

# Электрические свойства аморфных пленок твердого раствора $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$

© Б.А. Наджафов

Сектор радиационных исследований Академии наук Азербайджана,  
370143 Баку, Азербайджан

(Получена 24 ноября 1999 г. Принята к печати 21 мая 2000 г.)

Аморфные пленки твердого раствора  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  ( $x = 1.3, 5.1, 8.7, 14.2$  и  $23.7$  ат%) толщиной  $1 \mu\text{м}$  были получены в атмосфере с различными парциальными давлениями водорода методом плазмохимического осаждения. Скорость осаждения составляла  $0.3 - 0.5 \text{ \AA}/\text{с}$ . Измерения электропроводности пленок проведены в температурной области  $100 - 420 \text{ К}$ . Измерена темновая проводимость пленки, рассчитаны энергия активации прыжка при температуре  $100 \text{ К}$ , длина прыжка, подвижность электронов на уровнях  $\varepsilon_F$  и  $\varepsilon_C$ , а также энергия активации проводимости.

В последние годы проявляется большой интерес к аморфным твердым растворам  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$ . Это в основном вызвано перспективностью их использования в полупроводниковой электронике.

Гидрогенизированные аморфные твердые растворы ( $a\text{-Ge}_{1-x}\text{Si}_x:\text{H}$ ) обладают оптимальной шириной запрещенной зоны ( $1.1 \div 1.85$ ) эВ для преобразования солнечной энергии в электрическую и лучшими оптоэлектронными свойствами в длинноволновой части видимого спектра, а также являются термодинамически более стабильными и радиационно стойкими по сравнению с другими аморфными материалами. Это позволяет использовать их для создания солнечных элементов [1–3]. Имеется ряд работ [4–6], посвященный изучению электрических свойств гидрогенизированных аморфных пленок  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x:\text{H}$ . Однако сплавы с малыми содержаниями кремния изучены слабо, хотя и представляют значительный интерес для оптоэлектроники в ближней инфракрасной и видимой части спектра. Настоящая работа посвящена исследованию влияния концентрации водорода на электрические свойства аморфных пленок  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  ( $x$  — количество водорода в ат%). Известно, что аморфные пленки  $\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x$  без гидрогенизации обладают довольно высокой плотностью состояний в запрещенной зоне. Чтобы уменьшить количество этих состояний, в пленки добавляют водород или получение пленки осуществляют в водородной среде.

Пленки  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  были получены методом плазмохимического осаждения (в Секторе радиационных исследований АН Азербайджана). Мишенью служили пластинки кристаллического сплава  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$  диаметром  $60 - 63 \text{ мм}$ . Осаждение материала на подложку производили в атмосфере водорода при различных давлениях. На основе проведенных исследований определен оптимальный режим распыления и гидрогенизации материала. Температура подложки ( $\text{NaCl}$ ) составляла  $420 \text{ К}$ , скорость осаждения материала на подложку была  $\sim 0.3 \div 0.5 \text{ \AA}/\text{с}$ , а расстояние между мишенью и подложкой  $l \approx 25 \text{ см}$ . Нарастивание пленок производилось примерно в течение одного часа.

Напряженность электрического поля при измерениях не превышала  $10^3 \text{ В}/\text{см}$ . В качестве источника света

использовались лампа накаливания с мощностью излучения  $\approx 90 \text{ мВт}/\text{см}^2$ . Коэффициент поглощения ( $\beta$ ) в изученном интервале энергии фотонов достигал  $10^4 \text{ см}^{-1}$  [4]. Величина  $\varepsilon_C - \varepsilon_V$  изменялась в зависимости от концентрации водорода в интервале  $0.83 \div 1.17 \text{ эВ}$ , что связано с уменьшением плотности локализованных состояний в щели подвижности. Аморфность пленок  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  контролировалась электронографическими методами. Толщина пленок  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  составляла  $1.0 \mu\text{м}$  и определялась интерференционным методом [7]. Концентрация водорода в пленках вычислялась методом эффузии и с помощью спектров поглощения [8,9] и составляла от  $1.3$  до  $23.7$  ат%.

Измерение температурной зависимости электропроводности в изучаемом интервале показывает, что  $\sigma(T)$  имеет две области.

