

Проводимость и край поглощения аморфного силицина

© А.И. Машин[†], А.Ф. Хохлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 5 апреля 1999 г. Принята к печати 28 апреля 1999 г.)

Приведены результаты экспериментов по изучению температурной зависимости проводимости и спектра коэффициента поглощения аморфного силицина — линейной аллотропной формы кремния. Обнаружено, что силицин является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 1.6 эВ. Механизм проводимости вблизи комнатной температуры — прыжковый, и проводимость при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-8}$ Ом⁻¹ · см⁻¹. Рассматривается влияние столбчатой структуры исходной пленки на процесс формирования силицина при отжиге a -Si:H.

Введение

До недавних пор считалось, что в отличие от углерода, который имеет 5 аллотропных форм — алмаз, графит, карбин, лонсдейлит и фуллерен, кремний в элементарном виде не может образовывать соединений, в которых атомы кремния имели бы sp^2 - и (или) sp -гибридизацию. Обнаруженная нами новая модификация кремния, существование которой доказано методами электронографии и рентгеновской спектроскопии [1,2], названа силицином по аналогии с карбином — третьей аллотропной модификацией углерода, состоящей из прямолинейных углеродных цепочек. Образцы силицина были получены нами в виде тонких пленок (от 100 до 500 нм). Силицин состоит из прямолинейных цепочек, в которых каждый атом кремния связан с двумя соседними атомами sp -гибридными связями. Малая часть атомов находится в sp^2 -гибридном состоянии и имеет трех ближайших соседей. В силу этого линейные цепочки атомов испытывают изломы примерно через 5–10 атомов. Атомы кремния, находящиеся на таких изломах, имеют одну лишнюю связь, которую они могут использовать для формирования объемной сетки. Кроме того в формировании объемного материала могут участвовать межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса.

В настоящей работе мы приводим результаты исследований некоторых свойств нового материала.

Приготовление образцов

Тонкие пленки силицина получали после отжига в вакууме при 500°С пленок гидрогенизированного аморфного кремния a -Si:H. Время отжига — 30 мин. Исходный a -Si:H толщиной ~ 400 нм наносился при разложении силана в высокочастотном тлеющем разряде на подложки из кристаллического кремния, плавленного кварца и поликора. Температура подложек в процессе напыления составляла 250°С.

Как мы уже отмечали в [1], после отжига при 500°С пленки остаются аморфными. При этом силицин формируется не во всех случаях. В частности, необходимо,

чтобы исходные пленки аморфного кремния были достаточно чистыми от посторонних примесей [3]. Так, концентрация кислорода не должна превышать 0.2 ат%. Возможность существования линейной аллотропной формы кремния и влияние посторонних примесей на процесс формирования силицина хорошо согласуются с проведенными нами ранее квантово-химическими расчетами.

Результаты и их обсуждение

В данной работе мы изучили морфологию поверхности пленок аморфного кремния и силицина (рис. 1) методом сканирующей зондовой микроскопии на атомно-силовом микроскопе ТМХ-2100 "Accurex" в контактном режиме с применением стандартных методик. Как видно из рис. 1, a, b , полученные нами пленки силицина, а также использованные для его изготовления пленки a -Si:H являются структурно неоднородными. Рельеф поверхности пленок a -Si:H, после отжига которых образование силицина не наблюдалось, повторяет рельеф поверхности подложки (рис. 1, c). Структурную неоднородность исходной пленки a -Si:H при некоторых режимах напыления наблюдали и ранее. Обнаруженную нами морфологию поверхности можно объяснить, опираясь на [4], столбчатой структурой пленки аморфного кремния. При стандартных условиях получения a -Si:H столбики расположены перпендикулярно поверхности подложки, что ведет к образованию у пленки рыхлой поверхности, похожей на цветную капусту. Размеры столбиков, внутри которых материал также остается аморфным, зависят от многих технологических параметров получения пленки a -Si:H, ее толщины и структуры поверхности подложки и могут изменяться от сотен ангстрем до нескольких микрометров. Согласно [4], кроме упомянутых выше столбов в пленках a -Si:H могут быть микроскопические столбики диаметром ~ 10 Å, расположенные под углом к поверхности. Эти столбики представляют собой материал, сильно обогащенный водородом, за счет того, что водород связывается преимущественно в дисклинациях аморфного кремния.

