

ВЛИЯНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СДВИГА УРОВНЯ ФЕРМИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ α -Si : H : НОРМАЛЬНОЕ И АНОМАЛЬНОЕ ПРАВИЛО МЕЙЕРА—НЕЛДЕЛА

Сорокина К. Л.

Приводятся экспериментальные данные по температурным зависимостям электропроводности α -Si : H n - и p -типа, проверено выполнение правила Мейера—Нелдела для образцов обоих типов. Обнаружено, что для образцов p -типа при энергии активации ΔE в интервале $0.23 + 0.40$ эВ выполняется соотношение типа $\sigma_0 \sim \exp(-G\Delta E)$ (σ_0 — предэкспоненциальный множитель активированной σ) с $G \approx 19$ эВ⁻¹, которое названо аномальным правилом Мейера—Нелдела. Проведен теоретический расчет статистического сдвига уровня Ферми для разных параметров модели плотности состояний; показано, что как нормальное, так и аномальное правило Мейера—Нелдела адекватно объясняется с помощью статистического сдвига ϵ_F .

Известное правило Мейера—Нелдела (ПМН) связывает эмпирические характеристики активационной температурной зависимости электропроводности — энергию активации ΔE и предэкспоненциальный множитель σ_0 : $\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(G\Delta E)$.

Оно выполняется в аморфном гидрированном кремнии α -Si : H для области температур $300 + 400$ К, где проводимость осуществляется по делокализованным состояниям, в пленках, полученных различными методами: ВЧ разложением силана [1], ВЧ катодным распылением [2], магнетронным распылением [3], химическим осаждением из газовой фазы [3]. Необходимое изменение величины ΔE достигается либо при исследовании набора образцов [1-3] (например, легированных), либо при воздействии на состояние одного образца за счет инжекции носителей [4], эффекта поля [5], эффекта Стеблера—Вронского [6]. Имеющиеся в литературе данные относятся к образцам n -типа и содержат существенно различные значения параметров G (от 6 до 36 эВ⁻¹) и σ_{00} (от 10^{-5} до 10^2 Ом⁻¹·см⁻¹) [3]. На рис. 1 представлены результаты, полученные для пленок α -Si : H, напыленных методом ВЧ разложения силана (собственных и легированных фосфором — с $\Delta E \leq 0.5$ эВ); по величинам G они близки к приведенным в [4].

Интерпретация данной закономерности прошла через стадию дискуссий о поверхностном или объемном ее происхождении, о возможном вкладе других механизмов проводимости. В настоящее время она сводится к анализу температурных зависимостей характеристических энергий в выражении для объемной проводимости по делокализованным состояниям зоны проводимости (ЗП)

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \sigma_{0T} \exp\left(-\frac{\epsilon_c(T) - \epsilon_F(T)}{kT}\right) = \\ &= \sigma_{0T} \exp\left(\frac{\gamma_c + \gamma_F}{k}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_{c0} - \epsilon_F(0)}{kT}\right) \end{aligned} \quad (1)$$

с использованием линейной аппроксимации температурного смещения края подвижности ЗП $\epsilon_c(T) = \epsilon_{c0} - \gamma_c T$ и уровня Ферми $\epsilon_F(T) = \epsilon_F(0) + \gamma_F T$. Тогда ПМН является проявлением линейной зависимости температурных ко-

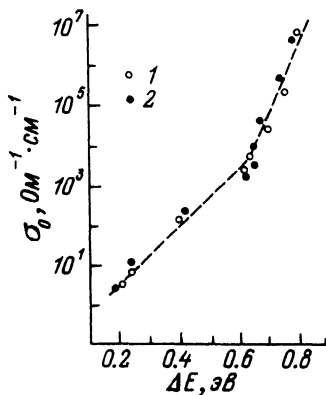


Рис. 1. Зависимости предэкспоненциального множителя от энергии активации электропроводности для $a\text{-Si} : \text{H}$ n -типа.

1 — эксперимент, 2 — расчет по (3)–(5). Значения Γ : 15 эВ^{-1} в области $\Delta E \leq 0.6 \text{ эВ}$ и 36 эВ^{-1} в области $\Delta E \geq 0.6 \text{ эВ}$.

