

КОНДЕНСАЦИЯ SiH_n -КОМПЛЕКСОВ И ПСЕВДОЛЕГИРОВАНИЕ В $\alpha\text{-Si} : \text{H}$

Лигачев В. А., Гордеев В. Н., Филиков В. А., Сулеман Х.

Представлены полученные различными методами результаты исследований эффекта псевдолегирования в двух сериях образцов $\alpha\text{-Si} : \text{H}$, приготовленных методом ВЧ распыления. Установлена связь изменения положения уровня Ферми (E_f) с изменением механизмов конденсации SiH_n -комплексов ($n=1, 2$). Показана ограниченность известных схем анализа взаимосвязи между положением E_f и спектром плотности состояний. Предлагается новый вариант такой схемы, допускающий количественные оценки сдвига E_f по данным о содержании рассматриваемого комплекса в пленке и прямую экспериментальную проверку ее спектроскопическими методами.

Известно, что изменение условий получения некристаллических полупроводников оказывает значительное воздействие на их свойства. Примером подобного воздействия может служить эффект псевдолегирования в аморфном гидрогенизированном кремнии ($\alpha\text{-Si} : \text{H}$), когда варьированием температуры подложки (T_n) и скорости прокачки силана удается добиться смещения уровня Ферми (E_f) и, как следствие, существенного изменения параметров темновой проводимости материала [1]. Однако до сих пор природа взаимосвязи технологических и электрофизических параметров некристаллических материалов является предметом дискуссий. Рассматриваемая в [1, 2] в качестве основной причины эффекта псевдолегирования перестройка структуры $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ с участием трехцентровых связей (ТЦС) из-за отсутствия возможности их экспериментального наблюдения остается гипотезой, которую в ближайшем будущем едва ли удастся подтвердить или опровергнуть. Этим размывается почва для обсуждения базирующихся на представлениях о ТЦС механизмов взаимосвязи условий приготовления пленок $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ с плотностью состояний в щели подвижности и движением уровня Ферми. В [3] предложен новый вариант реализации такого механизма, основанный на представлениях об изменении условий конденсации SiH_2 -комплекса, вызванных варьированием технологических режимов процесса получения $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ методом ВЧ ионноплазменного распыления.

В настоящей работе рассматривается возможность интерпретации с изложенных в [3] позиций эффекта псевдолегирования, наблюдаемого в приготовленных ВЧ распылением пленках $\alpha\text{-Si} : \text{H}$. Исследованы две серии образцов. Образцы серии *a* («тонкие» пленки) осаждались в атмосфере аргон—водород с соотношением компонентов 10 : 1 в течение 2 ч со скоростью 0.2 мкм/ч на подложку с температурой 250 °С. Образцы серии *b* («толстые» пленки) получены при $T_n=400$ °С в атмосфере аргон—водород с соотношением компонентов 7 : 1 в течение 5 ч со скоростью 2 мкм/ч. При получении пленок $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ варьируемым технологическим параметром было парциальное давление водорода P_h в камере установки. Для измерений проводимости и плотности состояний в щели подвижности $[N(E)]$ с использованием метода постоянного фототока (МПФ) пленки $\alpha\text{-Si} : \text{H}$ осаждались на поликоровые подложки с предварительно нанесенными никелевыми электродами. Измерения поглощения в ИК области выполнены на структурах, в которых подложками служили полированные пластины кремния КДБ-10. Для расчета $N(E)$ по данным метода ТОПЗ снимались вольт-

амперные характеристики описанных выше планарных структур и сэндвич-структур с никелевыми электродами.

Измерения показали, что максимуму отношения фотопроводимости к тепловой (σ_ϕ/σ_r) для образцов серии *a* соответствует величина $P_h=1$ мТор, а для образцов серии *b* — $P_h=0.6$ мТор. На рис. 1 представлены графики зависимости амплитуды пиков поглощения в ИК области, связанных с присутствием в исследуемых пленках SiH-комплексов [I (2000)] и SiH₂-комплексов [I (2100)]. Отметим, что максимум отношения (σ_ϕ/σ_r) коррелирует в тонких пленках с резким увеличением концентрации SiH₂-комплексов, а в толстых пленках — с резким увеличением концентрации SiH-комплексов.

