

ДИФФУЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ПЛЕНОК $a\text{-Si} : \text{H}$ ПРИМЕСЯМИ Sn, Ag, Fe И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аблова М. С., Куликов Г. С., Першеев С. К., Ходжаев К. Х.

На основе изучения в интервале температур 290—525 °С диффузии и растворимости примесей олова, железа и серебра в пленках аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si} : \text{H}$) определен режим диффузионного легирования, получены диффузионно легированные этими металлами пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ и исследована их темновая и фотопроводимость. Диффузионное легирование металлами приводит к появлению больших энергий активации электропроводности (до 1.4 эВ, т. е. $E_1^a > E_g^a/2$), не типичных для собственного материала. Циклический нагрев легированных пленок в интервале температур 20—200 °С приводит к постепенному возврату их электрических свойств к свойствам исходного $a\text{-Si} : \text{H}$, что подобно явлению распада пересыщенного твердого раствора в кристаллах.

В процессе изготовления и эксплуатации приборов на основе аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si} : \text{H}$ (солнечных преобразователей, фотодиодов, $p-i-n$ -диодов, тонкопленочных полевых транзисторов и т. д.) примеси элементов, входящие в состав контактов и контактных слоев, могут диффундировать в слой $a\text{-Si} : \text{H}$, приводя к изменению параметров прибора. В частности, одной из проблем, возникающих при изготовлении приборов со структурой «стекло—слой ИТО—($p-i-n$)—металл», является диффузия входящих в состав ИТО примесей индия и олова, приводящая к деградации p^+i -перехода [1, 2]. Внимание с этой точки зрения заслуживают также примеси серебра и железа, первое из которых используется для создания отражающего контактного слоя, а второе применяется в качестве материала подложки. Однако целенаправленных исследований влияния примесей, вводимых в слой $a\text{-Si} : \text{H}$ диффузионным легированием, на электрофизические свойства материала, за исключением работ по введению в $a\text{-Si}$ и $a\text{-Si} : \text{H}$ примеси лития [3-5], насколько нам известно, не проводилось.

Цель настоящей работы — определение режима диффузионного насыщения пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ примесями Sn, Ag, Fe и исследование влияния диффузионно введенных примесей на темновую и фотопроводимость такого материала.

Пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ толщиной 0.9 мкм были получены разложением моносилана в плазме ВЧ разряда при температуре подложки (кварца или монокристаллического кремния) 290 °С. Содержание водорода в пленках, по данным ИК поглощения, составляло ~13 ат%. Для определения режима диффузионного насыщения были измерены коэффициенты диффузии и растворимость указанных примесей в пленках собственного материала $a\text{-Si} : \text{H}$, поскольку такие данные известны только для $c\text{-Si}$ [6-9], а также для $a\text{-Si} : \text{H}$, легированного фосфором [10]. Диффузия примесей осуществлялась в интервале температур 290—525 °С из слоя радиоактивного изотопа $^{119\text{m}}\text{Sn}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{59}Fe , напыленного на поверхность пленки. Концентрационные профили примесей, по которым вычислялись коэффициенты диффузии, определялись послышним анализом остаточной радиоактивности пленки [11]. За величину растворимости принимался равномерный по толщине пленки максимальный уровень насыщения примесью. На рис. 1 приведены полученные нами температурные зависимости растворимости олова, серебра и железа в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$. В отличие от олова и железа

растворимость серебра носит ретроградный характер с максимумом при 400 °С. По этой и другим причинам эта температура была выбрана в качестве оптимальной для диффузионного насыщения металлами пленок $a\text{-Si} : \text{H}$. Время насыщения

