

a-Si:H 中杂质和缺陷态的电子统计理论

陈光华 彭应全 陈继红

(兰州大学物理系)

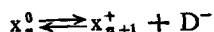
1986年4月16日收到

提 要

本文对 a-Si:H 中掺杂和缺陷机制提出了一个多能级模型,并应用了统计物理学的方法计算了 a-Si:H 的掺杂效率 η 。所得结果,不仅包括了 Street 等人在此问题的全部讨论,而且还区分了重掺杂与轻掺杂有所不同,轻掺杂时的 η 与正常情况讨论一致,只有重掺杂时才出现 $\eta \propto \tilde{N}^{-1/2}$ 规律。

一、引 言

最近, Street^[1], Robertson^[2] 等人,对 a-Si:H 中掺杂和缺陷机制提出了一个新的模型。认为 V 族(如 P)或 III 族(如 B)原子在 a-Si:H 中是遵守 8-N 法则的, N 为原子的价电子数。即当 $N \geq 4$ 时,该原子的配位数 $N_c = 8 - N$; 当 $N < 4$ 时, $N_c = N$ 。这显然同单晶 Si 中的替代式掺杂机制是完全不同的。根据这种新的掺杂模型,



(对 V 族为 $P_n^0 \rightleftharpoons P_{n+1}^+ + D^-$),

即掺杂的同时又可以诱导产生荷电的缺陷态 D^- (或对 III 族为 D^+) 来。并应用了这个模型成功地说明了 a-Si:H 膜的两个主要实验事实:

- 1) 在高掺杂情况下, E_F 不可能进入扩展态,因而不会出现简并导电现象。
- 2) 从这个模型出发,利用质量作用定律推导出对于重掺杂时的掺杂效率 $\eta \propto 1/\sqrt{\tilde{N}}$ 的实验规律。

本文将用严格的统计力学的方法处理了这个问题,但其模型并不象 Street 等人那样简单化,而是一个多能级的问题。此模型不仅能包括 Street 等人的全部讨论,而且还区分了重掺杂和轻掺杂有所不同。轻掺杂时其掺杂效率满足正常的关系,而只有重掺杂时才出现 $\eta \propto (\tilde{N})^{-1/2}$ 规律。

二、理论模型和统计方法

我们假定在 n 型掺杂的 a-Si:H 中悬挂键存在的形式为 D^+ , D^0 , D^- , 掺入的磷原子存在的形式为 P_1^+ , P_2^0 和 P_3^- 。之所以这样假设,是因为我们没有理由说明哪一种形式在 a-Si:H 中不存在。对于每一种形式又有很多种微观组态,这些组态的能量是不同

的,有可能相差甚大.若仅考虑最近邻原子的作用(如图 1 和图 2 所示),这些可能的组态在带隙中可能形成连续能级.在本文中,为简化运算,假定 D^+ , D^0 , D^- , P_4^+ , P_3^0 和 P_2^- 都具有单一能级,其能量依次为 E_0 , E_1 , E_2 , E_3 , E_4 和 E_5 ,简并度依次为: g_0 , g_1 , g_2 , g_3 , g_4 和 g_5 .

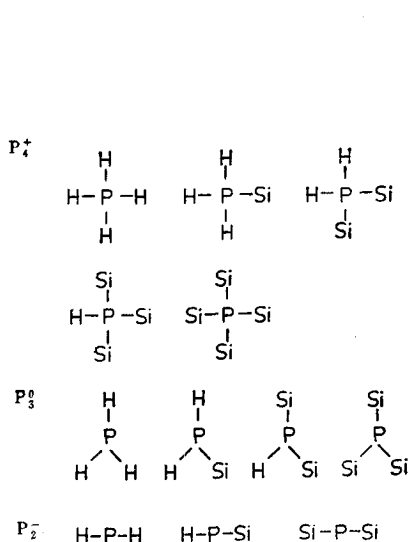


图 1 磷在 a-Si:H 中可能的组态 就每一种组态而言,由于受到周围原子作用的程度不同,它们的键长和键角都可能是不同的,因而每一种组态可有连续分布的很多能量状态

