

Уровни структурной модификации свойств некристаллических полупроводников и области их применимости

© А.И. Попов[¶], В.А. Воронцов, И.А. Попов

Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Метод структурной модификации свойств некристаллических полупроводников заключается в управлении свойствами этих материалов путем изменения их структуры при неизменном химическом составе. В работе показано, что существует по крайней мере 4 уровня структурной модификации, отличающиеся различными изменениями структуры материала: на уровне ближнего порядка в расположении атомов, на уровне среднего порядка в расположении атомов, на уровне морфологии и на уровне подсистемы дефектов. Каждый уровень структурной модификации вызывает изменения своей определенной группы свойств. В работе анализируется возможность и эффективность изменения структуры на различных упомянутых выше уровнях в ковалентных полупроводниковых материалах IV, V и VI групп Периодической таблицы элементов, а также в ряде систем на их основе. На основании проведенного анализа определены границы применимости различных уровней структурной модификации.

Виды структурных изменений

В первых работах, посвященных некристаллическим полупроводникам, Б.Т. Коломиец с сотрудниками установили, что одной из наиболее существенных особенностей этих материалов является их слабая чувствительность к примесям. Хотя впоследствии и были найдены исключения из этого правила (например, аморфный гидрогенизированный кремний), проблема управления свойствами некристаллических полупроводников и проблема воспроизводимого получения некристаллических полупроводников с заданными свойствами остаются актуальными до сегодняшнего дня.

В качестве альтернативы методу управления свойствами полупроводников путем их легирования был предложен метод структурной модификации свойств некристаллических материалов [1], заключающийся в управлении свойствами путем изменения структуры при неизменном химическом составе материала. Анализ возможностей этого метода показал, что существуют по крайней мере 4 уровня структурной модификации, отличающиеся различными изменениями структуры материала: на уровне ближнего порядка в расположении атомов (1-й уровень), на уровне среднего порядка в расположении атомов (2-й уровень), на уровне морфологии (3-й уровень) и на уровне подсистемы дефектов (4-й уровень) — см. табл. 1.

Воздействия на структуру на уровне ближнего порядка в расположении атомов приводят к значительным изменениям всех фундаментальных свойств материала. Так, полиморфные кристаллические модификации углерода (алмаз, графит, карбин) обладают диаметрально противоположными физико-химическими свойствами вследствие различной гибридизации электронных орбиталей и различной атомной структуры на уровне ближнего порядка.

Пленки аморфного углерода содержат в своем составе структурные единицы различных аллотропических модификаций, а их соотношение определяется режимами изготовления пленок и может изменяться в широких пределах в рамках одного метода изготовления. Соответственно изменяется координация атомов (от 2 до 4) и другие параметры первой координационной сферы. В случае получения пленок гидрогенизированного аморфного углерода ($a\text{-C:H}$) методом высокочастотного ионно-плазменного распыления графитовой мишени в атмосфере аргон–водород только за счет варьирования температуры подложки и мощности разряда получены пленки [2], ширина оптической щели в которых различалась на 2 порядка величины (от 0.02 эВ для графитоподобных пленок до 1.85 эВ для пленок с преобладанием алмазоподобной фазы), а темновая электропроводность более чем на 10 порядков (от 7 до $2 \cdot 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) — см. рис. 1.

Изменения на уровне среднего порядка в расположении атомов при неизменном ближнем порядке приводят к изменению в основном макросвойств материала (вязкость, микротвердость, модуль Юнга, фотосжатие пленок — см. табл. 1 рис. 2, [3]). Вместе с тем свойства, определяемые электронной структурой (электронным спектром) материала (электропроводность, фотопроводимость), в основном зависящей от ближнего порядка в расположении атомов, изменяются относительно слабо.

Изменения на уровне морфологии влияют на свойства, чувствительные к макронеоднородностям [2], в то время как изменения в подсистеме дефектов приводят к модификации спектра локализованных состояний в щели подвижности (рис. 3, [4]), сдвигу уровня Ферми и изменению свойств, связанных с электронной подсистемой (табл. 1).