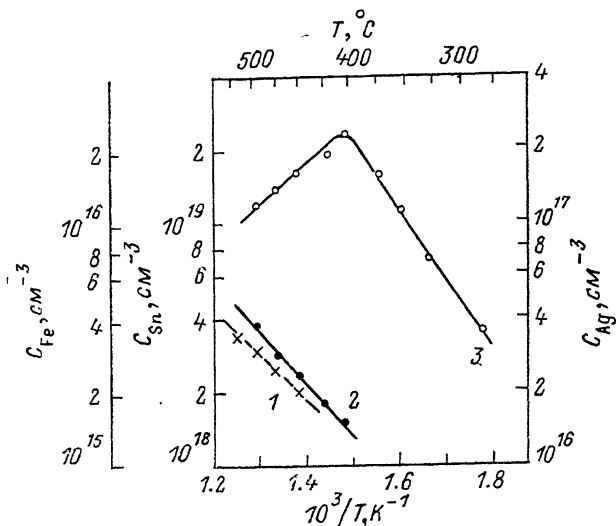
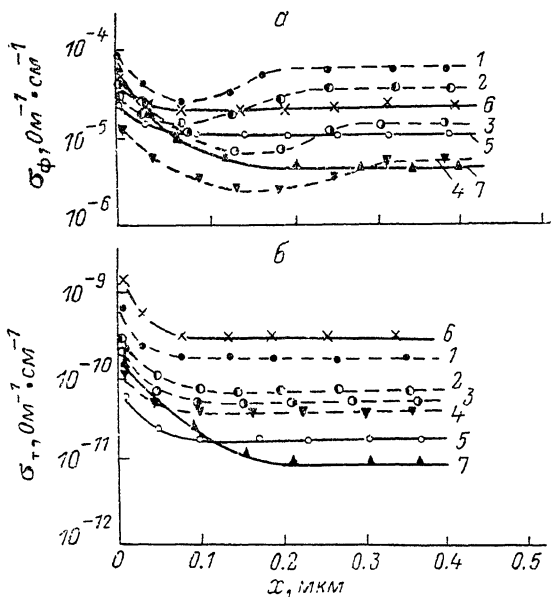


Рис. 1. Температурная зависимость растворимости серебра, олова и железа в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$, диффузионно насыщенных этими примесями.

1 — Fe, 2 — Sn, 3 — Ag.

ния определялось с учетом коэффициентов диффузии и растворимости данного металла. Оно составляло для серебра и железа 40 мин, для олова 14 ч (с учетом быстрой и медленной диффузионных компонент серебра и железа). Это соответствовало введенным в пленки



и проконтролированным методом меченых атомов концентрациям металла: $N_{\text{Ag}} = 2.4 \times 10^{17}$, $N_{\text{Sn}} = 1.4 \cdot 10^{18}$, $N_{\text{Fe}} = 1.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Далее на таких диффузионно легированных нерадиоактивными металлами пленках, а также на исходной и контрольных нелегированных пленках, отожженных при температурах и временах, соответствующих таковым при диффузии

Рис. 2. Изменение распределения фотопроводимости (а) и темновой проводимости (б) по толщине пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ в результате отжига (2—4) и диффузионного насыщения примесью (5—7) при 400 °С.

Время отжига, мин: 2 — 10, 3 — 40, 4 — 84 · 10². Легирующие металлы: 5 — Sn, 6 — Ag, 7 — Fe. Кривые 1 — для исходных неотжженных пленок.

оном легировании, проводились измерения распределения темновой и фотопроводимости по толщине пленки (рис. 2, а, б). Сравнение значений темновой и фотопроводимости легированных (кривые 5—7) и контрольных (кривые 2—4) пленок свидетельствует о проявлении легирующего эффекта, большего для примесей железа, серебра и меньшего для олова. Эффект донорного характера проявляется в увеличении электропроводности пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, легированных серебром, а эффект акцепторного характера (компенсирующий) — в уменьшении электропроводности пленок, легированных железом или оловом.

Качественно наблюдаемый легирующий эффект указанных примесей в $a\text{-Si} : \text{H}$ согласуется с их поведением в $c\text{-Si}$ [8-12]. Аналогичный характер поведения проявляют олово и железо в пленках $a\text{-Si} : \text{H}$, легированных этими примесями в процессе выращивания [13-17]. Отметим, что акцепторный характер поведения олова в $a\text{-Si} : \text{H}$ может быть связан с образованием комплексов SnO_2 и SnO_4 . Такие комплексы были обнаружены с помощью мессбауэровской спектроскопии в наших пленках, легированных оловом.¹

Укажем также на то, что легирование пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ примесями металлов улучшает однородность распределения фотопроводимости по их толщине

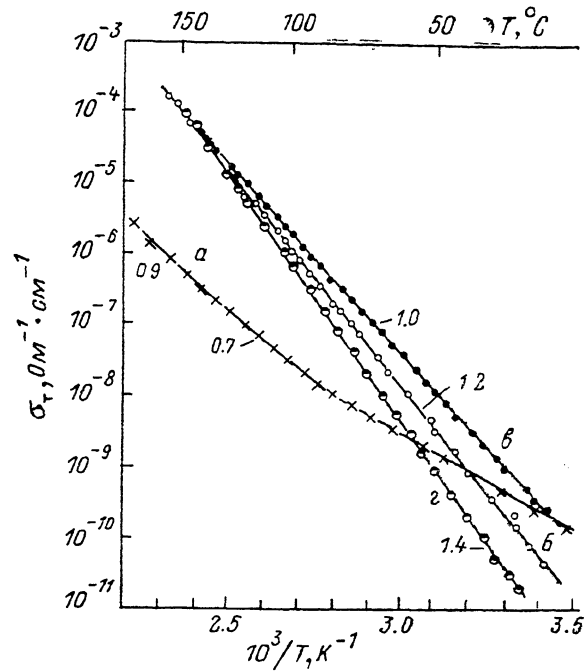


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, диффузионно легированных серебром, оловом и железом.