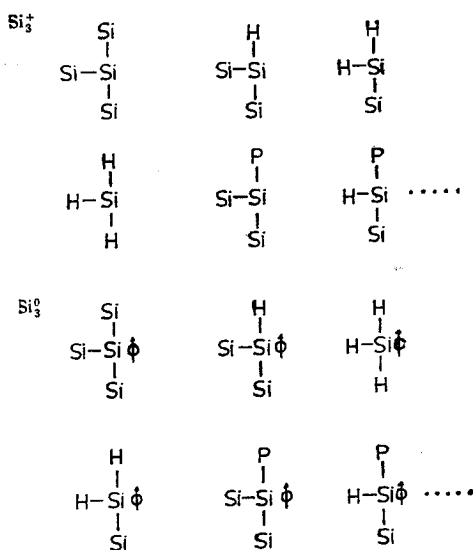


图 2 硅悬挂键存在的可能的组态(对 Si_3^+ , 可在 Si_3^0 上再加一个自旋相反的电子即可)

首先计算缺陷能级的简并度(如图 2 所示),对 D^+ 和 D^- ,处于结合态的电子自旋只能有一种方式,因此 D^+ 和 D^- 的简并度为 1,



即 $g_2 = g_0 = 1$,同理 $g_3 = g_5 = 1$. 而 D^0 中的一个单电子自旋有两种取向,因此 $g_1 = 2$,同理 $g_4 = 2$.

由于在 a-Si:H 中,不仅存在着定域化的杂质和缺陷中心,而且它们又同 a-Si:H 的导带、价带交换电子,所以必须将整个 a-Si:H 样品看作成一个孤立系统,也就是说在计算中必须同时考虑杂质和缺陷以及导带和价带的电子分布情况^[3]. 应用 Shockley 等人处理多能级杂质和缺陷态占据几率的方法^[4],可以求出它们的分布情况. 由于非晶态半导体的电导率很小,对占据在缺陷态上的电子可以忽略其相互作用,其分布可以看作定域分布. 忽略带尾态和除 D^+ , D^0 , D^- , P_4^+ , P_3^0 和 P_2^- 以外的其它缺陷态,其能带图如图 3 所示.

a-Si:H 中的电子可分为两类:一类为占据在缺陷态上的电子,其微观状态数为

$$W_1 = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \cdot \prod_i g_i^{n_i}, \quad (2)$$

其中 n_i 为分布在能级 E_i 上的电子数, N 为总的缺陷态或缺陷态密度. 另一类为分布在导带上的电子, 这部分电子的微观状态数为

$$W_2 = \prod_i \frac{w_c}{n_c! (w_c - n_c)!}. \quad (3)$$

系统总的微观状态数为

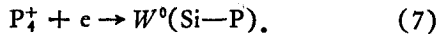
$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (4)$$

用统计物理学的方法可得到^[3,5]

$$n_i = \frac{N g_i e^{\frac{E_F - E_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{\frac{E_F - E_j}{kT}}} = \frac{N g_i e^{-E_i/kT}}{\sum_j g_j e^{-E_j/kT}} = \alpha_i N, \quad (5)$$

$$\alpha_i = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_j g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}}. \quad (6)$$

根据 Ishii 等人对掺杂非晶硅光致结构变化的理论模型^[6], P_4^+ 吸引电子陷阱后与周围的 Si 原子形成了 Si—P 键. 当此键很弱时, 即键长很长时, Si—P 键实际上相当于一个悬挂键 D^0 ,



根据上式的反应, 弱中性键 $W^0(\text{Si—P})$ 的密度应当正比于 P_4^+ 的浓度和电子浓度. 而非常弱以

致于蜕变成中性悬挂键 D^0 的密度 N_1' 应正比于 W^0 的密度, 于是

$$N_1' = cn[P_4^+], \quad (8)$$

而

$$[P_4^+] \simeq n.$$

故(8)式变为

$$N_1' = cn^2. \quad (9)$$

因此样品中总的悬挂键密度为

$$N_1 = N_1^0 + N_1' = N_1^0 + cn^2. \quad (10)$$

另一方面, 由方程(5),

$$N_1 = n_1 = \alpha_1 N, \quad (11)$$

$$N = \sum_i n_i = \sum_i N_i = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5$$

