

О ПРИРОДЕ ЭФФЕКТА ПСЕВДОЛЕГИРОВАНИЯ В $a\text{-Si:H}$

В. А. Лигачев, В. А. Филиков

Московский энергетический институт, 105835, Москва, Россия
(Получена 4.01.1992. Принята к печати 11.02.1992)

С использованием введенных ранее представлений о режимах конденсации различных SiH_q -комплексов ($q = 0, 1, 2, 3$) рассматривается новый вариант одной из гипотез о природе эффекта псевдолегирования. Приведены полученные различными методами результаты экспериментальных исследований характеристик спектра плотности состояний в диапазоне от уровня Ферми до (приблизительно) середины валентной зоны. С помощью соотношений «диэлектрической теории» полупроводника определено (вызванное варьированием условий приготовления) изменение среднего значения первого координационного числа атомов кремния в пленках $a\text{-Si:H}$, полученных ВЧ распылением. На основе модели свободного газа валентных электронов оценено ожидаемое смещение положения уровня Ферми при псевдолегировании. Показано, что экспериментальные данные удовлетворительно согласуются с рассматриваемым вариантом гипотезы.

Одной из актуальных проблем физики гидрированного аморфного кремния ($a\text{-Si:H}$) является природа эффекта псевдолегирования [1]. Эффект проявляется при варьировании различными способами условий осаждения пленок $a\text{-Si:H}$ и сводится к изменению положения уровня Ферми (E_F) по отношению к дну зоны проводимости (E_C). Исследователями предложено несколько (подчас взаимоисключающих) гипотез о природе эффекта псевдолегирования [1-5], однако к настоящему времени ни одна из них не получила достаточного экспериментального подтверждения.

Наиболее близкими по физическому содержанию являются гипотезы, описанные в работах [1] и [6]. Общим для них является предположение, что смещение E_F при изменении условий осаждения пленок вызвано варьированием концентраций различных SiH_q -радикалов (комплексов) в пленках $a\text{-Si:H}$ (параметр q может принимать целые значения в диапазоне от 0 до 3). Отметим, что впервые гипотеза о взаимосвязи между положением уровня Ферми и содержанием SiH_q -комплексов в $a\text{-Si:H}$ высказана авторами работы [1]. Ими было показано, что при псевдолегировании наряду с изменением положения уровня Ферми осуществленное изменение претерпевает величина параметра γ , равная отношению концентраций SiH_2 - и SiH -комплексов. При этом значения ряда других параметров (в частности, оптическая ширина запрещенной зоны) практически не изменялись. Однако в дальнейшем было обнаружено, что при изменении различных параметров процесса осаждения $a\text{-Si:H}$ смещение E_F от дна зоны проводимости может быть связано как с уменьшением, так и с увеличением параметра γ [2, 3]. Такой результат был интерпретирован в работе [2] как противоречащий исходному предположению о взаимосвязи между положением уровня Ферми и содержанием SiH_q -комплексов в $a\text{-Si:H}$, что, по-видимому, и послужило причиной отказа от рассматриваемой гипотезы.

В нашей предыдущей работе [5] предпринималась попытка модифицировать эту гипотезу путем привлечения новых представлений о взаимосвязи положения уровня Ферми, морфологии и механизмов конденсации различных SiH_q -комп-

