

Модификации структуры и электрических параметров пленок аморфного гидрированного кремния, имплантированных ионами Si^+

© О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, И.Н. Петров*, Э.П. Домашевская†, В.А. Терехов†

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Центральный научно-исследовательский институт "Электрон",
Санкт-Петербург, Россия

† Воронежский государственный университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 3 июня 1999 г. Принята к печати 8 июня 1999 г.)

Определено влияние имплантации ионами кремния (с энергией Si^+ 30, 60 и 120 кэВ) на темновую проводимость, фотопроводимость, содержание водорода в пленках, величину микроструктурного параметра, а также на особенности ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных при $T_s = 300^\circ\text{C}$ методами dc-MASD и rf-PECVD, отличающихся исходными структурными характеристиками.

1. Введение

В работах [1,2] было исследовано влияние имплантации ионов Si^+ ($T = 300\text{ K}$, дозы $D = 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ см}^{-2}$) на электрические свойства пленок аморфного гидрированного кремния $a\text{-Si:H}$, осажденных методом радиочастотного разложения силана в тлеющем разряде (rf-PECVD) при температуре $T_s = 300^\circ\text{C}$. В результате исследований были установлены некоторые аналогии воздействия ионной имплантации с воздействием длительной интенсивности засветки $a\text{-Si:H}$, известным как эффект Стаблера–Вронского. Эти аналогии касаются, в частности, изменений темновой проводимости σ_d и фотопроводимости σ_{ph} , а также энергии активации темновой проводимости ΔE , которая стремится к величине 0.85 эВ, т.е. уровень Ферми ϵ_F стремится к середине щели подвижности. Было сделано заключение, что в обоих случаях дефекты структуры (оборванные связи Si–Si) образуются в результате разрыва слабых связей Si–Si, а не вследствие разрыва связей кремний–водород, тем более, что содержание водорода в пленках $a\text{-Si:H}$ после имплантации, как и после засветки, не изменялось. В данных пленках водород находится в моногидридной форме SiH.

Основная цель настоящей работы, в отличие от работ [1,2], — определение влияния имплантации ионов Si^+ (с энергией 30, 60 и 120 кэВ) на свойства пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных методом разложения SiH_4 в магнетронной камере на постоянном токе (метод dc-MASD) [3]. Этот метод, как было показано в работе [3], обеспечивает широкое варьирование микроструктуры пленок (даже при высоких температурах осаждения T_s): кремний может быть связан с водородом в моно- и дигидридной формах SiH и SiH_2 , а также в форме кластеров $(\text{SiH}_2)_n$. При этом величины микроструктурного параметра R , характеризующего вклад SiH_2 -связей, изменяются от нуля до единицы даже при $T_s = 300\text{--}400^\circ\text{C}$, что не достигается при использовании других известных методов осаждения $a\text{-Si:H}$.

В настоящей работе для исследований были специально выбраны пленки, изготовленные по методу dc-MASD

(MASD-пленки), до имплантации имеющие большие величины микроструктурного параметра $R = 0.65\text{--}0.75$. Подобные пленки ранее показали наиболее высокую стабильность фотопроводимости при длительной интенсивной засветке (фактически, отсутствие эффекта Стаблера–Вронского) [4]. Кроме того, в настоящей работе для сравнения приводятся результаты исследований влияния имплантации на свойства пленок, изготовленных по методу rf-PECVD (PECVD-пленок), показавших, напротив, наиболее низкую стабильность фотопроводимости σ_{ph} при засветке [4].

2. Методика эксперимента

Имплантацию ионов Si^+ проводили при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов с использованием источника ионов SO-70 и газообразного соединения SiF_4 . Для равномерности распределения введенного Si по толщине пленки d , равной 3 мкм, проводили "трехступенчатую" имплантацию каждой из пленок при энергиях ионов $E = 30, 60$ и 120 кэВ и при вариациях дозы (D), обеспечивающих требуемую величину суммарной дозы D . После имплантации проводили отжиг в вакууме $(3\text{--}4) \cdot 10^{-5}$ Торр при 200°C в течение 1 ч [1,2]. В настоящей работе суммарные дозы имплантации составляли 10^{12} и 10^{13} см^{-2} .