[†] E-mail: mashin@phys.unn.runnet.ru (Alexander I. Mashin)

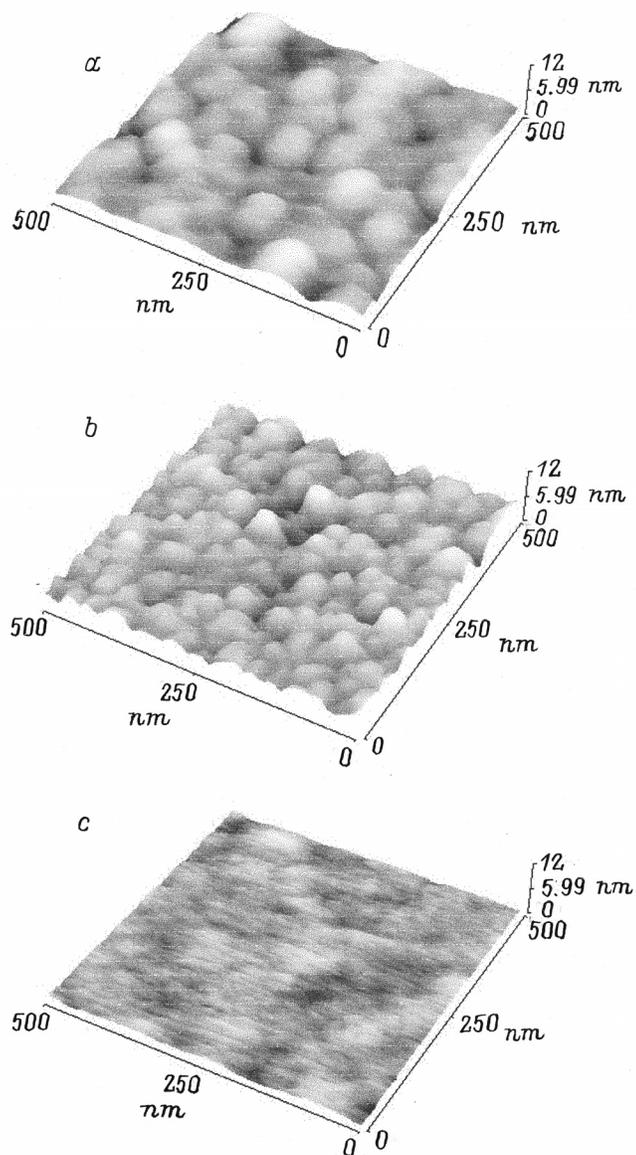


Рис. 1. Морфология поверхности пленок силицина (а) и $a\text{-Si:H}$ (b, c). b — исходная пленка $a\text{-Si:H}$, использованная для получения силицина; c — пленка $a\text{-Si:H}$, отжиг которой при 500°C не ведет к образованию силицина.

Так как для изготовления солнечных элементов, как правило, используются пленки $a\text{-Si:H}$ без столбчатой структуры, были найдены режимы напыления и разработаны различные методы подавления образования столбчатой структуры пленок в процессе роста. Этим, наверно, объясняется достаточно низкая изученность свойств и структуры пленок аморфного гидrogenизированного кремния со структурными неоднородностями. Однако в нашем случае наличие столбчатой структуры и других линейных дефектов в пленках $a\text{-Si:H}$ играет положительную роль. При отжиге при 500°C структурные перестройки в таком материале происходят в условиях высокой концентрации оборванных связей из-за интен-

сивного испарения водорода и ориентирующего действия стенок столбиков, стимулирующих формирование линейных цепочек кремниевых атомов. Таким образом, по нашему мнению, наличие линейных дефектов в исходной пленке $a\text{-Si:H}$ способствует формированию силицина при отжиге. При этом влияние столбчатой структуры на процесс образования силицина возрастает по мере уменьшения диаметра столбиков.

На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости исследуемых пленок. Видно, что проводимость исходных пленок аморфного кремния носит активационный характер во всем исследованном температурном интервале и описывается выражением

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

где $\Delta E = (E_c - E_f)$ — энергия активации, E_c и E_f — энергии, соответствующие дну зоны проводимости и положению уровня Ферми. Проводимость осуществляется носителями, возбужденными с уровня Ферми в делокализованные состояния, расположенные выше дна зоны проводимости. Значение энергии активации почти не зависит от условий получения пленок и для пленок $a\text{-Si:H}$ со столбчатой структурой составляет величину ~ 0.88 эВ, а с изотропной структурой ~ 0.84 эВ.