лексов в $a\text{-Si} : \text{H}$. Вспервах, в соответствии с [6] следует принимать во внимание условия осаждения различных SiH_q -комплексов на поверхности растущей пленки. Предполагалось также, что сдвиг уровня Ферми при изменении условий приготовления пленок может быть вызван изменением средней величины первого координационного числа атомов кремния (N_1) за счет изменения содержания водорода в пленках. Далее следует ожидать, что изменение N_1 приведет к изменениям плотности состояний $[N(E)]$ в широком диапазоне энергий, охватывающем и локализованные состояния в щели подвижности, и распространённые состояния в валентной зоне. В таком варианте удастся объяснить причину одинакового поведения E_F при различных направлениях изменения параметра γ . Действительно, для одновременно присутствующих на поверхности различных типов SiH_q -комплексов условия конденсации неодинаковы из-за разного количества ($4-q$) ненасыщенных связей. Поэтому возможна ситуация, при которой изменение условий конденсации пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ сопровождается увеличением содержания всех SiH_q -комплексов в пленках ($q = 0, 1, 2, 3$), однако соотношение концентраций различных комплексов (и, в частности, величина параметра γ) может быть как больше, так и меньше единицы. В рамках рассматриваемого варианта имеется принципиальная возможность решения и такой проблемы, как оценка концентрации трехцентровых связей в $a\text{-Si} : \text{H}$, поскольку, согласно одной из точек зрения [7], трехцентровые связи могут быть сосредоточены на периферии неоднородностей структуры (столбов) материала.

Однако приведенные в работе [5] экспериментальные данные нельзя считать бесспорным подтверждением рассматриваемого варианта гипотезы о природе эффекта псевдолегирования. Этим обоснована необходимость описываемых далее экспериментов по исследованию взаимосвязи между условиями конденсации, морфологией и спектрами плотности состояний пленок аморфного гидрированного кремния. Пленки аморфного гидрированного кремния получены ВЧ распылением, в качестве варьируемого технологического параметра использовалось парциальное давление водорода (P_H). Данные о режимах осаждения и некоторых результатах исследования пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ приведены в работе [5].

Для исследования различными методами характеристик пленки гидрированного аморфного кремния одновременно осаждались на стеклянные пластины размером 40×40 мм (для оптических измерений), на поликоровые пластины с предварительно нанесенными никелевыми электродами (для электрических и фотоэлектрических измерений), на полированные пластины кристаллического кремния КДБ-10 (определение концентрации водорода по пропусканию в ИК области спектра). Как правило, величину первого координационного числа N_1 получают из анализа результатов дифракционных экспериментов. Однако из-за малой рассеивающей способности атомов водорода для потока электронов и рентгеновских лучей дифракционные методы исследования атомной структуры не позволяют определить истинную величину параметра N_1 и в настоящей работе не использовались. Прямая экспериментальная проверка приведенных выше предположений осуществлялась с помощью параллельных исследований оптических характеристик пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ в области фундаментального поглощения и плотности состояний в щели подвижности материала. Методики и результаты исследования электрических характеристик пленок данной серии и распределения водорода в них уже приводились в [8], поэтому остановимся на методах оптических и фотоэлектрических измерений параметров пленок.

С помощью спектрофотометра «Specord-M400» были получены экспериментальные спектры пропускания и отражения систем «пленка—подложка» в диапазоне длин волн $185\text{—}900$ нм. Зависящие от энергии фотона ($h\nu$) компоненты $[n(h\nu)$ и $k(h\nu)]$ комплексного показателя преломления рассчитывались двумя различными методами. Первый из них описан в [8] и был использован в ИК области указанного диапазона, где пропускание систем пленка—подложка пре-

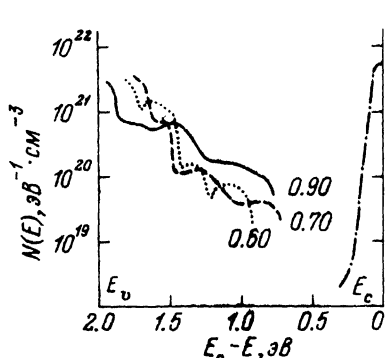


Рис. 1. Спектры плотности состояний в щели подвижности трех исследованных образцов $a\text{-Si}:\text{H}$, полученные с помощью МПФ по методике [10]. Цифры рядом с кривыми соответствуют значениям P_h (в мТор), при которых приготовлены образцы.