Несмотря на широкое применение метода структурной модификации свойств для различных некристаллических полупроводниковых материалов и приборов на

[¶] E-mail: popov@b14s1nt.mpei.ac.ru

Таблица 1. Уровни структурной модификации

Уровень	Изменения структуры	Способ воздействия	Характеристика чувствительных свойств	Группы чувствительных свойств	Примеры чувствительных свойств
1	Ближний порядок в расположении атомов	Различные методы и режимы получения	Все свойства	Все свойства	Все свойства
2	Средний порядок в расположении атомов	Воздействия в период изготовления или термообработок внешними факторами	Свойства, связанные с перегруппировкой структурных единиц	Механические свойства, фазовые переходы	Вязкость, твердость, модуль Юнга, фотожатие пленок, температура и энергия активации кристаллизации
3	Морфология	Изменения режимов получения и обработок	Свойства, зависящие от макронеоднородностей	Электрические, оптические	Электропроводность на переменном токе
4	Подсистема дефектов	Изменения режимов получения; обработки, воздействующие на подсистему дефектов	Свойства, зависящие от распределения плотности локализованных состояний и от положения уровня Ферми	Электрические, фотоэлектрические	Полевая зависимость электропроводности

их основе (халькогенидных стеклообразных полупроводников [3,5,6], a -Si:H [4,7–9], a -SiC:H [10], a -C [2,11]), остается открытым вопрос о границах применимости того или иного уровня структурной модификации. Для ответа на этот вопрос проанализируем эффективность изменения структуры на различных, упомянутых выше, уровнях в ковалентных полупроводниковых материалах IV, V и VI групп Периодической таблицы элементов (углерод, кремний, германий, фосфор, мышьяк, сурьма, сера, селен, теллур), а также в ряде систем на их основе.

Изменения структуры на уровне ближнего порядка в расположении атомов

Первый уровень структурной модификации предполагает существенные изменения ближнего порядка в расположении атомов, т.е. изменения гибридизации электронных орбиталей всех или большинства атомов, составляющих образец. Долгое время единственным и уникальным в этом плане элементом из рассматрива-

