых, представленных на рис. 1, а и b, с аналогичными кривыми для легированного  $a\text{-Si:H}$  [1]. Однако поскольку, судя по всему, влияние неконтролируемых примесей исключается, для выполнения условия нейтральности необходимы такие изменения структурной сетки, которые компенсировали бы преобладание  $D^-$ - или  $D^+$ -центров. Далее будут обсуждаться результаты структурных исследований наших образцов, условия получения которых здесь уже приводились.

#### 4. Структурные исследования

Как следует из рис. 2, положение уровня Ферми в псевдолегированном  $a$ -Si:H коррелирует не только с  $N_D$  и  $\mu t$  электронов (рис. 1), но и с целым рядом других параметров, полученных общепринятыми методами на основе данных ИК спектроскопии, результатов исследований края оптического поглощения, а также данных рамановской спектроскопии: содержанием водорода ( $N_H$ ) (рис. 2, *a*), крутизной края собственного поглощения ( $B$  — коэффициент пропорциональности в известном уравнении Тауца) и величиной оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g^{opt}$ ) (рис. 2, *b*), параметром Урбаха (рис. 2, *c*), рамановской частотой ( $\omega_{TO}$ ) и шириной соответствующей полосы ( $\Delta\omega_{TO}$ ) (рис. 2, *d*). Видно, во-первых, что здесь везде  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ является особой точкой — «границей раздела» между образцами из ветви I и из ветви II. Во-вторых, при сдвигах  $\epsilon_F$  от этой точки в обе стороны и при  $N_D = \text{const}$  существенно различны величины  $B$ ,  $\epsilon_U$ ,  $N_H$  и  $E_g^{opt}$ . В то же время можно считать, что  $\omega_{TO}$  и  $\Delta\omega_{TO}$  при  $N_D = \text{const}$  одинаковы.

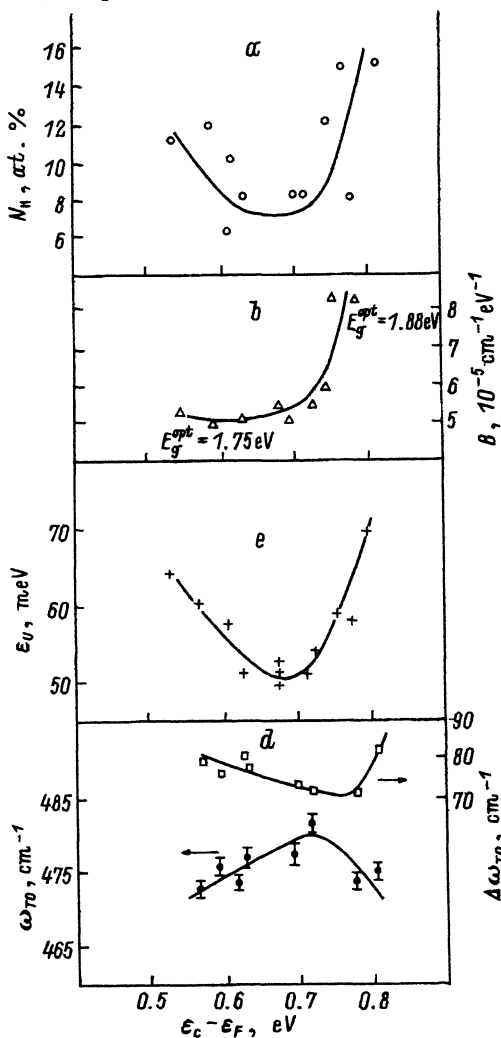


Рис. 2. Зависимости от положения уровня Ферми: содержания водорода (*a*), коэффициента пропорциональности в уравнении Тауца (*b*), параметров Урбаха (*c*), рамановской частоты  $TO$ -фононов и ширины  $TO$ -полосы (*d*).

Как известно,  $\epsilon_U$  характеризует протяженность хвоста плотности состояний валентной зоны, а  $B$ , согласно модели Дэвиса и Мотта [7], — протяженность хвоста зоны проводимости ( $\Delta E$ ):  $B \sim 1/\Delta E$ . Таким образом, наличие противоположно заряженных оборванных связей, по-видимому, должно сопоставляться с изменением параметров хвостов зон и, особенно, хвоста валентной зоны, обязанного своим происхождением наличию в структурной сетке слабых Si-Si-связей. Известно, что рост  $\epsilon_U$  означает не только общее увеличение числа слабых связей, но и уменьшение энергии, необходимой для конверсии их в оборванные связи. Что касается  $\omega_{TO}$  и  $\Delta\omega_{TO}$ , то они характеризуют соответственно длины Si-Si-связей и угол между ними; типичные рамановские спектры  $a$ -Si:H приведены далее.