$$= N_0 + N_1 + N_2 + \tilde{N}$$

$$= N_0 + N_1' + N_2 + \tilde{N} + cn^2. \quad (12)$$

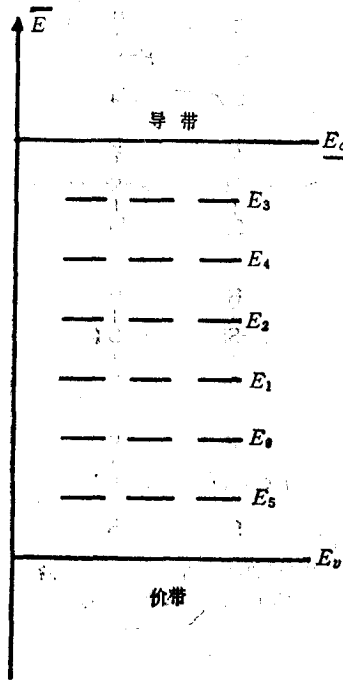


图3 简化的 a-Si:H(P) 能带示意图

结合(10),(11)和(12)式得

$$n = \left[\frac{\alpha_1(N_0 + N_2 + \tilde{N}) - (1 - \alpha_1)N_1^0}{c(1 - \alpha_1)} \right]^{1/2}. \quad (13)$$

则掺杂效率为

$$\eta = \frac{n}{\tilde{N}} = \left[\frac{\alpha_1(N_0 + N_2 + \tilde{N}) - (1 - \alpha)N_1^0}{c(\tilde{N})^2 \cdot (1 - \alpha_1)} \right]^{1/2}, \quad (14)$$

其中 $\tilde{N} = N_1 + N_2 + N_3$ 为总的磷掺杂浓度, N_1^0 为无掺杂时的中性悬挂键密度, N_0 为 D^+ 的浓度, N_2 为 D^- 的浓度,

$$\alpha_1 = \frac{g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} < 1.$$

以上的计算模型,也适用于掺硼的 P 型 a-Si:H 的情况.

三、讨 论

1. 对于轻掺杂情况,即 $\tilde{N} \ll N_2$ 时,对 N_0 和 N_2 也可以表示为两部分,

$$N_0 = N_0^0 + N_0', \quad (15)$$

$$N_2 = N_2^0 + N_2', \quad (16)$$

其中 N_0^0, N_2^0 为无掺杂时的浓度,而 N_0' 和 N_2' 为掺杂所诱导的浓度. 轻掺杂时, $N_0^0 \gg N_0', N_2^0 \gg N_2'$, 则由(14)式得轻掺杂时的掺杂效率为

$$\eta = c_e / \tilde{N}. \quad (17)$$

2. 对重掺杂情况 ($\tilde{N} \gg N_2, N_1^0, N_2$), 由(14)式得

$$\eta = c_h / \sqrt{\tilde{N}}. \quad (18)$$

重掺杂时,由于 $\tilde{N}$ 很大,所以掺杂效率很低,这正是 Street 所讨论过的情况.

至此,我们已获得了非晶态半导体掺杂 (n 型) 的完整图象: P 掺入后,一部分 P 原子发生电离而放出电子形成 P_1^+ 中心,这些电子的存在又影响了附近 Si 原子与 P_1^+ 原子的电荷分布,从而导致了非晶材料的结构变化,又产生了 Si_3 缺陷中心(即荷负电的悬挂键). 这样杂质掺得越多,缺陷态也就越多,从而使费密能级难以向上移动,结果会使掺杂效率降低.

参 考 文 献

- [1] R. A. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 1187.
- [2] J. Robertson, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 3817.
- [3] 陈光华、刘惠春, *物理学报*, **33**(1984), 93.
- [4] S. C. Shockley and J. T. Last, *Phys. Rev.*, **107**(1957), 392.
- [5] 陈仁烈, *统计物理引论*, 人民教育出版社, (1979), 第四章.
- [6] N. Ishii, M. Kumeda and T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(1985), 1244.

STATISTICAL THEORY OF IMPURITIES AND DEFECTS IN a-Si:H

CHEN GUANG-HUA PENG YING-QUAN CHEN JI-HONG

(Department of Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

This article presents a multi-level model on the doping mechanism and defect state in the gap of a-Si:H films, and calculates the doping efficiency η using the method of statistical physics. It was found that the results from the model and calculation not only cover all arguments of Street et al., but also make a distinction between heavy and light doping. The η of light doping agrees with usual results, only heavy doping obeys $\eta \propto N^{-1/2}$ low.