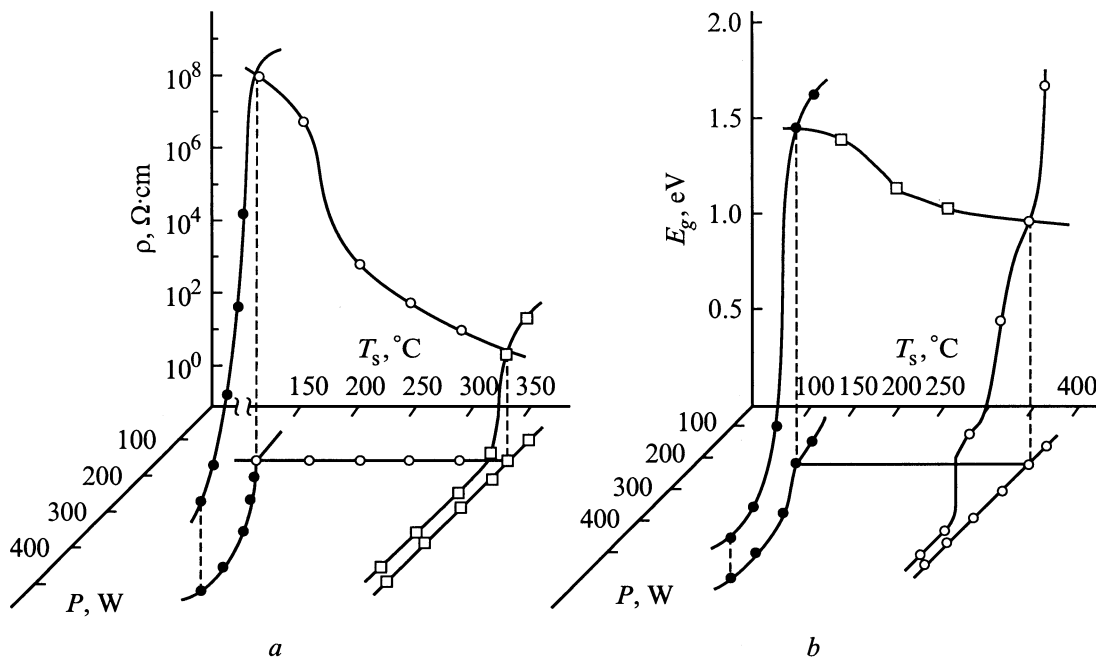


Рис. 1. Зависимости удельного сопротивления ρ (a) и ширины оптической щели E_g (b) пленок a -C:H от режимов их изготовления. (T_s — температура подложки, P — мощность высокочастотного разряда).

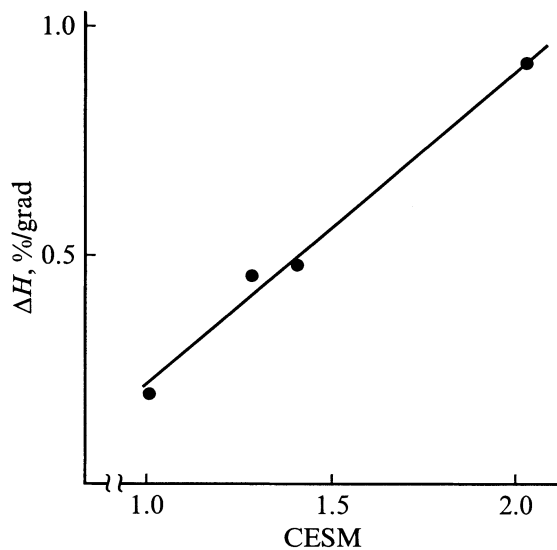


Рис. 2. Зависимость величины изменения микротвердости ΔH халькогенидных стеклообразных полупроводников в результате изменения тепловой предыстории материала от величины критерия эффективности структурной модификации (CESM).

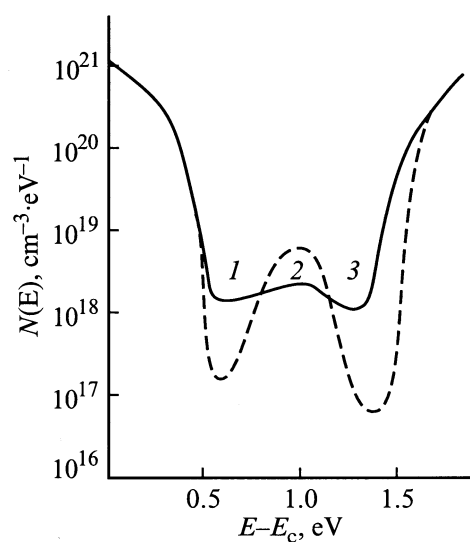


Рис. 3. Распределение по энергии плотности локализованных состояний $N(E)$ в шели подвижности $a\text{-Si:H}$ до (сплошная линия) и после (штриховая) обработки ультрафиолетовым излучением (доза 10^{19} см^{-2}): 1 — по результатам применения метода постоянного фотоответа, 2 — по результатам моделирования температурной зависимости проводимости, 3 — по результатам анализа токов, ограниченных пространственным зарядом.

емых материалов являлся углерод, имеющий аллотропные кристаллические формы алмаза (sp^3 -гибридизация) и графита (sp^2 -гибридизация). Открытие в 1960 году карбинов (sp -гибридизация) [12] послужило лишь дополнительным подтверждением уникальности углерода. Вместе с тем следует отметить, что были работы,

свидетельствующие о возможности при определенных условиях существенного изменения ближнего порядка и в случае других из рассматриваемых элементов. Так, в работах [13,14] при кристаллизации тонких пленок селена электронным пучком были получены кубические модификации α и β кристаллического селена с координацией атомов, равной 4 и 6 соответственно. Однако эти работы в то время не привлекли достойного внимания научной общественности.