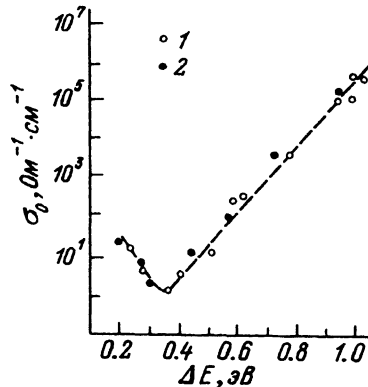


Рис. 2. Зависимости предэкспоненциального множителя от энергии активации электропроводности для $a\text{-Si} : \text{H}$ p -типа.

1 — эксперимент, 2 — расчет по (3)–(5). Значения Γ : 19 эВ^{-1} (аномальное ПМН) в области $\Delta E \leq 0.4 \text{ эВ}$ и 18 эВ^{-1} в области $\Delta E \geq 0.4 \text{ эВ}$.

эффицентов γ_c, γ_F от относительного расположения характеристических энергий при $T = 0 \text{ К}$. Наблюдающиеся метастабильные эффекты при измерении электропроводности $a\text{-Si} : \text{H}$ в различных термических режимах (ступенчатый отжиг, нагрев и охлаждение с разными скоростями) не заставляют отказаться от этой концепции [7]. При этом в случае изменения состояния одного образца выполнение ПМН принято считать следствием статистического сдвига уровня Ферми $\epsilon_F(T)$, а в случае набора образцов предлагается также и объяснение ПМН за счет сужения щели подвижности (ЩП) с ростом температуры [5]. В последнем случае из модели следует одинаковое поведение $\sigma_0(\Delta E)$ для образцов n - и p -типа. Для дырочной проводимости по делокализованным состояниям валентной зоны (ВЗ) имеем

$$\sigma = \sigma'_{0T} \exp\left(-\frac{\epsilon_F(T) - \epsilon_v(T)}{kT}\right) = \sigma'_{0T} \exp\left(\frac{\gamma_v - \gamma_F}{k}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_F(0) - \epsilon_{v0}}{kT}\right) \quad (2)$$

при аппроксимации движения края подвижности ВЗ $\epsilon_v(T) = \epsilon_{v0} + \gamma_v T$. Знаки γ_c и γ_v при такой записи одинаковы (происходит встречное движение ϵ_c и ϵ_v). Однако сравнения данных для образцов с различным типом проводимости пока не проводилось.

На рис. 2 представлена оригинальная экспериментальная зависимость σ_0 от ΔE для пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, полученных ВЧ разложением силана и легированных бором. Видно, что при достаточно сильном легировании [в области $\Delta E = (0.23 \div 0.40) \text{ эВ}$] для образцов p -типа наблюдается обратное соотношение между σ_0 и ΔE : σ_0 падает при росте ΔE в пределах $0.23 \div 0.40 \text{ эВ}$. В этом случае можно говорить о выполнении аномального ПМН $\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(-G\Delta E)$, где параметр G составляет $\sim 19 \text{ эВ}^{-1}$. Обнаруженная зависимость заставляет отказаться от интерпретации ПМН как следствия перемещения края подвижности с изменением температуры. Напротив, статистический сдвиг ϵ_F критическим образом зависит от плотности локализованных состояний $g(\epsilon)$ и, как следует из дальнейшего анализа, может привести к качественному различию в поведении $\sigma_0(\Delta E)$ для ϵ_F из разных областей ЩП.

Статистический сдвиг $\epsilon_F(T)$ вызван перераспределением электронов по состояниям, плотность которых по шкале энергий непостоянна, при росте темпе-

ратуры в соответствии с функцией распределения $f(\epsilon, \epsilon_F, T)$. Очевидно, что в случае монотонного изменения $g(\epsilon)$ сдвиг ϵ_F будет происходить в сторону меньшей плотности состояний. Для количественного определения $\epsilon_F(T)$ следует обратиться к уравнению электрической нейтральности, где величина статистического сдвига содержится в неявном виде

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(\epsilon, \epsilon_F, T) g(\epsilon) d\epsilon = \text{const.}$$

Продифференцировав это выражение по температуре в случае не зависящей от T плотности состояний, легко получить для функции $\epsilon_F(T)$ следующее интегрально-дифференциальное уравнение:

$$\frac{1}{k} \frac{d\epsilon_F}{dT} = \frac{\int \beta^2 \frac{\partial f}{\partial \beta} g(\epsilon) d\epsilon}{\int \frac{\partial f}{\partial \epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon}, \quad (3)$$

где $\beta = 1/kT$, которое можно решить приближенно пошаговым методом с помощью итеративной процедуры $\epsilon_{F_i} = \epsilon_{F_{i-1}} + \frac{d\epsilon_F}{dT} \delta T$.