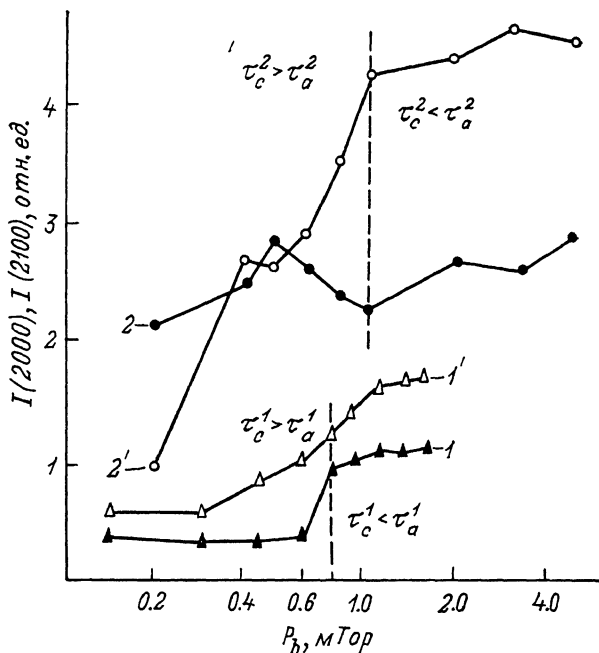


Рис. 1. Зависимость интенсивности пиков поглощения, соответствующих содержанию SiH [I (2000)] (1, 2) и SiH₂ [I (2100)] (1', 2') комплексов в «толстых» (1, 1') и «тонких» (2, 2') пленках *a*-Si:H, от парциального давления водорода (P_h) в камере установки.

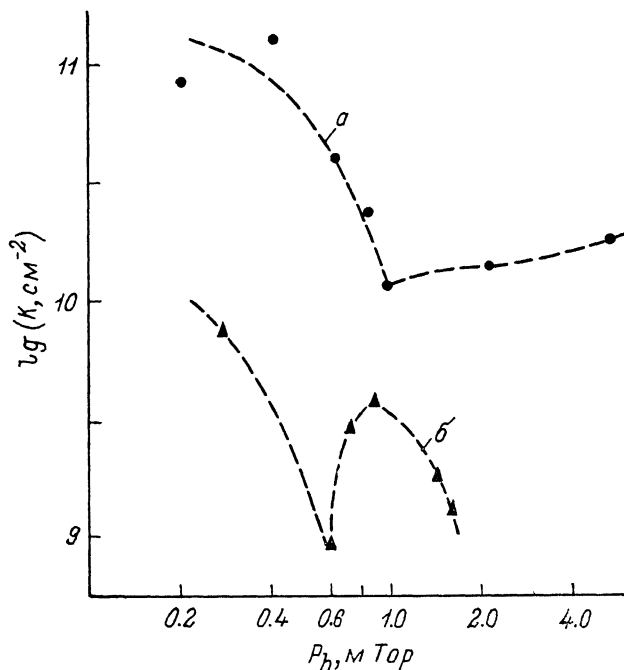
Штриховые вертикальные линии разделяют области полной и неполной конденсации различных SiH_n-комплексов ($n=1, 2$).

Следуя [3], можно предположить, что причиной резкого увеличения концентрации SiH_n-комплексов ($n=1, 2$) является изменение механизма их конденсации на поверхности растущей пленки от неполной ($\tau_c^n > \tau_a^n$) при низких значениях P_h к полной ($\tau_c^n < \tau_a^n$) по мере роста P_h (где τ_c^n — среднее время жизни SiH_n-комплекса до его захвата растущей пленкой, τ_a^n — среднее время жизни комплекса до его реиспарения). Предположение, что изменение механизма конденсации комплексов является основной причиной резкого изменения их концентрации в пленках обеих серий при соответствующих значениях P_h , подтверждается результатами электронно-микроскопических исследований поверхности пленок. С помощью сканирующего микроскопа IMS-25S при увеличении от 10000^x до 40000^x получены зависимости поверхностной концентрации столбов (K) от парциального давления водорода (рис. 2). Излом этих зависимостей наблюдается при значениях P_h , соответствующих максимумам отношения (σ_ϕ/σ_r) в толстых и тонких пленках.