Кардинально монополия углерода на возможность существования форм с различной гибридизацией электронных орбиталей и, следовательно, с различной координацией атомов была нарушена серией работ [7–9]. В этих работах были открыты новые формы кремния, возникающие при определенных условиях в аморфных пленках кремния и в $a\text{-Si:H}$ — силицин, с sp -гибридизацией электронных орбиталей и координацией атомов, равной 2, и форма с sp^2 -гибридизацией и координацией атомов, равной 3. Правда, следует отметить, что, как в этих работах по кремнию, так и в работах [13,14] по селену, новые формы были получены только при определенных и весьма специфических условиях.

Таким образом, в рассматриваемой группе ковалентных полупроводниковых материалов (периоды 2–5, группы элементов IV A–VI A) изменения структуры на уровне ближнего порядка в расположении атомов обнаружены у элементов группы IV A, периодов 2 и 3 (C, Si) и группы VI A, периода 4 (Se) (см. табл. 2), т.е. у трех элементов из рассматриваемых девяти. К этому следует добавить увеличение первого координационного числа от 2 до 3 в расплаве теллура (при температуре 600°C) при сохранении ковалентного характера химических связей [15]. Упомянутые элементы по строению электронных оболочек и по другим параметрам не имеют принципиальных отличий от других рассматриваемых материалов. Исходя из сказанного разумно предположить, что изменение структуры на уровне

Таблица 2. Уровень ближнего порядка

Периоды	Элементы					
	IV A	N_1	V A	N_1	VI A	N_1
2	${}^6_{12}\text{C}$	2				
		3				
		4				
3	${}^{14}_{28}\text{Si}$	2				
		3	${}^{15}_{31}\text{P}$	3	${}^{16}_{32}\text{S}$	2
		4				
4	${}^{32}_{72.5}\text{Ge}$	2				
		3	${}^{33}_{75}\text{As}$	3	${}^{34}_{79}\text{Se}$	2
		4				4
5		2				6
		3	${}^{51}_{122}\text{Sb}$	3	${}^{52}_{128}\text{Te}$	3 — расплав
		4				2

Примечание. N_1 — первое координационное число.

Таблица 3. Уровни среднего порядка и морфологии

Группы		Системы $A_x^{IV}(A_x^V)B_{1-x}^{VI}$, значения x							Группа
IV A	V A	0.60	0.50	0.40	0.33	0.25	0.20	0.11	VI A
Ge					GeSe ₂	GeSe ₃	GeSe ₄	GeSe ₈	Se
4					2.66	2.50	2.40	2.22	2
4					2.40	2.30	2.24	2.12	2
Ge			GeS	Ge ₂ Se ₃	GeS ₂	GeS ₃	GeS ₄	GeS ₈	S
4			3.00	2.80	2.66	2.50	2.40	2.22	2
4			2.73	2.49	2.30	2.23	2.19	2.10	2
	As	As ₂ Se ₃	AsSe	As ₂ Se ₃	AsSe ₂	AsSe ₃	AsSe ₄	AsSe ₈	Se
	3	2.60	2.50	2.40	2.33	2.25	2.20	2.11	2
	3	2.53	2.42	2.31	2.25	2.19	2.16	2.09	2
	As	As ₃ S ₂	AsS	As ₂ S ₃	AsS ₂	AsS ₃	AsS ₄	AsS ₈	S
	3	2.60	2.50	2.40	2.33	2.25	2.20	2.11	2
	3	2.49	2.38	2.26	2.22	2.17	2.14	2.08	2

Примечание. I — порог жесткости для чисто ковалентных связей; II — порог жесткости с учетом ионности связей; верхний ряд — среднее координационное число, нижний ряд — $N_1(1 - I_c)$, где I_c — коэффициент ионности химических связей, N_1 — первое координационное число.