После отжига при 500°C температурная зависимость проводимости изотропных образцов во всем исследованном нами интервале температур подчиняется закону (1) с энергией активации ~ 0.45 эВ. В то же время на температурной зависимости проводимости силицина в исследуемом интервале наблюдается два участка с различным механизмом проводимости. В области высоких температур (> 420 К) проводимость носит зонный характер. Энергия активации составляет величину

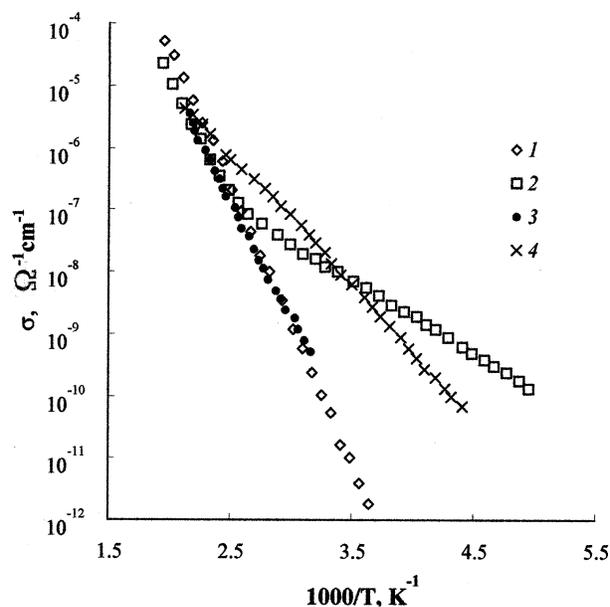


Рис. 2. Температурные зависимости пленок $a\text{-Si:H}$ со столбчатой (1), изотропной структурой до отжига (3) и после отжига при 500°C (4), а также силицина (2).

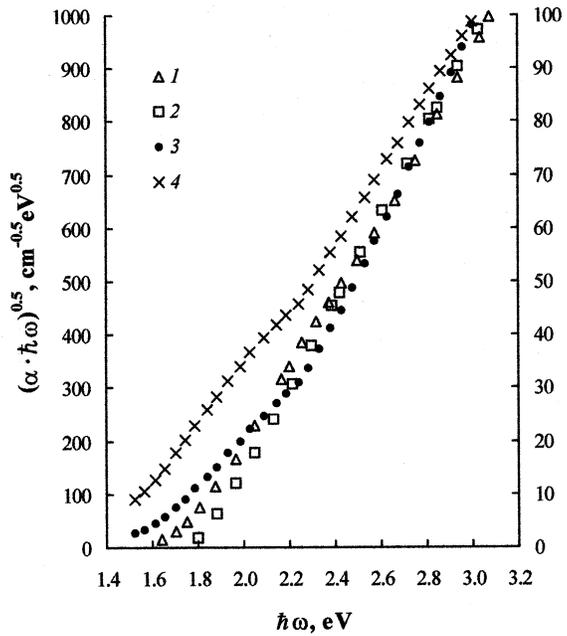


Рис. 3. Спектры края поглощения $a\text{-Si:H}$ до отжига (1), после отжига при 350°C (2) в координатах Тауца и силицида в координатах Тауца (3) и в координатах Клязеса (4).

~ 0.8 эВ. Если считать, что уровень Ферми лежит почти в середине запрещенной зоны аморфного полупроводника, ширина запрещенной зоны силицида равна $\Delta E_g \approx 1.6$ эВ. Вблизи комнатной температуры проводимость осуществляется прыжками носителей заряда по локализованным состояниям хвостов зон. Температурная зависимость проводимости в этой области температур также описывается законом вида (1), однако соответствующая энергия активации $\Delta E = (E - E_f + W) \approx 0.25$ эВ, где E — энергия, вблизи которой происходят прыжки носителей заряда, а $W \approx 0.01$ эВ — энергия прыжка. Таким образом, при образовании аморфного силицида из $a\text{-Si:H}$ создаются дефекты, энергия которых лежит выше уровня Ферми на $0.2 \div 0.25$ эВ.