Высокотемпературный участок  $\sigma(T)$  определяется зонной проводимостью (рис. 1) и описывается известной формулой

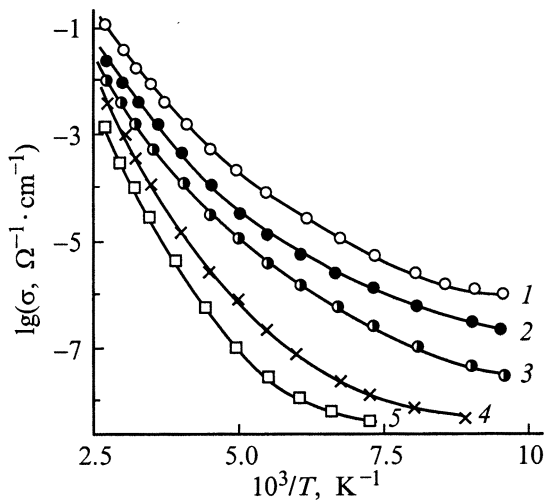
$$\sigma_T = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT), \quad (1)$$

$$\sigma_0 = \text{const} \frac{e^2}{\hbar a},$$

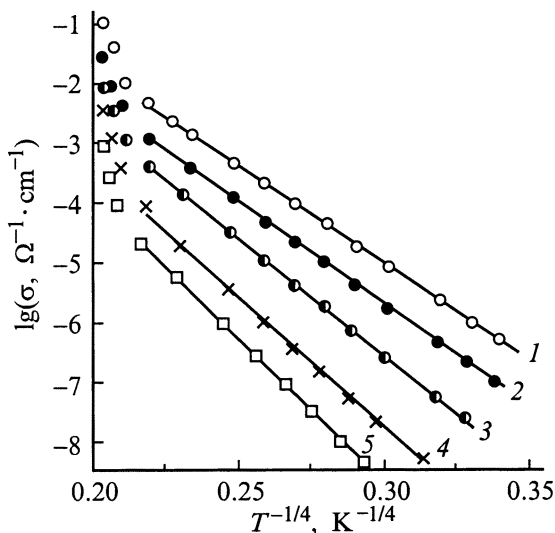
принимая  $\text{const} = 0.026$  и  $a = 3 \text{ \AA}$ , получаем  $\sigma_0 = 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  и выше при  $T = 300 \text{ К}$ ;  $\Delta E$  — для электронов характеризуется  $\Delta E = E_C - E_F$ , где  $e$  — заряд электронов,  $\hbar$  — постоянная Планка,  $a$  — межатомное расстояние [10]. Низкотемпературный участок определяется прыжковой проводимостью по локализованным состояниям в зазоре подвижности, о чем свидетельствует линейная зависимость  $\lg \sigma$  от  $T^{-\frac{1}{4}}$  (рис. 2).

Во всем исследованном интервале температур с ростом содержания водорода в пленке электропроводность уменьшается. Изменение электропроводности с ростом содержания водорода на высокотемпературном участке обусловлено увеличением плотности состояний у потолка валентной зоны, а на низкотемпературном участке это может быть следствием уменьшения как подвижности носителей заряда в локализованных состояниях, так и плотности состояния вблизи уровня Ферми ( $\varepsilon_F$ ).

При сравнительно низких температурах наблюдается переменная энергия активации, что интерпретируется



**Рис. 1.** Температурные зависимости темновой проводимости  $\sigma(T)$  от  $1/T$  для аморфных пленок  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$ ,  $x$ , ат%: 1 — 1.3, 2 — 5.1, 3 — 8.7, 4 — 14.2, 5 — 23.7.



**Рис. 2.** Температурные зависимости темновой проводимости  $\sigma(T)$  от  $T^{-1/4}$  для аморфных пленок  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$ ,  $x$ , ат%: 1 — 1.3, 2 — 5.1, 3 — 8.7, 4 — 14.2, 5 — 23.7.

как выполнение закона Мотта [10]:

$$\sigma = \sigma_1 \exp \left[ -(T_0/T)^{1/4} \right], \quad (2)$$

где

$$T_0 = 18\alpha^3/kN(\varepsilon_F). \quad (3)$$

Здесь  $\sigma_1$  — проводимость пленки при  $1/T \rightarrow 0$ , и для определения использовалась экстраполяция зависимостей  $\lg \sigma$  от  $T^{-1/4}$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $N(\varepsilon_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми ( $\varepsilon_F$ ),  $\alpha$  — является параметром затухания волновой функции электронов в локализованном состоянии и определяется из экспериментальных данных с использованием уравнений (2), (3).