В целом, полученные данные свидетельствуют о сходном поведении параметра (σ_ϕ/σ_r) для пленок обеих серий в области изменения механизмов конденсации различных SiH_n-комплексов ($n=1, 2$). Количественные значения P_h и электропроводности могут при этом значительно отличаться.

Проведенный в [3] анализ транспортных свойств пленок a -Si:H позволил получить предварительные данные, свидетельствующие о взаимосвязи между смещением уровня Ферми и изменением механизма конденсации SiH_2 -комплексов, вызванным варьированием различных технологических параметров процесса приготовления пленок. Наиболее простым способом прямой проверки этих результатов представляется экспериментальное исследование плотности состояний в щели подвижности исследуемого материала.

Спектры $N(E)$ в непосредственной окрестности уровня Ферми рассчитывались из экспериментальных вольт-амперных характеристик по методике ден-Боера [4]. Для снижения погрешности расчета $N(E)$ напряженность электрического поля в пленках не увеличивалась выше $6 \cdot 10^4$ В/см [4]. Вольт-амперные



с. 2. Зависимость логарифма средней плотности столбов K на поверхности a -Si:H от парциального давления водорода для пленок серий a и $б$.

характеристики измерялись при различающихся значениях Q ($30 \leq Q \leq 90$) напряжения на образце и температуре 300 К. Исходное положение E_f относительно дна зоны проводимости определялось по величине энергии активации высокотемпературного участка зависимости темновой проводимости в координатах Аррениуса. В пошаговом варианте методики расчета $N(E)$ усредненная плотность состояний между положениями $E_{f,i}$ и $E_{f,i+1}$ уровня Ферми определяется соотношением [4]

$$N(E) = \frac{2\epsilon\epsilon_0\Delta V}{ed^2\Delta E_f}, \quad (1)$$

где I_i , V_i — точки экспериментальной вольт-амперной характеристики, ($I \leq i \leq Q$), $\Delta V = V_i - V_{i+1}$, ϵ — диэлектрическая проницаемость материала, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, d — толщина пленок, $\Delta E_f = E_{f,i} - E_{f,i+1} = kT \ln(I_{i+1}V_i / I_i V_{i+1})$.

Результаты расчета спектров $N(E)$ по методике ТОПЗ приведены на рис. 3 и 4. Следует оговорить, что приведенные на рисунках результаты носят скорее качественный, чем количественный, характер. Основными причинами этого являются.

1) Неоднозначность (по нашим оценкам на уровне 0.05 эВ) в определении положения E_f относительно дна зоны проводимости из-за влияния на величину

энергии активации темновой проводимости статистического сдвига уровня Ферми [1].

2) Низкая устойчивость получаемых с помощью соотношения (1) расчетных значений $N(E)$ к малым (в пределах экспериментальной погрешности) изменениям входных данных, что является общей проблемой для большинства современных методов экспериментального исследования $N(E)$ [5].