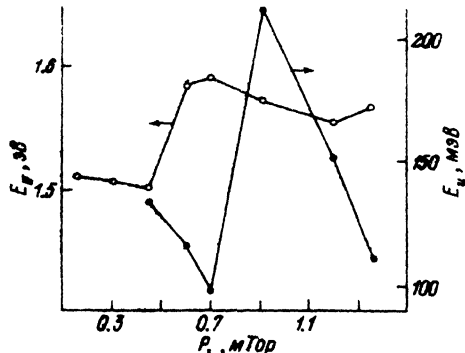


Рис. 2. Влияние парциального давления водорода на оптическую ширину запрещенной зоны (светлые кружки) и характеристическую энергию края поглощения Урбаха (темные кружки) в исследованных пленках $a\text{-Si}:\text{H}$.

вышало 1%. Полученные таким образом данные использовались для определения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) путем экстраполяции зависимости $(\alpha h\nu)^{0.5}$ от $h\nu$ [9] и нормировки значений коэффициента поглощения $[\alpha(h\nu)]$, рассчитанных из фотоэлектрических измерений с использованием метода постоянного фототока (МПФ) [10]. Другой метод расчета $n(h\nu)$ и $k(h\nu)$ с применением интегрального соотношения Крамерса—Кронига [11] использовался в диапазоне 700—195 нм; оптическое пропускание исследованных пленок в этом диапазоне составляло менее 1%. Необходимость использования двух разных методов расчета оптических параметров диктовалась ограничениями, присущими каждому из них в различных частях исследованных спектров [11].

Фотоэлектрические измерения проводились на постоянном токе на структурах с нижним планарным расположением никелевых электродов. Расстояние между электродами составляло 1 мм, длина электродов — 10 мм. В качестве монохроматора использовалась оптическая часть кварцевого спектрофотомера, что позволяло проводить измерения в диапазоне длин волн 300—2000 нм. Для повышения чувствительности измерительной установки осуществлялась компенсация темновой проводимости исследованных образцов. Все оптические и фотоэлектрические измерения выполнены на воздухе при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены наиболее характерные спектры плотности состояний в щели подвижности исследованных образцов, полученные с использованием МПФ. Алгоритм расчета зависимостей $N(E)$ описан в [10]. Пики $N(E)$ на рис. 1 выражены не столь явно, как на спектрах плотности состояний пленок $a\text{-Si}:\text{H}$ небольшой (около 0.5 мкм) толщины [10]; в остальном различия спектров носят количественный характер. В работе [5] показано, что для пленок этой серии амплитуда пика плотности состояний с максимумом при $E - E_c = 1.2\text{--}1.4$ эВ пропорциональна суммарной длине периметра столбов L , расположенных на площади в один квадратный сантиметр. Это дает основание предположить, что изменение этой части спектра плотности состояний определяется изменением морфологии пленок $a\text{-Si}:\text{H}$.

На рис. 2 приведены зависимость характеристической энергии края поглощения Урбаха E_U и оптической ширины запрещенной зоны от парциального давления водорода в процессе осаждения пленок. Значения E_U также определялись с помощью МПФ. Изменения E_U в образцах, полученных при различных значениях P_h , свидетельствуют о корреляции между условиями приготовления пленок

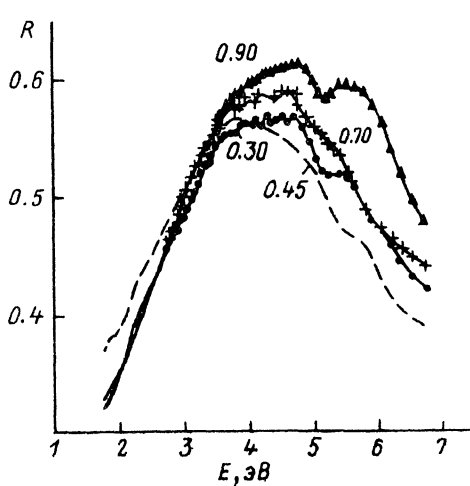


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента отражения в области фундаментального поглощения для некоторых из исследованных пленок α -Si : H. Энергия фотонов $\hbar\omega$ обозначена на рисунке символом E .