Значение запрещенной зоны, полученное из данных по проводимости, хорошо согласуется с результатами оптических экспериментов. Как следует из рис. 3, спектр коэффициента поглощения для большинства изученных аморфных пленок в исследованном интервале энергий фотонов описывается степенным законом вида

$$\alpha \propto (\hbar\omega - E_g)^r, \quad (2)$$

$E_g = E_c - E_v$, $\hbar\omega$ — энергия фотона, а показатель степени r зависит от условий приготовления аморфной пленки. Для определения ширины запрещенной зоны обычно используется закон Тауца [5]:

$$\sqrt{\alpha \hbar\omega} \propto (\hbar\omega - E_g). \quad (3)$$

Этот закон хорошо выполняется, если распределения плотности состояний в делокализованных состояниях

описываются простым параболическим законом. Следует, однако, заметить, что диапазон линейности края поглощения в координатах Тауца достаточно большой только для исходной пленки $a\text{-Si:H}$ и пленки, отожженной при 350°C . Ширина запрещенной зоны, определенная по закону Тауца, равна для этих образцов, соответственно, 1.86 и 1.83 эВ. Для силицида диапазон линейности при использовании координат Тауца сильно ограничен. В то же время линейная зависимость будет наблюдаться в более широком интервале энергий фотона, если вместо (3) воспользоваться законом Клязеса для спектра края поглощения [6]

$$\alpha \hbar\omega \propto (\hbar\omega - E_g)^3. \quad (4)$$

Для сравнения на рис. 3 показан край поглощения силицида и в тех и в других координатах. Энергетическая зависимость края поглощения типа (4) означает, что плотность делокализованных состояний вблизи E_c и E_v в таком материале линейно зависит от энергии. Значение E_g , определенное по закону Клязеса, равно ~ 1.6 эВ. Как видим, оптическая ширина запрещенной зоны силицида примерно на $0.20 \div 0.25$ эВ меньше, чем $a\text{-Si:H}$. Такое значение E_g не может быть объяснено за счет ее уменьшения при испарении водорода из аморфного гидрогенизированного кремния при отжиге. Согласно [4], отжиг $a\text{-Si:H}$ при 500°C ведет к снижению E_g не более чем на 0.1 эВ.

Выводы и заключение

Таким образом, на процесс формирования силицида при отжиге аморфного гидрогенизированного кремния оказывают существенное влияние структурные неоднородности последнего. Аморфный силицид является полупроводником с шириной запрещенной зоны ~ 1.6 эВ. Он имеет дефекты, создающие в запрещенной зоне локализованные состояния, расположенные на расстоянии ~ 0.25 эВ от уровня Ферми. В силу этого механизм проводимости вблизи комнатной температуры — прыжковый, а при 300 К $\sigma \sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность делокализованных состояний вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны в таком материале линейно зависит от энергии.

К сожалению, в настоящее время силицид получен только в аморфном состоянии и поэтому еще рано говорить о возможных его применениях. Однако если удастся получить микроструктуры такого материала, то они, на наш взгляд, будут обладать уникальными свойствами. Можно ожидать, что в кристаллическом состоянии — это будет одномерный полупроводниковый материал с солитонным механизмом проводимости, не имеющий себе равных в отношении высокой подвижности носителей заряда. Возможно также, что кристаллы силицида, состоящие из линейных атомных цепочек, смогут "работать" как система квантовых нитей, что важно для создания приборов нанoeлектроники.

В заключение авторы выражают большую благодарность докторам W. Beuer и H. Wagner из Исследовательского центра в г. Юлих (Германия) за предоставленные образцы $a\text{-Si:H}$.

Список литературы

- [1] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. Письма ЖЭТФ, **67**, 646 (1998).
- [2] Ph.F. Schewe, B. Stein. *The American Institute of Physics Bulletin of Physics News*, N 388 (Sept. 3, 1998).
- [3] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов, И.В. Кольчугин и др. Вестн. ННГУ. Сер. Физика твердого тела, 112 (1998).
- [4] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски (М., Мир, 1987).
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. St. Sol.*, **15**, 627 (1966).
- [6] R.H. Klazes, van der M.H.L.M. Brock, J. Bezemer, S. Radelaar. *Phil. Mag. B*, **25**, 377 (1982).

Редактор Л.В. Шаронова

Conductivity and absorption edge of amorphous silicene

A.I. Mashin, A.F. Khokhlov

Lobachevsky State University,
603600 Nizhni Novgorod, Russia

Abstract The experimental results on the temperature dependence of conductivity and of the absorption coefficient spectrum for amorphous silicene — linear allotropic form of silicon are presented. Silicene, as is found, represents a semiconductor with 1.6 eV optical gap. The hopping conductivity mechanism and the conductivity value of $\sim 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ were observed at room temperature. The role of the column structure of the initial film in forming silicene by annealing of $a\text{-Si:H}$ is discussed.