MASD- и PECVD-пленки осаждали при $T_s = 300^\circ\text{C}$. Как до имплантации, так и после имплантации измеряли темновую проводимость в интервале температур 250–470 К и фотопроводимость при комнатной температуре, энергии падающего света 2 эВ и скорости генерации фотоносителей $10^{19}\text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Содержание водорода в пленках C_H определялось методом ИК спектроскопии (анализировалась полоса поглощения при 630 см^{-1}). Микроструктурный параметр определялся как обычно:

$$R = I_{2090} / (I_{2000} + I_{2090}),$$

где I_i — интенсивности полос поглощения при 2000 и 2090 см^{-1} , дающие информацию о содержании SiH- и

SiH₂-связей. Специальное внимание обращали на сдвиги полосы, характерной для SiH-связей. Во-первых, это делалось для идентификации (SiH)_n-кластеров (обычно такие кластеры располагаются в виде "островков" или на поверхности пустот, создающих рыхлую, так называемую "зернистую" аморфную структуру). В этом случае максимум полосы, характерной для SiH-связей, сдвигается и находится при 2010 см⁻¹ [4]. Кроме того, если данный максимум сдвигается еще больше и находится при 2019–2020 см⁻¹, то это показывает, что кластеры располагаются на границах включений нанокристаллов [5]. Другими словами, это говорит в пользу существования нанокристаллических включений в пленках a-Si:H.

В настоящей работе пленки как до, так и после ионной имплантации исследовались также методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. При этом снимались L_{2,3}-спектры кремния, дающие информацию о парциальной плотности всех заполненных s-состояний Si (т.е. состояний, находящихся ниже уровня Ферми) [6]. Спектры были сняты при комнатной температуре и энергии возбуждающего электронного пучка 3кэВ.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим типичные зависимости темновой и фотопроводимости, энергии активации темновой проводимости, содержания водорода в пленках и микроструктурного параметра от дозы имплантации для MASD- и PECVD-пленок (рис. 1, 2). Здесь приведены также параметры пленок до имплантации ($D = 0$). Как видно из рис. 1 и 2, исходные параметры σ_d , σ_{ph} , ΔE и C_H для обеих пленок близки. Разница состоит в величинах

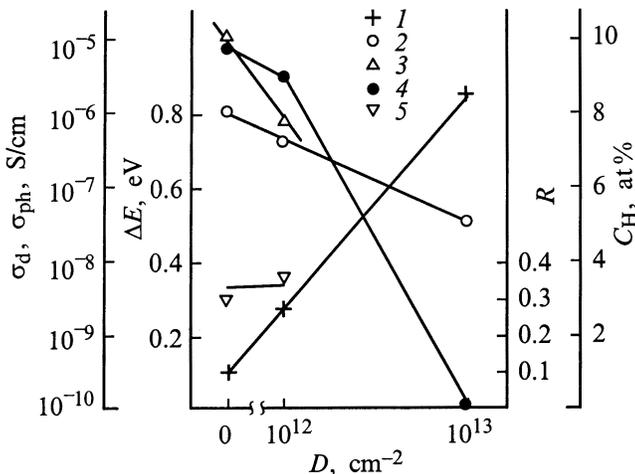


Рис. 1. Зависимости темновой проводимости σ_d (1), фотопроводимости σ_{ph} (2), энергии активации темновой проводимости ΔE (3), содержания водорода в пленке C_H (4), микроструктурного параметра R (5) от дозы имплантации Si⁺ для PECVD-пленки a-Si:H. Здесь представлены значения ΔE , определенные при повышенных температурах (рис. 5).

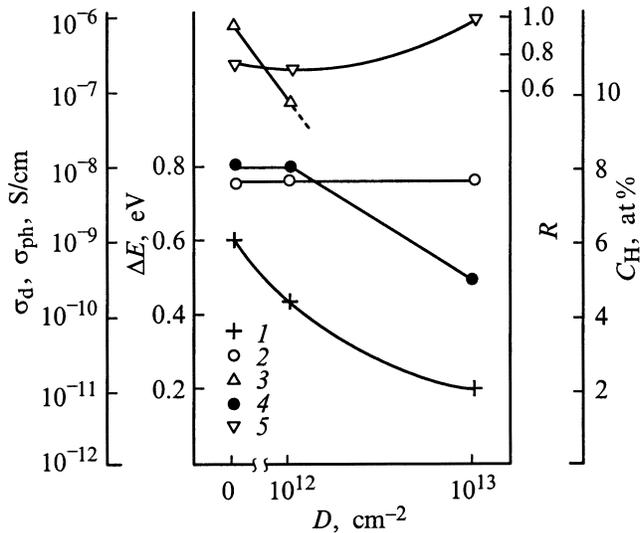


Рис. 2. Те же параметры и в тех же обозначениях, что на рис. 1, определенные для MASD-пленки a-Si:H.

микроструктурного параметра: 0.3 и 0.75 (рис. 1, 2) и в формах содержания водорода. В MASD-пленке большая часть водорода (6 ат%) находится в форме SiH₂ и только 2 ат% водорода — в форме SiH. В PECVD-пленке, напротив, большая часть водорода находится в форме SiH (7 ат%), причем в виде кластеров (SiH)_n, и только 3 ат% — в форме SiH₂.