Расчет зависимостей $\epsilon_F(T)$ проводился численными методами в интервале температур (0 ÷ 500) К для модели плотности состояний в виде аналитической функции

$$g(\epsilon) = N_c \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\Delta_c}\right) + N_v \exp\left(\frac{\epsilon_v - \epsilon}{\Delta_v}\right) + N_D \left(-\frac{(\epsilon - \epsilon_D)^2}{\Delta_D}\right), \quad (4)$$

где первое слагаемое представляет собой хвост ЗП, второе — хвост ВЗ, а гауссова функция моделирует распределение дефектных состояний в центре ЩП. Значения параметров модели варьировались в разумных пределах, подсказанных имеющимися экспериментальными сведениями о $g(\epsilon)$: $\Delta_c = (0.02 \div 0.04)$ эВ, $\Delta_v = (0.025 \div 0.065)$ эВ, $\Delta_D = (0.09 \div 0.14)$ эВ; положение пика дефектных состояний $\epsilon_c - \epsilon_D = (0.8 \div 0.9)$ эВ, а $\epsilon_c - \epsilon_v = 1.8$ эВ. В зависимости от выбора функции распределения можно учитывать или не учитывать корреляционную энергию электронов. Плотность состояний в ВЗ и ЗП считалась постоянной $N_c = N_v = 10^{21}$ эВ⁻¹ · см⁻³, а распределение носителей по энергиям в зонах — максвелловским. Значения σ_0 и ΔE определялись графически по расчетным кривым:

$$\sigma(T) = \sigma_{0T} \exp\left(\frac{\gamma_c}{k}\right) \exp\left(\frac{\epsilon_F(T) - \epsilon_{c0}}{kT}\right) + \sigma'_{0T} \exp\left(\frac{\gamma_v}{k}\right) \exp\left(\frac{\epsilon_{v0} - \epsilon_F(T)}{kT}\right) \quad (5)$$

при $\exp(\gamma_c/k) = \exp(\gamma_v/k) = 10$ [8]. Величина микроскопического множителя σ_{0T} еще остается предметом теоретических изысканий [9], здесь использовалось значение $\sigma_{0T} = \sigma'_{0T} = 20$ Ом⁻¹ · см⁻¹ как среднее из интервала, определенного экспериментально в [10].

Статистический сдвиг $\epsilon_F(T)$ оказывается очень чувствительным к параметрам плотности состояний и в свою очередь оказывает сильное влияние на зависимость $\sigma_0(\Delta E)$. Так, результаты расчета для простой модели $g(\epsilon)$ в виде одной экспоненты, спадающей с параметром Δ , по направлению к ЗП

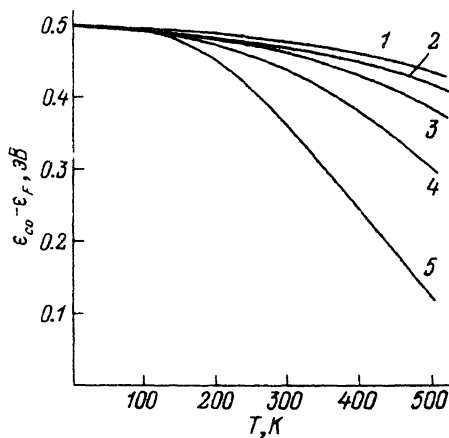


Рис. 3. Статистический сдвиг уровня Ферми, рассчитанный для модели $g(\epsilon) \sim \exp\left(\frac{\epsilon - \epsilon_c}{\Delta_v}\right)$ при различных значениях Δ_v .

Δ_v , эВ: 1 — 0.06, 2 — 0.05, 3 — 0.04, 4 — 0.03, 5 — 0.02.

$\left[g(\epsilon) \sim \exp\left(\frac{\epsilon_c - \epsilon}{\Delta_v}\right) \right]$, для разных значений Δ при фиксированном начальном положении $\epsilon_{c0} - \epsilon_F(0) = 0.5$ эВ приведены на рис. 3 и в табл. 1.

Для такой же упрощенной $g(\epsilon)$, но изображающей хвост ЗП при $\epsilon_{c0} - \epsilon_F(0) = 0.3$ эВ, получаются значения, представленные в табл. 2.