Для  $x = 1.3\text{--}23.7$  ат% обратное значение  $\alpha$  составляет  $7\text{--}9$  Å. Отметим, что в большинстве аморфных материалов радиус локализованных волновых функций электронов составляет около  $10$  Å [11,12] и плотность состояний  $N(\varepsilon_F) \approx 2 \cdot 10^{18}\text{--}2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Анализ экспериментальных данных по эффекту поля и исследования ЭПР парамагнитного резонанса (ЭПР) [4,13,14] показывают, что в пленках  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$ , полученных плазмохимическим осаждением, значение плотности состояний  $N(\varepsilon_F) = 10^{19}\text{--}7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ . Эта величина определена по интенсивности сигнала ЭПР поглощения согласно соотношению  $N_s = \chi N(\varepsilon_F)kT$  (где коэффициент  $\chi \approx 3$  [15]). Исследование показало, что в образцах аморфных пленок  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  ( $x = 1.3\text{--}23.7$  ат%) наблюдается довольно интенсивный ЭПР сигнал, свидетельствующий о наличии высокой концентрации оборванных связей, которые стабилизируют неупорядоченные структуры; причем с ростом содержания водорода от 1.3 до 23.7 ат% в пленке плотность парамагнитных центров уменьшается от  $N_s = 2 \cdot 10^{19}$  до  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$  [4,6]. Это дает основание предположить, что при введении водорода в пленке происходит залечивание оборванных связей, которое приводит к уменьшению плотности локализованных состояний в запрещенной зоне. Таким образом, уменьшение электропроводности пленок с ростом содержания водорода при низких температурах в основном обусловлено изменением плотности состояний вблизи уровня Ферми. На основании указанных выше параметров установлено, что в пленке  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$  темновая проводимость  $\sigma_d(300)$  падает от  $10^{-2}$  до  $10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . С использованием литературных данных [10,16], а также других параметров пленки можно оценить энергию активации, длину прыжка ( $E$ ,  $R$ ) и также подвижность электронов  $\mu_F$ ,  $\mu_C$  на уровнях  $\varepsilon_F$  и  $\varepsilon_C$ . При температуре  $100$  К энергия активации прыжка рассчитана по следующей формуле.

$$E = \frac{2}{3}\alpha RkT = \left(T_0/3\pi^{1/4}\right) T^{3/4}. \quad (4)$$

Длина прыжка

$$R = [9/8\pi\alpha N(\varepsilon_F)kT]^{1/4}. \quad (5)$$

Отсюда найдено, что в зависимости от концентрации водорода при температуре  $100$  К,  $R = 110\text{--}150$  Å. Соответственно находим

$$E = (0.03 \div 0.012)T^{3/4} \text{ эВ}.$$

Как известно [9,10],

$$\sigma = \mu_C N(\varepsilon_C) e k T \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT} \right\}. \quad (6)$$

Величина  $\sigma$  была определена из зависимости  $\sigma(T)$  от  $1/T$  (рис. 1). Плотность состояний  $N(\varepsilon_C)$  у края подвижности в интервале  $kT$  в нашем случае составляла

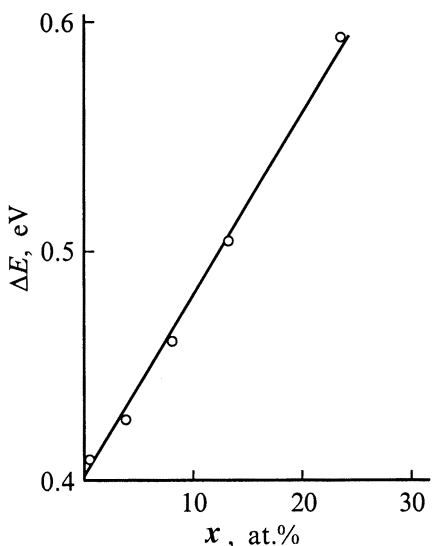


Рис. 3. Зависимость энергии активации  $\Delta E$  от концентрации водорода для аморфных пленок  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$ .

$10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$  [10,12]. Тогда подвижность на уровнях  $\varepsilon_C$  можно определить из уравнения (6) в следующем виде:

$$\mu_C = \frac{\sigma}{eN(\varepsilon_C)kT} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_C - \varepsilon_F}{kT} \right\}. \quad (7)$$

Аналогично можно найти подвижность на уровнях Ферми, так как при  $E_C = E_F$ ,  $\sigma = \sigma_0$ ;  $\sigma_0$  — было определено с помощью уравнения (1). Оттуда получается, что

$$\mu_F = \frac{\sigma_0}{eN(\varepsilon_F)kT}. \quad (8)$$

В зависимости от концентрации водорода указанные параметры изменяются в пределах

$$\mu_F = (10^{-2} \div 10^{-4}) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с},$$

$$\mu_C = (3 \div 9) \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}.$$

Таким образом можно констатировать, что, варьируя концентрацию водорода в пленке  $a\text{-Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}$ , можно в достаточно широких пределах изменять электрические, а также оптические свойства [4]. Выше комнатной температуры энергия активации электропроводности в зависимости от концентрации водорода составляет  $\Delta E = (0.41 \div 0.59) \text{ эВ}$ . Зависимость  $\Delta E$  от ширины запрещенной зоны, измеренной оптическим методом, во всех исследованных пленках можно аппроксимировать уравнением  $\Delta E = 0.5E_g^{\text{opt}}$ , что согласуется с известной зависимостью для  $a\text{-Ge}:\text{Si}:\text{H}$ . Зависимость рассчитанной энергии активации от концентрации атомов водорода, находящихся в пленке, при температурах  $300 \div 420 \text{ К}$  имеет линейный характер (рис. 3).