Из рис. 1, 2 следует, что воздействие имплантации на параметры MASD-пленки резко отличается от наблюдаемого для PECVD-пленки.

Прежде всего, обратим внимание на то, что если в результате имплантации PECVD-пленка полностью "теряет" водород и ее электрические параметры, соответственно, изменяются, приближаясь к параметрам негидрированного аморфного кремния, то для MASD-пленки этого не наблюдается. После имплантации MASD-пленки при $D = 10^{13}$ см⁻² в ней находится примерно 5 ат% водорода; можно полагать, что это водород в форме SiH₂. Действительно, при $D = 10^{13}$ см⁻² параметр $R = 1$, т.е. водород в форме SiH отсутствует. Кроме того, величина C_H после имплантации близка к исходной величине содержания водорода в пленке в форме SiH₂. Тогда очевидно, что форма SiH₂ оказывается более стабильной, чем форма SiH, т.е. водород в форме SiH₂ имеет значительно более низкую подвижность при диффузии. Это заключение согласуется с результатами работ [4,7].

Напомним, что эффект Стаблера–Вронского реализуется при непременном участии диффузии водорода, существующей в a-Si:H при всех конечных температурах [8], и, когда $T = \text{const}$, $C_H = \text{const}$, непосредственно зависит от величины подвижности водорода. Поэтому высокая стабильность σ_{ph} MASD-пленок с высоким R определяется низкой подвижностью водорода [4].

Напомним также, что характерным для эффекта Стаблера–Вронского являются сдвиги уровня Ферми в

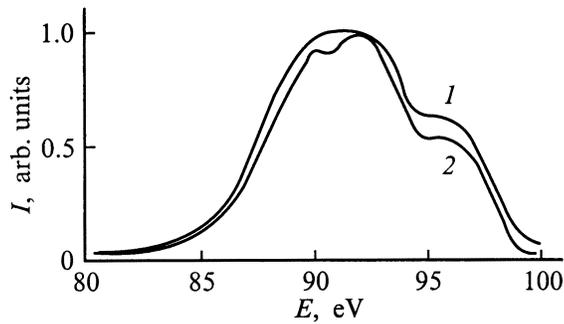


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры для пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных при $T_s = 300^\circ\text{C}$, методами: 1 — dc-MASD и rf-PECVD (совпадающие спектры), 2 — rf-PECVD (пленка содержит нановключения кристаллического Si, образовавшиеся в процессе ее осаждения). Пленки не подвергались ионной имплантации.

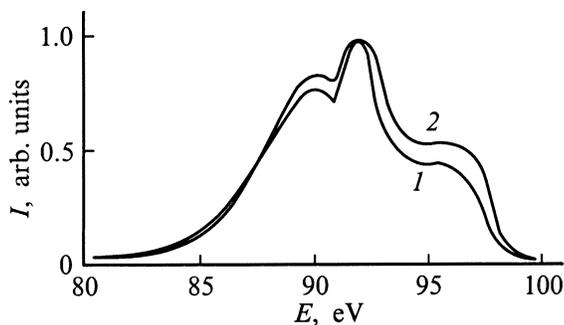


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные спектры кристаллического кремния (1) и пленки $a\text{-Si:H}$ после имплантации Si^+ при $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (2).

сердину щели подвижности $a\text{-Si:H}$; величина энергии активации σ_d при этом составляет 0.85 эВ. Подобное явление наблюдали и для PECVD-пленок $a\text{-Si:H}$ при имплантации Si^+ [1,2], если водород в них находился преимущественно в форме SiH.

Для MASD-пленки с исходным значением $R = 0.75$ практически не наблюдается сдвигов уровня Ферми при имплантации. Это согласуется с фактическим отсутствием эффекта Стаблера–Вронского [4]. Тогда поведение σ_d и, особенно, σ_{ph} (рис. 2) при имплантации, по-видимому, можно объяснить повышением R и достижением значения $R = 1$ при $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Ранее [3] это наблюдалось и для неимплантированных пленок, имеющих $R = 1$.

Рассмотрим теперь результаты исследований пленок методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Будут рассмотрены области $L_{2,3}$ -спектров кремния, относящиеся к состояниям валентной зоны (рис. 3, 4). Как было показано ранее [6], форма этих спектров весьма чувствительна к степени упорядочения структурной сетки Si.