Образцы: a — контрольный, b , $в$, $г$ — легированные оловом, серебром, железом соответственно. Цифры у кривых — значения энергии активации (в эВ).

(рис. 2, a , кривые 2—4 и 5—7). Это может быть объяснено залечиванием металлами некоторых дефектов, присутствующих в исходной и контрольных пленках

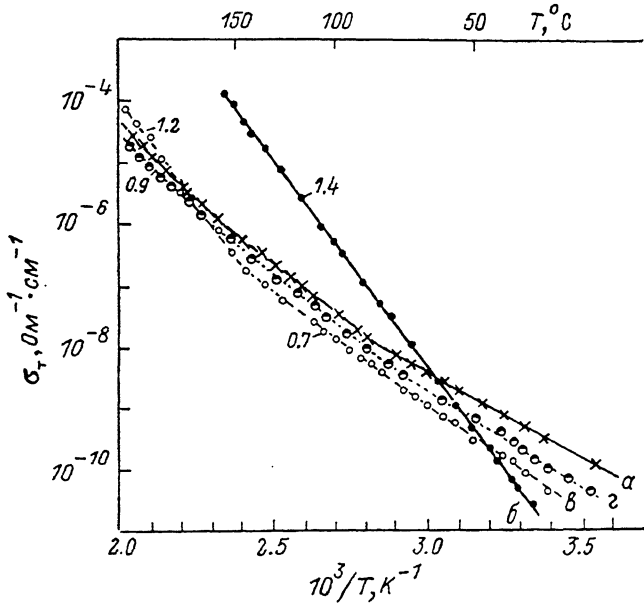


Рис. 4. Изменение характера температурной зависимости электропроводности пленки $a\text{-Si} : \text{H}$, диффузионно насыщенной железом, в результате циклического нагрева 20—200 °С.

Образцы: a — контрольный, b , $в$, $г$ — диффузионно легированный после первого, второго и третьего нагрева соответственно. Цифры у кривых — значения энергии активации (в эВ).

и обуславливающих неоднородность распределения фотопроводимости по толщине, связанную отчасти с обедненностью водородом приповерхностной и пере-

¹ Данные получены Ф. С. Насрединовым.

ходной (пленка—подложка) областей пленки вследствие экзодиффузии водорода [10].

С целью получения более полной информации о свойствах пленок, диффузионно насыщенных металлами, была исследована также температурная зависимость темновой проводимости пленок. На рис. 3 такая зависимость $\lg \sigma_T = f(1/T)$ приведена для контрольной пленки из собственного α -Si : H, отожженной 14 ч при 400 °С, и трех пленок, диффузионно насыщенных одним из металлов. Для собственного α -Si : H наблюдаются обычные для него величины электропроводности $\sim 10^{-10}$ Ом $^{-1}$ ·см $^{-1}$ при комнатной температуре и типичные для собственного материала энергии активации $E_A = 0.9$ и 0.7 эВ [18], а также иногда появляющиеся меньшие значения энергии активации [18, 19]. Кривые $\lg \sigma_T = f(1/T)$ для пленок, легированных металлами, сходны между собой и существенно отличаются от кривой для контрольного образца, в частности, большими энергиями активации. Это — особый случай, когда $E_A^2 > E_g^{h\nu} / 2$ (для наших пленок $E_g^{h\nu} = 1.86$ эВ). При этом, по-видимому, состояние аморфной матрицы с введенным в нее металлом является неустойчивым, так как нагрев таких легированных пленок до ~ 200 °С приводит к изменению характера температурной зависимости электропроводности. Это проявляется в трансформации первоначальной кривой $\lg \sigma_T = f(1/T)$ с большой и единой в исследованном температурном интервале энергией активации в кривую с двумя или тремя меньшими значениями энергии активации [см. рис. 4, где в качестве примера такое изменение кривой $\lg \sigma_T = f(1/T)$ приведено для пленки, легированной железом]. Детально кинетика такого переходного процесса нами не изучалась. Заметим лишь, что после циклического нагрева электрические свойства легированных пленок становились близкими к исходным. Быстрее всего этот процесс происходил в пленках, легированных железом. При этом отношение фотопроводимости к темновой σ_{ϕ} / σ_T по-прежнему составляло величину 10^5 — 10^6 , т. е. фотоэлектрические свойства не ухудшались.