Наблюдающиеся различия в величинах ΔE и σ_0 вызваны разными значениями статистического сдвига ϵ_F : в области температур эксперимента приходится использовать различные линейные аппроксимации, в области же низких температур зависимости $\epsilon_F(T)$ существенно нелинейны. Этот простой пример показывает, как сильно при значительном статистическом сдвиге могут расходиться истинное значение $\epsilon_F(0)$ и значение, определяемое по графику $\lg \sigma = f(1/T)$ как $\epsilon_{c0} - \epsilon_F(0) = \Delta E$.

При фиксированном параметре экспоненты (Δ_v или Δ_c) скорость перемещения ϵ_F по экспоненциальной ветви $g(\epsilon)$ зависит от начального положения $\epsilon_F(0)$. Так, для хвоста ВЗ при $\Delta_v = 0.03$ эВ имеем $\Delta E = 0.15$ эВ, $\lg \sigma_0 = 0.53$ при $\epsilon_F(0) - \epsilon_{v0} = 0.2$ эВ; $\Delta E = 0.38$ эВ, $\lg \sigma_0 = -0.71$ при $\epsilon_F(0) - \epsilon_{v0} = 0.5$ эВ.

Во втором случае статистический сдвиг больше, так как большая доля возрастающей к ВЗ части $g(\epsilon)$ вносит свой вклад, а $\lg \sigma_0$ — меньше [γ_F здесь входит в выражение для $\lg \sigma_0$ со знаком минус — см. (2)].

В случае полной модели $g(\epsilon)$, описываемой (4), решающую роль играют экстремумы функции $g(\epsilon)$: от положения ϵ_F по отношению к ним зависит направление движения ϵ_F . Это показано на рис. 4, б для изображенной на рис. 4, а модели $g(\epsilon)$ и положений $\epsilon_F(0)$, указанных вертикальными линиями.

Таблица 1

Δ , эВ	ΔE , эВ	$\lg \sigma_0$
0.06	0.52	2.89
0.05	0.53	3.21
0.04	0.55	3.70
0.03	0.60	4.72
0.02	0.71	7.77

Таблица 2

Δ , эВ	ΔE , эВ	$\lg \sigma_0$
0.06	0.28	1.60
0.05	0.27	1.38
0.04	0.26	1.02
0.03	0.23	0.18
0.02	0.15	-2.32

Таблица 3

U , эВ	ΔE , эВ	$\lg \sigma_0$
0	0.704	2.49
0.2	0.702	2.28
0.4	0.701	2.10
-0.2	0.703	2.42
-0.4	0.704	2.48

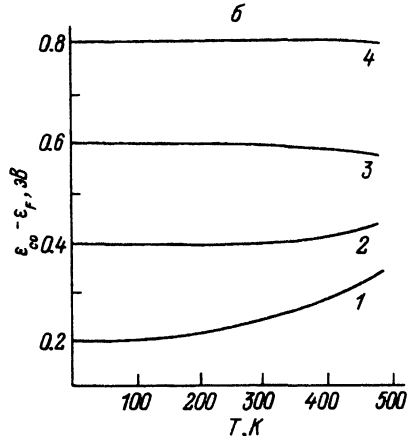
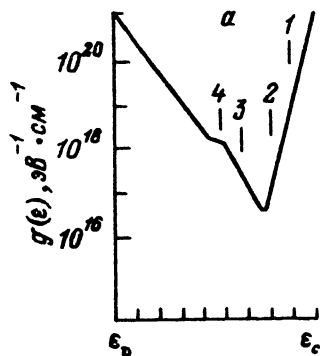


Рис. 4.

a — модель плотности состояний; начальные положения уровня Ферми $\epsilon_F(0)$ показаны вертикальными линиями. *б* — расчет статистического сдвига уровня Ферми для различных $\epsilon_F(0)$; 1—4 соответствуют указанным (*a*) положениям $\epsilon_F(0)$.