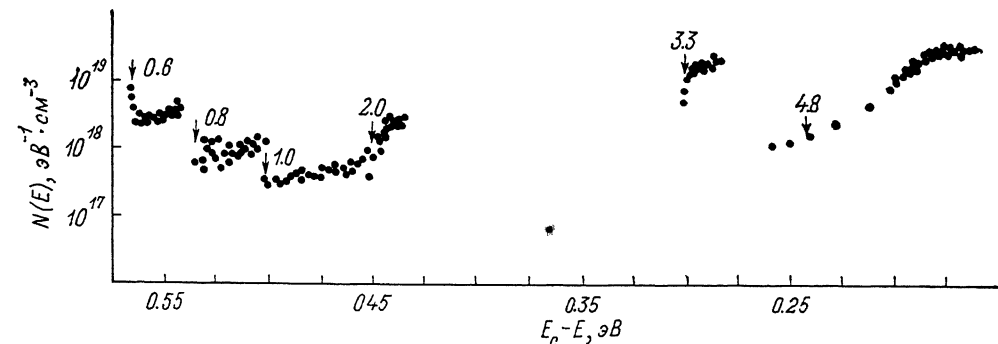


Рис. 3. Рассчитанные по методике ден-Боера [4] спектры плотности состояний в окрестности уровня Ферми для тонких пленок α -Si : H.

Положение уровней Ферми указано стрелками. Цифры рядом с ними соответствуют значениям P_h (в мТор), при которых получены данные образцы.

В пленках серий *a* и *b* по мере увеличения P_h от минимальных для данной серии значений наблюдается движение уровня Ферми от участка спектра $N(E)$ с отрицательной производной $d[N(E)]/dE$ к участкам $N(E)$ с положительной величиной $d[N(E)]/dE$; промежуточным значениям P_h соответствуют спектры плотности состояний с относительно низкими (близкими к нулю) значениями производной. Такое поведение $N(E)$ можно интерпретировать как движение E_f через глобальный минимум плотности состояний, что согласуется с представлениями, описанными в [3]. Обращает на себя внимание факт, что близкие к нулю

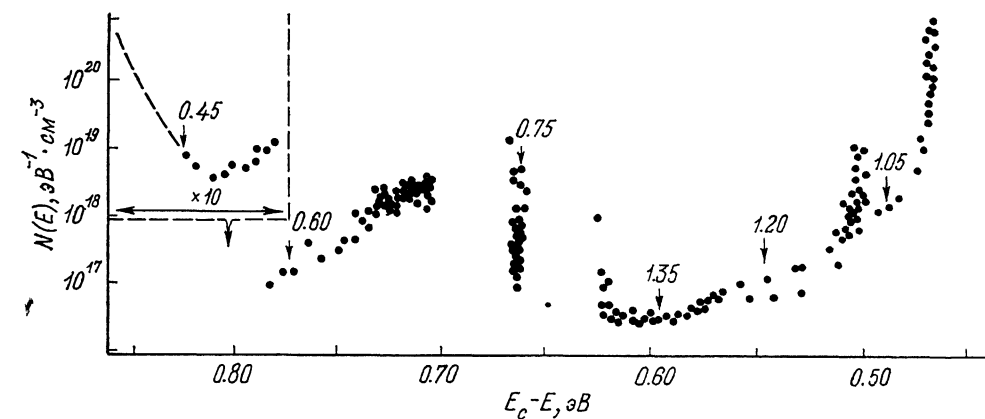


Рис. 4. Рассчитанные по методике ден-Боера [4] спектры плотности состояний в окрестности уровня Ферми для толстых пленок α -Si : H.

Положение уровней Ферми указано стрелками. Цифры рядом с ними соответствуют значениям P_h (в мТор), при которых получены данные образцы. График в левом верхнем углу изображен с увеличением горизонтального масштаба в 10 раз по сравнению с масштабом, принятым в других частях рисунка.

значения производной $d[N(E)]/dE$ наблюдаются при значениях P_h , соответствующих изменению механизма конденсации SiH_n -комплексов. Причем в области неполной конденсации данного комплекса E_f находится слева от минимума, на участке с отрицательной производной, а в области полной конденсации — справа; меняется на противоположный и знак производной $d[N(E)]/dE$.