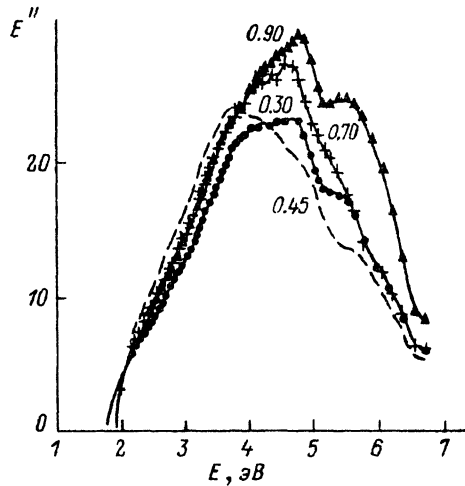


Рис. 4. Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости в области фундаментального поглощения образцов α -Si : H, спектры отражения которых приведены на рис. 3. Функция $E''(\hbar\omega)$ обозначена на рисунке символом E'' , а энергия фотонов — символом E .

α -Si : H и параметрами спектров $N(E)$ в области хвостов зон. Дополнительные исследования показали, что изменения E_U происходят в основном за счет вариации параметров хвоста валентной зоны, крутизна наклона которого (как и крутизна наклона урбаховского края поглощения) имеет локальный минимум в области значений P_b , близких к 0.6 мТор. Отметим, что область значений P_b , соответствующих резкому изменению параметра E_g , совпадает с областью, в которой наблюдается изменение режима конденсации SiH-комплексов [5].

Таким образом, результаты, приведенные в работе [5] и в настоящей работе, позволяют заключить, что изменение условий конденсации комплексов SiH-комплексов приводит к изменению спектра $N(E)$ в диапазоне энергии от уровня Ферми до потолка валентной зоны. Исследования спектров отражения в области фундаментального поглощения позволяют расширить исследуемый диапазон энергий в глубь валентной зоны α -Si : H. На рис. 3 приведены экспериментальные спектральные зависимости коэффициента отражения пленок, полученных при значениях P_b , близких к «критическому» значению $P_b^c = 0.6$ мТор. Очевидно, что, несмотря на сравнительно небольшое изменение значений P_b , параметры материала в области фундаментального поглощения подвержены существенным изменениям.

Для количественных оценок этих изменений воспользуемся соотношениями так называемой «диэлектрической теории» полупроводника [9, 12, 13]. Важную роль в этой теории играет понятие момента функции $\epsilon''(\hbar\omega) = 2n(\hbar\omega)k(\hbar\omega)$ [13]:

$$M_r = \int_0^{\infty} (\hbar\omega)^r \epsilon''(\hbar\omega) d(\hbar\omega), \quad (1)$$

где $\epsilon''(\hbar\omega)$ — зависящая от энергии фотона ($\hbar\omega$) мнимая часть диэлектрической проницаемости материала пленок, а порядок момента r может принимать целые значения в диапазоне от $-\infty$ до $+\infty$. При экспериментальных исследованиях

моменты с $|r| > 3$ используются редко, поскольку их значения оказываются весьма чувствительными к ошибкам определения $\varepsilon''(\hbar\omega)$ [13]. Через величины моментов функции $\varepsilon''(\hbar\omega)$ можно определить целый ряд важных параметров полупроводникового материала [12, 13]. В данной работе мы ограничимся анализом зависимости от парциального давления водорода усредненной величины первого координационного числа и средней величины энергетического интервала между связывающими и антисвязывающими орбиталями валентных оболочек [ширины запрещенной зоны по Пенну (E_{Π})].