Для начального положения уровня Ферми в области плато $g(\epsilon)$ (рис. 4, *a*, положение 4) статистический сдвиг незначителен. Если же статистический сдвиг оказывается заметным (положения 1—3), то в пределах всего интервала температур он является нелинейным. Вблизи минимума $g(\epsilon)$ поведение $\epsilon_F(T)$ становится особенно сложным; в зависимости от соотношения параметров $g(\epsilon)$ статистический сдвиг может изменить свой знак (рис. 5). Из-за различных линейных аппроксимаций функции $\epsilon_F(T)$ в соответствующих температурных интервалах (аппроксимации показаны на рис. 5 штриховой линией) на зависимостях $\sigma(T)$ будут появляться перегибы. Важно отметить, что за счет выбора того или иного положения минимума $g(\epsilon)$ удастся смоделировать с хорошим количественным совпадением все экспериментально наблюдаемые типы кривых $\sigma(T)$ (с изменением ΔE как в сторону уменьшения, так и увеличения) для вполне реальных значений параметров $g(\epsilon)$. Два примера такого моделирования показаны на рис. 6. В этом расчете можно также учесть эффекты, связанные с корреляционной энергией электронов U ; для этого необходимо использовать функцию распределения электронов из [11], и тогда в зависимости от величины U происходит перемещение по шкале энергий важных для баланса нейтральности интервалов интегрирования (рис. 7, *a*). Из рис. 7, *б* видно, что в этом случае возможно даже изменение направления сдвига ϵ_F . Значения ΔE и σ_0 , полученные из этого расчета, приведены в табл. 3. Подробно влияние U на зависимость $\sigma_0(\Delta E)$ исследовалось в [12].

Возвращаясь к нормальному и аномальному ПМН, можно констатировать, что приведенные на рис. 1 и 2 экспериментальные данные адекватно объясняются за счет статистического сдвига ϵ_F . Важно подчеркнуть, что для достижения согласия расчета с экспериментом необходимо вводить изменение параметров $g(\epsilon)$ от образца к образцу, что, впрочем, вполне естественно, так как плотность состояний изменяется при легировании. Так, при расчетах для образцов *p*-типа в области $\Delta E = 0.2 + 0.6$ эВ учитывалось расширение хвоста ВЗ по мере роста уровня легирования, известное из экспериментов по поглощению в области, где действует правило Урбаха. Разное поведение при движении ϵ_F вблизи краев ВЗ и ЗП связано с различием в количественных характеристиках плотности состояний вблизи зон: большей протяженностью хвоста ВЗ и более близким положением минимума $g(\epsilon)$ к ЗП, чем аналогичного минимума к ВЗ.

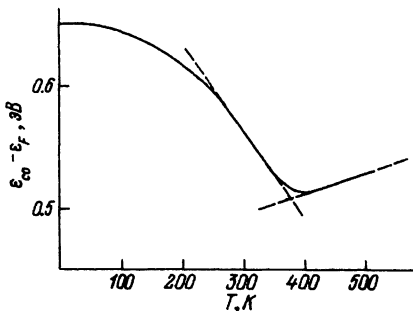


Рис. 5. Статистический сдвиг уровня Ферми вблизи минимума $g(\epsilon)$: $(\epsilon_c - \epsilon_{\min}) \approx 0.5$ эВ.

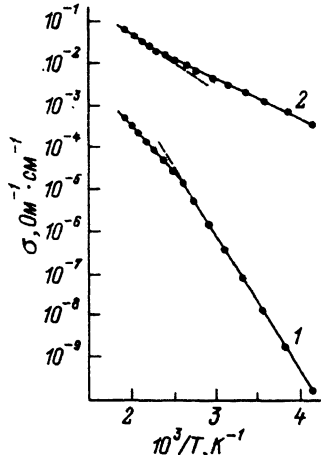


Рис. 6. Расчетные температурные зависимости электропроводности для двух моделей плотности состояний с разным положением минимума вблизи зоны проводимости.

$(\epsilon_c - \epsilon_{\min})$, эВ: 1 — 0.45, 2 — 0.30. Значения ΔE и $\lg \sigma_0$ составляют соответственно: 1 — 0.66 эВ и 4.06, 2 — 0.19 эВ и 0.53.

В первом случае успевает проявиться эффект увеличения статистического сдвига при удалении начального положения $\epsilon_F(0)$ от ϵ_v (σ_0 при этом, как отмечалось выше, падает). Для образцов n -типа этого не происходит, так как быстрее сказывается наличие минимума $g(\epsilon)$, ограничивающее статистический сдвиг ϵ_F (рис. 4, б, кривые 1 и 2).