ближнего порядка не является уникальным свойством углерода, а присуще всем рассматриваемым ковалентным полупроводниковым материалам. Экспериментальное подтверждение данного предположения получено для углерода, кремния и селена, а для других элементов является делом времени и внимания исследователей к проблеме.

Изменения структуры на уровне среднего порядка

При втором уровне структурной модификации получаемые различия в атомной структуре обусловлены изменениями на уровне среднего порядка в расположении атомов (распределение величин и знаков двугранных углов, степень полимеризации молекул, степень разупорядоченности сплавов и т. п.). Максимально возможные изменения структуры в этом случае количественно могут быть оценены по величине критерия эффективности структурной модификации, который в упрощенном виде выражается как [3]

$$CESM = \frac{VEC - N}{N(1 - I_c - M)}, \quad (1)$$

где VEC — средняя концентрация валентных электронов на атом, N — среднее координационное число, I_c — коэффициент ионности химических связей, M — степень металлизации связей.

Значения $CESM$ изменяются в пределах от 2 для серы и селена до 0 для кремния. При этом существуют некоторые граничные значения $CESM$ [3], ниже кото-

рых изменения свойств материала путем структурной модификации на этом уровне становятся невозможны. Из сказанного вытекает вопрос: Чем определяется и где проходит граница применимости структурной модификации на уровне среднего порядка в расположении атомов?

На качественном уровне можно сказать, что эта граница определяется жесткостью структурной сетки: для изменений на уровне среднего порядка в расположении атомов необходима определенная подвижность структурной сетки, наличие шарнирных связей. Исходя из сказанного разумно предположить, что указанная граница соответствует порогу жесткости структурной сетки [16–18], при котором среднее число силовых констант на атом становится равным числу степеней свободы. В [17] определено значение критического координационного числа, соответствующего порогу жесткости структурной сетки для халькогенидных стекол: $N_c = 2.4$. Для систем Ge–Se, Ge–S, As–Se, As–S порог жесткости в этом случае показан сплошной линией в табл. 3.

Однако экспериментальные исследования для этих систем (см. работу [19] и ссылки в ней) показали, что фактически порог жесткости находится при более высоких значениях среднего координационного числа. В [20] было показано, что причина расхождения расчетных и экспериментальных значений порога жесткости заключается в пренебрежении ионной составляющей и металлизацией химических связей. Порог жесткости для перечисленных выше систем с учетом ионности химических связей показан в табл. 3 двойной сплошной линией. В соответствии со сделанным предположением эта же линия является границей применимости второго уровня структурной модификации.

Изменения структуры на уровне морфологии

Под морфологией пленок некристаллических материалов понимается наличие в них микронеоднородностей (столбов, глобул, конусов и т.п.). Определенная морфология (столбчатая структура) была обнаружена в пленках $a\text{-Si:H}$ в 1979 году [21]. В работах Лигачева (см. [22] и ссылки в ней) показано, что неоднородности являются характерной чертой пленок аморфных тетраэдрических полупроводников ($a\text{-Si:H}$, $a\text{-C:H}$, $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H}$), и установлена взаимосвязь между усредненными параметрами морфологии (поперечные размеры столбов), спектрами электронных состояний и свойствами материала.

Следует отметить, что необходимым условием получения любого твердого некристаллического материала является термодинамически неравновесный процесс его изготовления. В соответствии с принципами теории самоорганизации (синергетики) следствием неравновесности процесса формирования материала является появление в нем неоднородностей (или определенной морфологии). Таким образом, исходя из общих соображений следует предположить наличие макронеоднородностей во всех рассматриваемых некристаллических полупроводниках. Вместе с тем, в то время как наличие определенной морфологии в пленках тетраэдрических некристаллических полупроводников твердо установлено и многократно подтверждено (см. ссылки выше), в случае стеклообразных материалов, как правило, наблюдается "бесструктурная" гладкая поверхность. Причина указанного противоречия, вероятнее всего, заключается в неопределенности границы между "макронеоднородностями" и "микронеоднородностями".