Следует отметить, что параметры пленок, полученных различными способами, могут отличаться друг от друга, что и наблюдается в наших экспериментах [12,17]. Полученные результаты представляют интерес для создания солнечных элементов и инфракрасных приемников излучения на основе  $a\text{-Ge}:\text{Si}:\text{H}$ .

## Список литературы

- [1] G. Nakamura, K. Sato, Y. Yukimoto, K. Shirahata, T. Murahashi, K. Fujiwara. Jap. J. Appl. Phys., **20**, 291 (1981).
- [2] P.K. Banerjee, R. Dutta, S.S. Mitra. J. Non-Cryst. Sol., **50**, 11 (1983).
- [3] Ф.С. Насреддинов, А.А. Андреев, О.А. Голикова, А.Н. Курмантаев, П.П. Серегин. ФТП, **15**, 1871 (1983).
- [4] В.А. Нажафов, М.Я. Бакиров, В.С. Мамедов. Phys. St. Sol. (a), **123**, 67 (1991).
- [5] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, А.В. Ершов, Н.И. Машин, Е.В. Ларина. ФТП, **19**, 2204 (1985).
- [6] Б.А. Нажафов, М.Я. Бакиров, В.С. Мамедов. ДАН Азербайджана, **2**, 30 (1989).
- [7] А.В. Раков. Спектрофотометрия тонких пленок (М., Наука, 1975) с. 175.
- [8] H. Shank, L. Ley, M. Cardona, F.J. Demond, S. Kalbitzer. Phys. St. Sol. (b), **100**, 17 (1980).
- [9] Y. Catherine, G. Turban. Thin Sol. Films, **70**, 107 (1980).
- [10] Н. Мотт, Э. Дэвис. Электронные процессы в некристаллических веществах (М., Мир, 1982) т. 2, с. 658. [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1979)].
- [11] А.М. Szpilka, P. Visser. Phil. Mag. (B), **45**, 485 (1982).
- [12] А.А. Андреев, О.А. Голикова, М.М. Казанин, М.М. Мездрогина. ФТП, **14**, 53 (1986).
- [13] R.J. Loveland, W.E. Spear, A.A. Sherbaty. J. Non-Cryst. Sol., **13**, 55 (1973).
- [14] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 2: Электронные и колебательные свойства, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1988) с. 447. [Пер. с англ.: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II. Electronic and Vibrational Properties*, ed. by J.D. Joannopoulos, G. Lucovsky (Berlin-Heidelberg-N.Y.-Tokyo, Springer Verlag, 1984)].
- [15] Аморфные полупроводники, под ред. М. Бродски (М., Мир, 1982) с. 419. [Пер. с англ. *Amorphous Semiconductors*, ed. by M.H. Brodsky (Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-N.Y., 1979)].
- [16] S.K. Bahl, S.M. Bhagat. J. Non-Cryst. Sol., **17**, 409 (1983).
- [17] М.Я. Бакиров, В.А. Нажафов, В.С. Мамедов, Р.С. Мадатов. Phys. St. Sol. (a), **114**, 45 (1989).

Редактор В.В. Чалдышев

## Electrical properties of hydrogenated amorphous $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$ films

B.A. Najafov

Radiation Research Department,  
Azerbaijan Academy of Sciences,  
370143 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Amorphous films of a solid solution of  $\text{Ge}_{0.90}\text{Si}_{0.10}:\text{H}_x$  ( $x = 1.3, 5.1, 8.7, 14.2$  and  $23.7 \text{ at.}\%$ ) have been obtained in atmosphere with different portions of hydrogen's pressures to achieve the thickness of  $d = 1.0 \mu\text{m}$ . Method of plasma-chemical precipitation was employed. The measurements of the film electroconductivity were made within the temperature range  $100\text{--}420 \text{ K}$ . The film dark-conductivity ( $\sigma_d$ ) was measured at temperature  $100 \text{ K}$ . The energy of activation of the jump ( $E$ ), the length of the jump ( $R$ ), the mobility ( $\mu_F, \mu_C$ ) of electrons at levels  $\varepsilon_F, \varepsilon_C$  and the energy of activation of conductivity  $\Delta E$  were calculated.