Из данных рис. 2,  $d$  можно заключить, что образованию заряженных дефектов сопутствуют изменения ближнего порядка. В то же время при  $N_D = \text{const}$  величины  $\omega_{TO}$  и  $\Delta\omega_{TO}$  не отличаются, и поэтому определенное зарядовое состояние дефекта ( $D^-$  или  $D^+$ ) с изменениями ближнего порядка связать нельзя.

Поскольку при  $N_D = \text{const}$  величины  $N_H$ , как уже отмечалось, существенно отличаются, особенно интересно было получить информацию о связях кримиий-водород и о микроструктуре пленок. Для этого проводился анализ при  $1900$ – $2100$   $\text{см}^{-1}$ , позволяющий определить различные формы связей: моногидридную Si-H ( $2000$   $\text{см}^{-1}$ ), дигидридную  $(\text{SiH}_2)_n$  ( $2070$   $\text{см}^{-1}$ ) и кластерированный водород Si-H по поверхности пор ( $2100$   $\text{см}^{-1}$ ). Параметр микроструктуры вычислялся как обычно:

$$R = \frac{I(2090 \text{ см}^{-1})}{I(2000 \text{ см}^{-1}) + I(2090 \text{ см}^{-1})},$$

где  $I$  — интенсивность соответствующей полосы. На рис. 3 представлены типичные спектры для образцов из ветвей I и II, а также для образца с  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ. Видно, что преобладающей везде является моногидридная форма связей, хотя параметр  $R = 0$  только при

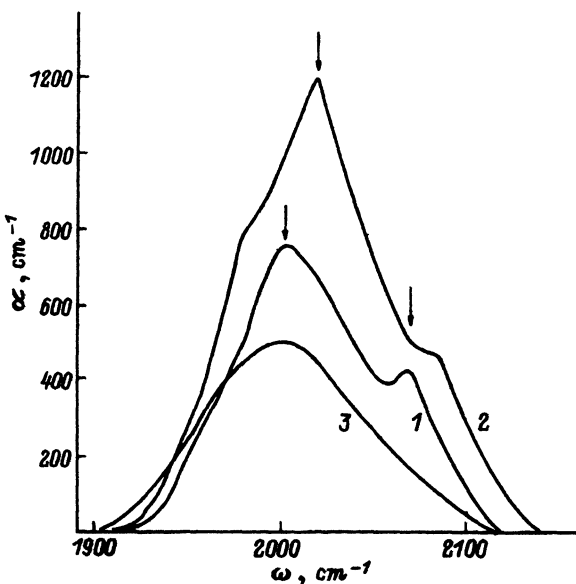


Рис. 3. ИК спектры для образцов из ветвей: 1 — I, 2 — II, 3 — для образца с  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ.

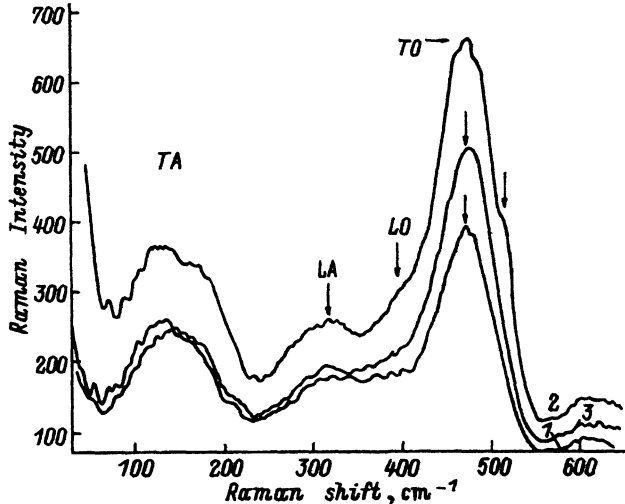


Рис. 4. Рамановские спектры для образцов (обозначения те же, что на рис. 3).