Поскольку большинство экспериментальных данных свидетельствует о наличии определенной морфологии в пленках тетраэдрических аморфных полупроводников и о возможности получения однородных "бесструктурных" пленок стеклообразных полупроводников, можно сделать предположение (по крайней мере на сегодняшний день), что 3-й уровень структурной модификации применим для некристаллических материалов с жесткой структурной сеткой, а линия, соответствующая порогу жесткости (табл. 3), отделяет границу его применимости от границы применимости 2-го уровня структурной модификации.

Изменения структуры на уровне подсистемы дефектов

Четвертый уровень структурной модификации обусловлен изменениями в подсистеме дефектов под воздействием либо условий изготовления образцов, либо различных внешних факторов и проявляется в изменении спектра локализованных состояний в запрещенной зоне, что в свою очередь ведет к изменению свойств материала.

Таблица 4. Уровень подсистемы дефектов

Группы		Системы		Группа
IV A	V A	$A_2^V B_3^{VI}$	$A^{VI} B^{VI}$	VI A
C	P As			
Si				
Ge		As_2S_3	S–Se	S
		As_2Se_3	Se–Te	Se
		As_2Te_3		Te

В [23,24] был обнаружен эффект псевдолегирования аморфного кремния, изменяющийся в зависимости от условий изготовления образца.

В [4] существенное изменение спектра локализованных состояний в $a\text{-Si:H}$, обусловленное изменением соотношения между комплексами Si-H , Si-H_2 и Si-H_3 , было получено благодаря обработке образцов ультрафиолетовым излучением.

Влияние слабых электрических и магнитных полей на квазимолекулярные дефекты и свойства стеклообразных селена, триселенида мышьяка и материалов системы селен–теллур было обнаружено в [25,26]. В [27] эти результаты распространены на серу и трисульфид мышьяка.

Таким образом, 4-й уровень структурной модификации экспериментально наблюдается как в тетраэдрическом материале с жесткой ковалентной структурной сеткой ($a\text{-Si:H}$), так и в стеклообразных материалах шестой группы и халькогенидных стеклах $A^V - B^{VI}$ (табл. 4).

Из сказанного можно сделать заключение, что структурная модификация на уровне подсистемы дефектов, так же, как и структурная модификация на уровне ближнего порядка, присуща всем рассматриваемым некристаллическим полупроводниковым материалам.

Заключение

Существуют по крайней мере 4 уровня структурной модификации свойств некристаллических полупроводников, различающиеся изменениями структуры материала.

Управление свойствами некристаллических полупроводников путем изменения структуры на уровне ближнего порядка в расположении атомов принципиально возможно для всех рассматриваемых материалов.

Также для всех рассматриваемых материалов применим 4-й уровень структурной модификации — управление свойствами путем воздействия на подсистему дефектов.

Управление свойствами путем изменения среднего порядка в расположении атомов возможно для стеклообразных полупроводников, обладающих большими значениями CESM, а граница применимости данного уровня соответствует порогу жесткости структурной сетки, рассчитанному с учетом ионности химических связей. По другую сторону от указанной границы (материалы с

жесткой структурной сеткой) находится область применимости 3-го уровня структурной модификации — путем изменения морфологии пленок полупроводника.