Процесс модификации $N(E_f)$ при дальнейшем увеличении варьируемого

технологического параметра от точки изменения механизма конденсации SiH удается проследить в образцах серии б. В течение этого процесса уровень Ферми остается на участке с небольшими значениями производной $d[N(E)]/dE$ (рис. 4), однако существенно изменяются характеристики спектров $N(E)$ в окрестности E_f . Прежде всего это касается положения уровня Ферми (начинается его движение теперь уже к валентной зоне); кроме того, в результате увеличения P_h уровень Ферми вновь оказывается слева от глобального минимума $N(E)$. Таким образом, при рассматриваемых условиях изменение механизма конденсации следующего SiH_n (в данном случае $n=2$) комплекса будет также сопровождаться смещением E_f в сторону дна зоны проводимости через глобаль-

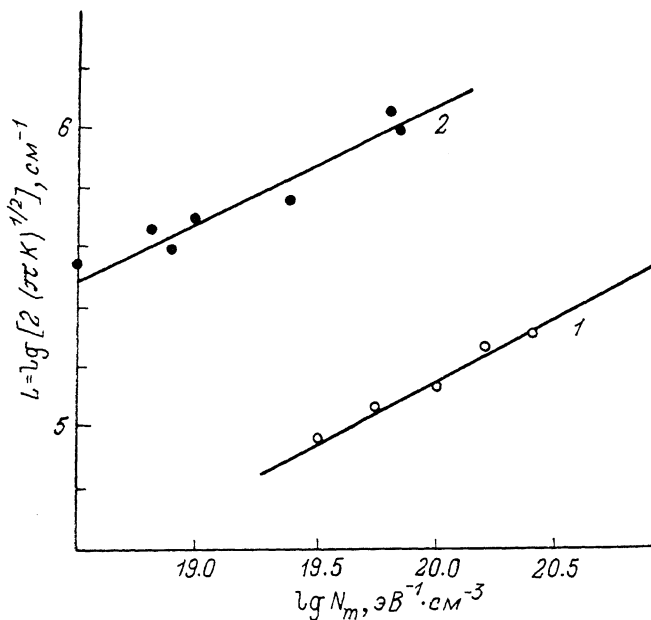


Рис. 5. Зависимость средней длины периметра столбов L , занимающих площадь 1 см^2 , от амплитуды пика плотности состояний в тех же образцах $a\text{-Si}:\text{H}$ для толстых (1) и тонких (2) пленок.

ный минимум плотности состояний. При этом параметры самого спектра $N(E)$ (в том числе и в области глобального минимума) изменятся существенно. В частности, исходя из данных на рис. 4 можно ожидать уменьшение более чем на порядок величины плотности состояний на уровне Ферми.

Таким образом, показано, что изменение механизма конденсации SiH_n -комплексов ($n=1, 2$) приводит к ярко выраженному эффекту псевдолегирования, когда варьируется не только величина энергии активации проводимости, но и знак термоэда [3], определяемый величиной $d[N(E)]/dE$.

Для поиска причин движения E_f при изменении технологических факторов процесса получения $a\text{-Si}:\text{H}$ авторами [1] проведено исследование плотности состояний в глубине щели подвижности материала методом спектроскопии ультрамягкого рентгеновского излучения. Более информативными являются спектры $N(E)$, получаемые методом постоянного фототока, использованного нами в настоящей работе. Расчет плотности состояний выполнялся с помощью специального алгоритма [5] решения некорректной задачи, основанного на методе регуляризации Тихонова [6]. Общий характер спектров плотности состояний не имеет отличий от результатов, опубликованных в [5], поэтому здесь они не приводятся. Большой интерес, на наш взгляд, представляют результаты анализа взаимосвязи амплитуды пика $N(E)$ в глубине щели подвижности ($E-E_c=1.2-1.4 \text{ эВ}$) с суммарной длиной периметра столбов L , занимающих единичную площадь на поверхности пленок (рис. 5). Как показано в [5], величина L связана со средней плотностью столбов K соотношением $L=2(\pi K)^{0.5}$ и, следовательно, может быть определена из данных, представленных на рис. 2.