Мы полагаем, что наблюдаемое явление обусловлено процессами, подобными процессу распада пересыщенного кристаллического раствора. При нагреве металлические примеси в аморфной матрице могут высаживаться на внутренних поверхностях, в микропорах, межстолбовых промежутках и т. д., а остальная часть аморфной матрицы очищается от них, за счет чего восстанавливаются исходные свойства. Такое явление в α -Si : H, насколько нам известно, ранее не наблюдалось, однако у него есть аналог в монокристаллическом кремнии. Так, в работах [6, 12] исследовался распад твердого раствора в образцах c -Si, диффузионно легированных примесью железа. При этом в процессе распада наблюдалось изменение электрических свойств легированных образцов, обусловленное уходом электрически активных атомов железа на центры распада (дислокации и т. п.), в результате чего электрические свойства c -Si восстанавливались до исходных, характерных для нелегированного материала.

Список литературы

- [1] Mäenpää M., Suni J., Sigurd D., Finetti M., Nicolet M. A. // Phys. St. Sol. (a). 1982. V. 72. N 2. P. 763—769.
- [2] Madan A., McMahon T. J. // Sol. Cells. 1985. V. 13. N 3. P. 265—269.
- [3] Winer K., Street R. A. // J. Appl. Phys. 1989. V. 65. N 6. P. 2272—2281.
- [4] Beyer W., Fischer R. A., Wagner H. // J. Electron. Mater. 1979. V. 8. N 2. P. 127—137.
- [5] Beyer W. // Sol. St. Commun. 1979. V. 29. P. 291—294.
- [6] Болтак Б. И., Бахадырханов М. К., Куликов Г. С. // ФТТ. 1971. Т. 13. В. 9. С. 2675—2678.
- [7] Struthers J. D. // J. Appl. Phys. 1956. V. 27. N 12. P. 1560—1561.
- [8] Болтак Б. И., Сюз Шиг-инь // ФТТ. 1960. Т. 2. В. 11. С. 2677—2684.
- [9] Yeh T. H., Hu S. M., Kostl R. H. // J. Appl. Phys. 1968. V. 30. N 9. P. 4266—4271.
- [10] Kudojarova V. Kh., Kulikov G. S., Khodzhaev K. Kh. // Proc. 5 Int. School Cond. Matter Physics. Varna, Bulgaria, 1988. P. 640—659.
- [11] Аблова М. С., Абдурахманов К. П., Абдумалипов У. Ж., Куликов Г. С., Уткин-Эдин Д. П., Ходжаев К. X. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 20—23.
- [12] Бендик Н. Т., Милевский Л. С., Гарник В. С. // ФТТ. 1970. Т. 12. В. 10. С. 1693—1701.
- [13] Андреев А. А., Голикова О. А., Насреддинов Ф. С., Нистирюк П. А., Сергеев П. П. // ФТП. 1982. Т. 16. В. 6. С. 1117—1119.
- [14] Von Reoden B., Mahan A. H., Köhenkamp R., Williamson D. L., Sanchez A., Madan A. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 66. N 1. P. 13—20.

- [15] Спдорова Т. А., Голикова О. А., Андреев А. А., Гуц З. А., Аблова М. С., Фейгельман В. А., Виноградов В. Я. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1984. Т. 20. В. 7. С. 1077—1080.
- [16] Голикова О. А., Мездрогина М. М., Кудоярова В. Х., Серегин П. П. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 8. С. 1464—1466.
- [17] Регель А. Р., Серегин П. П., Мездрогина М. М., Насрединов Ф. С., Аблова М. С., Абдуманов У. Ж. // ФТП. 1988. Т. 22. В. 1. С. 161—164.
- [18] Андреев А. А., Спдорова Т. А., Казакова Е. А., Аблова М. С., Виноградов В. Я. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 8. С. 1469—1475.
- [19] Андреев А. А., Аблова М. С., Спдорова Т. А., Казакова Е. А., Пилатов А. Г., Тургунов Т. Т. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1989. Т. 25. В. 6. С. 900—904.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Получена 18.06.1990
Принята к печати 21.06.1990