Список литературы

- [1] А.И. Попов. *Тр. междунар. конф. "Аморфные полупроводники-80"* (Кишинев, 1980) с. 150.
- [2] С.Н. Стукач. Автореф. канд. дис. (М., 1996).
- [3] A.I. Popov, N.I. Michalev, V.K. Shemetova. *Phil. Mag.*, **B47**, 73 (1983).
- [4] И.А. Попов. *ФТП*, **30**, 466 (1996).
- [5] О.В. Лукша, Ю.Ю. Фирцак, П.А. Феннич, В.П. Иваницкий. В кн.: *Сложные полупроводники (получение, свойства, применение)*, под ред. Д.В. Чепура (Ужгород, 1981) с. 121.
- [6] A.I. Popov, I.A. Domoguyad, N.I. Michalev. *Phys. St. Sol. (a)*, **106**, 333 (1988).
- [7] А.Ф. Хохлов, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. *Письма ЖЭТФ*, **67**, 646 (1998).
- [8] А.И. Машин, А.Ф. Хохлов. *ФТП*, **33**, 1001 (1999).
- [9] А.И. Машин. Автореф. докт. дис. (Нижегород, 1999).
- [10] В.А. Лигачев, Н.Н. Свирикова, В.А. Филиков, Н.Д. Васильева. *ФТП*, **30**, 1591 (1996).
- [11] В.А. Лигачев, А.И. Попов, С.Н. Стукач. *ФТП*, **28**, 2145 (1994).
- [12] А.М. Сладков, В.В. Коршак, Ю.П. Кудрявцев, В.И. Касаточкин. Диплом на открытие № 107 от 06.12.71 с приоритетом от 04.11.60. [Открытия СССР 1972 г. Бюлл. изобр., № 6, 3 (1972)].
- [13] А.И. Андриевский, И.Д. Набитович, П.К.Кринякович. *ДАН СССР*, **124**, 321 (1959).
- [14] А.И. Андриевский, И.Д. Набитович. *Кристаллография*, **5**, 465 (1960).
- [15] Ю.Г. Полтавцев. *Структура полупроводниковых расплавов* (М., Металлургия, 1984).
- [16] J.C. Phillips. *Non-Cryst. Sol.*, **34**, 153 (1979).
- [17] J.C. Phillips. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **3**, ch. 21, 705 (1979).
- [18] J.C. Phillips. *Phys. St. Sol. (b)*, **101**, 473 (1980).
- [19] R.L. Capelleti, S.S. Yun, H. Li, R.N. Enzweiler, P. Boolchand. *Phys. Rev. B*, **39**, 8702 (1989).
- [20] А.И. Попов. *Физика и химия стекла*, **20**, 803 (1994).
- [21] J.C. Knights, R.A. Lujan. *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 214 (1979).
- [22] В.А. Лигачев. Автореф. докт. дис. (М., 1998).
- [23] О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова, М.М. Мездрогина, К.Л. Сорокина, У.С. Бабаходжаев. *ФТП*, **23**, 1737 (1989).
- [24] О.А. Голикова. *ФТП*, **25**, 1517 (1991).
- [25] С.А. Дембовский, С.А. Козюхин, Е.А. Четкина, С.П. Вихров, А.Л. Денисов, Ю.Н. Кобцева. *Сб. докл. междунар. конф. "Аморфные полупроводники-84"* (Габрово, 1984) т. 1, с. 88.
- [26] С.А. Дембовский, Е.А. Четкина, С.А. Козюхин. *Письма ЖЭТФ*, **41**, 74 (1985).
- [27] С.А. Дембовский, А.С. Зюбин, Ф.В. Григорьев. *ФТП*, **32**, 944 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Levels and application possibilities of the structural modification method to non-crystalline semiconductors

A.I. Popov, V.A. Vorontsov, I.A. Popov

Moscow Power Engineering Institute
(The Technical University),
111250 Moscow, Russia

Abstract The structural modification is the method of controlling non-crystalline semiconductor properties by changing the material structure without violating its chemical composition. It is shown that there are at least four levels of the structural modification. These levels differ depending on the character of structural changes: the level of short range order; the level of medium range order; the level of the morphology and the level of a defect subsystem. Each level mentioned above leads to changes of a specific group of material properties. Application possibilities of various levels of the structural change to non-crystalline semiconductors of IV–VI groups of the periodic table and to some compounds are being discussed. The application limits of the structural modification levels are determined.