В соответствии с [13] величина N_1 определяется соотношением

$$N_1 = \frac{mM_1}{4\pi\rho\hbar^2}, \quad (2)$$

где m — масса электрона, ρ — атомная плотность материала. Величина E_{Π} выражается через моменты:

$$E_{\Pi} = (M_1 / M_{-1})^{0.5}. \quad (3)$$

Однако непосредственно использовать соотношения (1)—(3) для расчета N_1 и E_{Π} не удается из-за ограниченного диапазона экспериментальных исследований функции $\varepsilon''(\hbar\omega)$. Напомним, что верхний предел интеграла в формуле (1) бесконечен. Обычно в такой ситуации вводятся корректирующие коэффициенты, учитывающие ограниченность исследуемого диапазона энергии фотонов [9, 13], или используются различные способы экстраполяции спектров коэффициента отражения за пределами экспериментально исследованного диапазона энергии фотонов [11]. Мы отдали предпочтение второму варианту, имеющему, на наш взгляд, некоторые преимущества с физической точки зрения.

На рис. 4 показаны зависимости $\varepsilon''(\hbar\omega)$ для образцов α -Si : H, спектры отражения которых приведены на рис. 3. Отметим, что изменение P_h оказывает наиболее заметное влияние на участки спектров отражения и функции $\varepsilon''(\hbar\omega)$, соответствующие сравнительно высоким ($\hbar\omega > 5$ эВ) значениям энергии фотонов. В соответствии с [9] изменения параметров спектров в этом диапазоне энергии фотонов обусловлены изменением концентрации Si—H-связей, т. е. на качественном уровне данные на рис. 3 и 4 не противоречат нашему варианту гипотезы о природе эффекта псевдолегирования. Количественные данные в поддержку рассматриваемого варианта позволяют получить анализ зависимости N_1 и E_{Π} от парциального давления водорода (рис. 5). При $P_h = 0.6$ — 0.9 мТор (в области изменения механизма конденсации SiH-комплексов [5]) наблюдается заметное увеличение усредненного значения первого координационного числа. Далее, следуя [5], воспользуемся моделью свободного газа валентных электронов [12]. Подставим значения N_1 для образцов α -Si : H, полученных при $P_h = 0.6$ и 0.9 мТор, в формулу, определяющую среднюю ширину энергетической полосы, занимаемой валентным электроном,

$$E_v = \hbar^2 (3\pi^2 n_0)^{2/3} / 2m, \quad (4)$$

где \hbar — постоянная Планка, n_0 — объемная концентрация валентных электронов. Полученные с использованием соотношения (4) значения E_v (10.2 и 12.1 эВ) свидетельствуют о существенном изменении ширины энергетической полосы, занимаемой валентными электронами, при изменении механизма конденсации SiH-комплексов. Увеличение E_v , по-видимому, является основной причиной смещения уровня Ферми к зоне проводимости при изменении P_h от 0.6 до 0.9 мТор.

Мы сделали попытку использовать модель свободного газа валентных электронов и для объяснения движения уровня Ферми в обратную сторону при

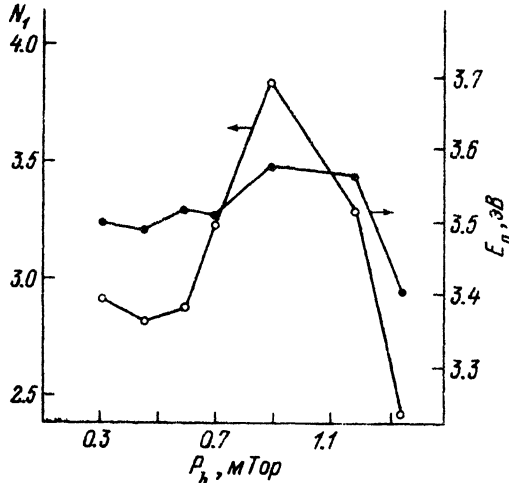


Рис. 5. Влияние парциального давления водорода на среднее число валентных электронов, приходящихся на один атом кремния (светлые кружки), и усредненную величину энергетического интервала между связывающими и антисвязывающими орбиталями валентных электронных оболочек (темные кружки) в α -Si : H. Методика расчета параметров приведена в тексте.