Приведенные на рис. 5 результаты свидетельствуют о том, что, несмотря на немонокотный (и различный) характер зависимости $K(P_h)$ для толстых и тонких пленок, амплитуда пика $N(E)$ в обоих случаях прямо пропорциональна величине L и меняется вместе с ней весьма существенно по мере изменения величины P_h для пленок обеих серий. Этот вывод находится в противоречии с данными авторов [1], не обнаруживших изменений амплитуды пика плотности состояний в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$, полученных при различных значениях T_n методом разложения моносилана. Кроме того, если для силанового $a\text{-Si} : \text{H}$ сдвиг E_f в сторону E_c удастся объяснить «расплыванием» максимума $N(E)$ (т. е. увеличением плотности состояний), то для исследованных нами пленок в области неполной конденсации амплитуда пика существенно уменьшается с увеличением P_h (рис. 2, 5). Таким образом, данная в [1] схема интерпретации взаимосвязи между положением E_f и условиями приготовления пленок не является универсальной.

С нашей точки зрения, представляется естественным при анализе воздействия технологических факторов на параметры получаемого материала принимать во внимание изменение плотности всех заполненных валентными электронами состояний как в щели подвижности, так и в валентной зоне. Следует ожидать, что рост содержания водорода за счет увеличения концентрации в пленке SiH_n -комплексов приведет к двум эффектам:

— увеличению концентрации валентных электронов [7] (в негидрированном кремнии на каждый атом Si приходится 4 валентных электрона, а в SiH_n -комплексе — $4+n$ электрона);

— изменению спектра плотности занятых валентными электронами состояний.

В области неполной конденсации содержание в пленке интересующих нас комплексов составляет всего несколько процентов от общего числа комплексов, формирующих пленку. Поэтому первый из указанных эффектов является доминирующим, и с увеличением P_h происходит «вытеснение» E_f в сторону E_c за счет дополнительных валентных электронов, входящих в пленку вместе с дополнительными атомами водорода. Возможна количественная оценка этого эффекта на основе модели свободного газа валентных электронов [8]. В тонких пленках при изменении P_h от 0.6 до 2.0 мТор концентрация SiH_2 -комплексов увеличивается приблизительно с 9 до 13 ат%, что должно приводить к сдвигу E_f в сторону дна зоны проводимости на величину ~ 0.15 эВ. В толстых пленках при изменении P_h от 0.60 до 0.75 мТор концентрация SiH -комплексов возрастает примерно на 3 ат%; расчетная величина сдвига E_f в сторону E_c составляет ~ 0.10 эВ. Согласие расчетных значений смещения уровня Ферми с данными, приведенными на рис. 4 и 5, следует признать удовлетворительным.

В области полной конденсации преобладающим, по-видимому, становится изменение формы спектра заполненных состояний, так что энергетический интервал, занимаемый валентной зоной, увеличивается быстрее, чем растет количество валентных электронов. В итоге E_f будет смещаться к валентной зоне.

Прямая экспериментальная проверка представленной нами схемы может быть выполнена методами оптической спектроскопии и (или) спектроскопии мягкого рентгеновского излучения в диапазоне энергий, соответствующем состояниям, заполненным валентными электронами.

Список литературы

- [1] Голикова О. А., Домашевская Э. П., Казанин М. М., Кудоярова В. X., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Терехов В. А., Тростянский С. Н. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 3. С. 450—455.
- [2] Голикова О. А., Казанин М. М., Кудоярова В. X., Мездрогина М. М., Сорокина К. Л., Бабаходжаев У. С. // ФТП. Т. 23. В. 10. С. 1737—1740.
- [3] Ligachov V. A. // Schriften zum 35. Int. Wissenschaftl. Koll. Ilmenau, 1990. Н. 4. S. 56—59.
- [4] den Boer W. // J. de Physique. Coll. 4. 1981. V. 42. (Suppl. 10). P. C. 4.451—C4.454.
- [5] Лигачев В. А., Филиков В. А. // ФТП. 1991. Т. 25. В. 1. С. 133—137.
- [6] Тихонов А. Н., Арсенин В. Я. Методы решения некорректных задач. М., 1986. 288 с.
- [7] Лей Л. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Ч. II / Под ред. Дж. Джоунулола и Дж. Люковски. М., 1988. 448 с.
- [8] Phillips J. C. Bonds and Bands in Semiconductors. N. Y., 1973. 289 с.