$\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.7$  эВ, т. е. только такие образцы можно считать полностью однородными. В целом нельзя сказать, что для образцов из ветвей I и II величины значительно отличаются ( $0.1 \div 0.3$ ). Однако представляется существенным, что для образца II ветви максимум полосы поглощения сдвинут к  $\sim 2020$   $\text{см}^{-1}$  (рис. 3): известно, что полоса  $\sim 2019$   $\text{см}^{-1}$  приписывается Si-H по границам зерен микрокристаллов [8].

На рис. 4 представлены рамановские спектры тех же образцов, что и на рис. 3. Обращает на себя внимание тот факт, что для образца ветви II наблюдается небольшой вклад в TO-пик  $\sim 480$   $\text{см}^{-1}$  пика  $\sim 520$   $\text{см}^{-1}$ , характерного для микрокристаллической фазы [8]. Таким образом, на основании данных как ИК спектроскопии, так и рамановской спектроскопии можно заключить, что образцы из ветви II, во всяком случае, отличаются более крупным масштабом неоднородностей по сравнению с образцами из ветви I.

## 5. Обсуждение результатов

В настоящее время имеется ряд моделей образования заряженных дефектов в нелегированном  $a$ -Si:H [9-11]. Величина характеристических параметров —  $V/W$  ( $V$  — корреляционная энергия дефекта,  $W$  — флуктуация потенциального поля в структурной сетке [9]) или  $V/s_p$  ( $s_p$  — ширина полосы возможных состояний дефектов, в англоязычной терминологии — pool width [10]) — позволяет судить о преобладании нейтральных ( $D^0$ ) или заряженных дефектов. В работе [11] таким характеристическим параметром является отношение величины  $V$  к  $s_p^2/kT^*$ , где  $T^* = T_v + mT_{eq}/2$ ,  $T_v = \varepsilon_V/k$ ,  $T_{eq}$  — температура равновесия, при которой «замораживаются» состояния дефектов, а  $m$  — число Si-H-связей, стабилизирующих процесс конверсии слабой связи в оборванную. Считается, что соответствующая реакция необратима, если процесс сопровождается диффузией водорода.

Все существующие модели, основанные на известной *roof*-концепции дефектов, предполагают равенство концентраций  $D^-$ - и  $D^+$ -центров, что приводит к постоянству положения уровня Ферми примерно в середине щели подвижности. Однако следует подчеркнуть, что все эти модели предполагают, что энергия образования дефектов определяется только разностью электронных уровней слабой и оборванной связей. Другими словами, при образовании дефектов не происходит никаких перестроек (трансформаций) структурной сетки.

Очевидно, что экспериментальные данные и выводы из них, изложенные в настоящей работе, не укладываются в рамки существующих моделей [9–11]. Это относится как к сдвигам уровня Ферми в нелегированном материале и соответствующим изменениям концентрации и зарядового состояния дефекта, так и к корреляциям этих сдвигов со структурными параметрами.

Отметим, что существуют и некоторые другие данные, не соответствующие принятым представлениям от образования дефектов в  $a$ -Si:H.

В [12] для объяснения результатов исследования механизма образования  $D^+$ -центров в легированном  $a$ -Si:H  $p$ -типа пришлось предположить, что энергия их образования определяется не только разностью соответствующих электронных уровней, но и релаксацией структурной сетки, обеспечивающей необходимый выигрыш в энергии.

В [13], применив метод модулированной фотопроводимости, впервые определили парциальные плотности состояний,  $g(\epsilon)$ , заряженных ( $D^+$ ) и нейтральных дефектов. Для нелегированного  $a$ -Si:H, у которого  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ, было показано, что преобладающим состоянием дефектов в этой точке, отвечающей минимуму  $N_D$  (рис. 1, *a*), является  $D^0$ . Этот результат согласуется с нашими представлениями, однако расходится с результатами расчетов, базирующихся на модели [11]. Если модель [11] реализуется, то величины плотности заряженных и нейтральных дефектов должны быть близкими. Поэтому авторы [13] тоже предполагают, что на образование дефектов влияют некоторые неэлектронные (nonelectronic) эффекты. Другими словами, образование дефектов в нелегированном  $a$ -Si:H также сопровождается перестройкой структурной сетки.

Авторы работы [14] определили уменьшение энтропии при образовании фотоиндуцированных дефектов в нелегированном  $a$ -Si:H и заключили, что это должно быть обусловлено изменениями структуры на уровне ближнего порядка в сторону ее упорядочения. Следует отметить, что такое заключение полностью соответствует результатам настоящей работы.