высоких значениях P_h . Одной из причин этого эффекта может быть увеличение среднего энергетического интервала между связывающими и антисвязывающими орбиталями валентных оболочек. Однако данные, приведенные на рис. 5, показывают, что небольшое (около 0.1 эВ) увеличение E_{II} наблюдается лишь в области $P_h < 0.6$ мТор, и этого явно недостаточно для объяснения приведенных в [5] результатов экспериментальных исследований поведения уровня Ферми. Другой возможной причиной движения E_F к валентной зоне может быть изменение характера межатомных связей в материале. Как показали выполненные в Японии исследования приготовленных различными методами пленок α -Si : H, при увеличении содержания водорода наблюдаются уменьшение доли связей непосредственно между атомами кремния и, как следствие, уменьшение атомной плотности материала и объемной плотности валентных электронов [14]. Однако природа этого явления не выводима из модели газа валентных электронов и требует дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Подтверждено положение работы [6] о том, что первопричиной смещения уровня Ферми при псевдолегировании являются вызванные варьированием условий осаждения пленок α -Si : H изменения режимов конденсации различных SiH_q ($q = 0, 1, 2, 3$) комплексов на поверхности растущей пленки.

2. Изменение условий конденсации указанных комплексов приводит к изменению средней величины первого координационного числа атомов кремния и морфологии исследованных пленок.

3. Следствием указанных причин является изменение плотности состояний пленок в полосе энергий по меньшей мере от уровня Ферми до середины валентной зоны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] О. А. Голикова, М. М. Мездрогина, В. Х. Кудоярова, П. П. Серегин. ФТП, 21, 1464 (1987).
 [2] О. А. Голикова, Э. П. Домашевская, М. М. Казанин, В. Х. Кудоярова, М. М. Мездрогина, К. Л. Сорокина, В. А. Терехов, С. Н. Тростянский. ФТП, 23, 450 (1989).

- [3] О. А. Голикова, М. М. Казанин, В. Х. Кудоярова, М. М. Мездрогина, К. Л. Сорокина, У. С. Бабаходжаев. ФТП, 23, 1737 (1989).
- [4] О. А. Голикова, М. М. Казанин, В. Х. Кудояров, М. М. Мездрогина, К. Л. Сорокина, С. Н. Тростянский. Тез. докл. межд. конф. «Некристаллические полупроводники-89», ч. 3, 59.
- [5] В. А. Лигачев, В. Н. Гордеев, В. А. Филиков, Х. Сулеман. ФТП, 25, 1536 (1991).
- [6] V. A. Ligachov. Werke zum 35. Int. Wissenschaftl. Koll. Imenau. DDR. Heft 4, 56 (1990).
- [7] С. А. Дембровский, Е. А. Четкина. Стеклообразование, 279. М. (1990).
- [8] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур, 176. М. (1975).
- [9] Л. Лей. Фотоэмиссия и оптические свойства. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Ч. II (под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски), 448. М. (1988).
- [10] В. А. Лигачев, В. А. Филиков. ФТП, 25, 133 (1991).
- [11] Г. Н. Жижин, Б. Н. Маврин, В. Ф. Шабанов. Оптические колебательные спектры кристаллов (под ред. Г. Н. Жижины), 232. М. (1984).
- [12] J. C. Phillips. Bonds and Bands in Semiconductors, 289. N. Y. (1973).
- [13] K. C. Nass, H. Ehrenreich. Annals of Physics, 164, 77 (1985).
- [14] Ш. Абе, Ю. Тойозава. Аморфные полупроводники и приборы на их основе (под ред. Й. Хамкова), 376. М. (1986).

Редактор Ю. Б. Лянда-Геллер