Таким образом, особенности поведения электропроводности α -Si:H можно интерпретировать в рамках концепции статистического сдвига уровня Ферми. В

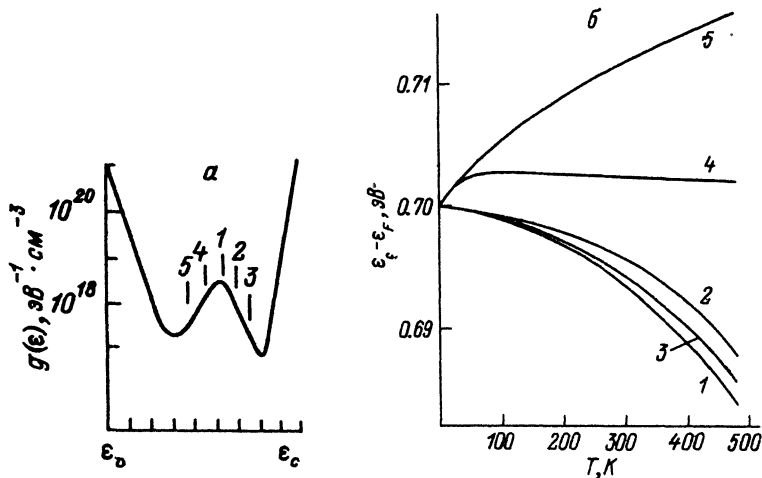


Рис. 7.

a — модель плотности состояний: вертикальными линиями показаны центры областей интегрирования для разных значений корреляционной энергии U . U , эВ: 1 — 0, 2 — 0.2, 3 — 0.4, 4 — —0.2, 5 — —0.4. [1 соответствует положению $\epsilon_F(0)$]. $б$ — расчет статистического сдвига уровня Ферми при различных значениях U ; 1—5 соответствуют указанным (a) значениям U .

свете обнаруженных обратимых изменений ΔE и σ_0 в зависимости от термической предыстории [7] приведенные расчетные результаты, полученные для $g(\epsilon) = \text{const}$, следует рассматривать как первое приближение. Для учета метастабильных эффектов, возникающих при термической обработке пленок, надо считать плотность состояний изменяющейся с температурой, что скажется на зависимости $\epsilon_F(T)$. Подобного рода попытка была предпринята в [13], где рассматривалось изменение числа дефектов и протяженности хвостов зон при температуре выше некоторой равновесной. Однако ПМН моделировалось там в самом общем виде для одного постоянного значения G во всем интервале ΔE без учета открывшихся лишь теперь особенностей в характере электропроводности; уравнение нейтральности рассматривалось для доминирующих в статистике групп состояний. В рамках метода расчета, развиваемого здесь, учет метастабильных эффектов возможен при соответствующей модификации уравнения (3).

Автор выражает признательность М. М. Мездрогойной за предоставление образцов $a\text{-Si:H}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Spear W. E., Allan D., Le Comber P. G., Ghaith A. // *Phil. Mag.* B. 1980. V. 41. N 4. P. 419—438.
- [2] Anderson P. A., Paul W. // *Phil. Mag.* B. 1982. V. 45. N 1. P. 1—23.
- [3] Drüesedau T., Bindemann R. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1986. V. 136. N 1. P. K61—K64.
- [4] Kočka J., Shauer F. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1987. V. 90. N 1-3. P. 179—182.
- [5] Djamdj P., Le Comber P. G. // *Phil. Mag.* B. 1987. V. 56. N 1. P. 31—50.
- [6] Wagner B., Irsigler P., Dunstan D. J. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1983. V. 59-60. Pt. 1. P. 413—416.
- [7] Kirbs V., Drüesedau T., Fiedler H. // *J. Phys. Cond. Matter.* 1990. V. 2. N 36. P. 7473—7478.
- [8] Beyer W., Overhof H. *Hydrogenated amorphous silicon*. Part C. *Electronic and Transport Properties* / Ed. by J. I. Pankove. N. Y., 1984. P. 258—307.
- [9] Mott N. F. // *Phil. Mag.* B. 1988. V. 58. N 4. P. 369—384.
- [10] Meaudre P., Jensen P., Meaudre M., Godet C. // *J. Non-Cryst. Sol.* 1989. V. 114. Pt 1. P. 360—362.
- [11] Электронная теория неупорядоченных полупроводников / Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича, И. П. Звягина, Р. Кайпера, А. Г. Миронова, Р. Эндерлайна, Б. М. Эссера. М., 1981. 383 с.
- [12] Sorokina K. L. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1990. V. 157. N 1. P. K43—K46.
- [13] Wang X., Bar-Yam Y., Adler D., Joannopoulos J. D. // *Phys. Rev.* B. 1988. V. 38. N 2. P. 1601—1604.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Получена 6.08.1991
Принята к печати 13.03.1992