Действительно, как известно, уровень Ферми, где бы от первоначально не находился, сдвигается к точке  $\epsilon_c - \epsilon_F = 0.7$  эВ [15], т. е. нелегированный  $a$ -Si:H при интенсивной засветке переходит в состояние, которому соответствуют наименьшие искажения длин Si-Si-связей и углов между ними (рис. 2).

Остановимся также на результатах [16], где методом фотоиндуцированного ЭПР (light induced *EST*, *LESR*) нашли, что в нелегированном  $a$ -Si:H концентрации дырок в хвосте валентной зоны ( $p_t$ ) существенно превышает концентрацию электронов в хвосте зоны проводимости ( $n_t$ ). Поэтому для выполнения уравнения нейтральности

дефекты должны находиться в отрицательно заряженном состоянии, т. е. концентрация  $D^-$ -центров равна  $p_t - n_t$ . Было найдено также, что она в 5–10 раз превышает концентрацию  $D^0$ -центров, определенную в неосвещенном образце. В работе [9] исследовали образец, у которого  $\varepsilon_c - \varepsilon_F < 0.7$  эВ, т. е. образец, по нашей терминологии, принадлежащий ветви I (рис. 1, а), где  $D^-$ -центры, по нашим представлениям, преобладают. Однако нельзя забывать, что в [16] их концентрацию определяли в неравновесных условиях.

В заключение подчеркнем, что данные о  $N_D$  и  $\mu\tau$  [1–3], обобщенные нами, вместе с установленными здесь впервые зависимостями ряда параметров структуры от  $\varepsilon_F$  прямо указывают на то, что при решении проблемы дефектов в  $a$ -Si:H электронная подсистема не должна рассматриваться изолированно от структуры атомной подсистемы. Из этого следует необходимость корректировки существующих моделей образования дефектов в  $a$ -Si:H.

Авторы благодарят д-ра А. Матсуда (A. Matsuda) за присланные отписки работ и, особенно, за возможность, предоставленную одному из них, непосредственно ознакомиться с работами электротехнической лаборатории в Тсукуба (Electrotechnical Lab. in Tsukuba).

Авторы благодарят также проф. Р. Меаудре за внимание и присланные отписки работ.

Настоящая работа выполнена в рамках проекта INTAS N 93-1916.

#### Список литературы

- [1] О.А. Голикова. ФТП, **25**, 1517 (1991).
- [2] T. Kamei, G. Ganguly, N. Hata, A. Matsuda. *Proc. ICAS* (Cambrige, Sept. 1993) p. 15.
- [3] R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, P. Roca i Cabarrocas, Y. Bouizem, M.L. Theve. *Phil. Mag. B*, **67**, 497 (1993).
- [4] G. Ganguly, A. Matsuda. *Phys. Rev. B*, **47**, 3661 (1993).
- [5] P.E. Vanier, A.E. Delahov, R.W. Griffith. *J. Appl. Phys.*, **52**, 5235 (1981).
- [6] N. Hata, S. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2857 (1992).
- [7] E.A. Davis, N.F. Mott. *Phil. Mag.*, **22**, 903 (1970).
- [8] Z. Igbal, S. Veprek. *J. Phys. C: Sol. St. Phys.*, **15**, 377 (1982).
- [9] H.M. Branz, V. Silver. *Phys. Rev. B*, **42**, 7420 (1990).
- [10] G. Schumm, G.H. Bauer. *Phil. Mag. B*, **64**, 515 (1991).
- [11] M.J. Powell, S.C. Deane. *Phys. Rev. B*, **48**, 10815 (1993).
- [12] K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell. *Phil. Mag. B*, **63**, 123 (1991).
- [13] K. Hattori, Y. Adachi, M. Anzai, H. Okamoto, Y. Hamakawa. *J. Appl. Phys.*, **76**, 2841 (1994).
- [14] C.M. Fortmann, R.M. Dawson, H.Y. Liu, C.R. Wronski. *J. Appl. Phys.* **76**, 768 (1994).
- [15] О.А. Голикова, М.М. Kazanin, R.G. Ikramov, *J. Non-Cryst. Sol.*, **164/166**, 395 (1993).
- [16] G. Schumm, W.B. Jackson, R. Street. *Phys. Rev. B*, **48**, 14198 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

## Structural network and Fermi level of a pseudodoped amorphous hydrated silicon

*O.A. Golikova, V.Kh. Kudoyarova*

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