На рис. 3 представлены спектры для двух неимплантированных PECVD- и MASD-пленок, осажденных при $T_s = 300^\circ\text{C}$, хорошо совпадающие друг с другом; они

представлены общей кривой 1. На этой кривой наблюдается пологий главный максимум плотности s -состояний кремния в валентной зоне при энергии $E_v - E = 7-9 \text{ эВ}$ (E_v — край валентной зоны), характерный для аморфного кремния [6]. Кривая 2 относится тоже к имплантированной PECVD-пленке $a\text{-Si:H}$, но содержащей нанокристаллические включения Si. Это было установлено при анализе рамановского спектра: вблизи TO -полосы, типичной для аморфного кремния, наблюдается полоса при 515 см^{-1} (данная пленка была осаждена также при $T_s = 300^\circ\text{C}$ и исследована ранее в работе [5]). О наличии нанокристаллических включений говорили и данные ИК спектроскопии: максимум полосы, характерный для SiH-связей, находился не при 2000 см^{-1} , а при 2019 см^{-1} [5].

На основании оценок, сделанных общепринятыми методами [9], были установлены размеры нанокристаллов ($d_{\text{Raman}} \approx 5 \text{ нм}$) и величина их объемной доли ($X_c \approx 10\%$). Однако, несмотря на сравнительно невысокий вклад кристаллической фазы, рентгеновский эмиссионный спектр этой пленки претерпевает заметные изменения (рис. 3, кривая 2): главный максимум перестает быть бесструктурным.

Ярко выраженную структуру имеет спектр кристаллического кремния [6] (рис. 4, кривая 1): главный максимум расщепляется на два максимума. Из рис. 4 (кривая 2) следует, что как PECVD-, так и MASD-пленки $a\text{-Si:H}$, исследованные в настоящей работе, после воздействия на них имплантации Si^+ частично кристаллизу-

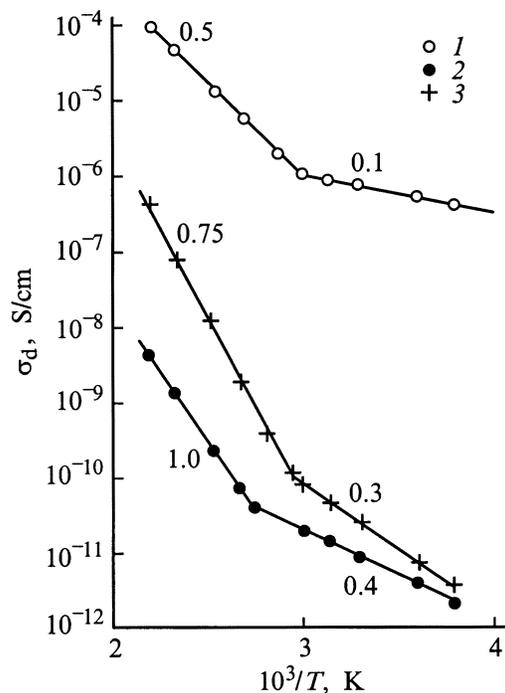


Рис. 5. Температурные зависимости темновой проводимости пленок $a\text{-Si:H}$ после ионной имплантации Si^+ ($D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$) (кривые 1 и 2). То же для пленки, содержащей нановключения кристаллического кремния, образовавшиеся в процессе ее осаждения (кривая 3). Энергии активации темновой проводимости пленок ΔE в эВ указаны цифрами около кривых.

ются. При этом из сравнения спектров, приведенных на рис. 3 и 4 (кривые 2), можно сделать заключение о более высоком вкладе кристаллической фазы в имплантированные пленки по сравнению с неимплантированной пленкой, исследованной в работе [5].

Рассмотрим температурные зависимости темновой проводимости σ_d исследованных нами пленок (рис. 5). Все кривые, представленные на этом рисунке, имеют перегибы, т.е. наблюдаются различные энергии активации σ_d при пониженных и повышенных температурах: в первом случае ΔE значительно меньше, чем во втором. Таким образом, происходят переходы от проводимости, связанной с существованием в пленках кристаллической фазы, к проводимости аморфной фазы. Качественно этот результат согласуется с результатами работы [9]. Однако проведение каких-либо количественных сравнений результатов, в частности величин σ_d при пониженных температурах и энергий активации σ_d , а также температур, при которых наблюдаются перегибы зависимостей $\sigma_d = f(10^3/T)$ для различных пленок, на данном этапе исследований было бы не корректным. Действительно, для этого требуется количественная информация как о вкладе кристаллической фазы и о размерах кристаллических включений, так и о том, насколько однородно распределены в пленках эти включения.

4. Заключение

В настоящей работе было впервые исследовано влияние ионной имплантации Si^+ на пленки $a\text{-Si:H}$, осажденные методом MASD и имеющие большие величины микроструктурного параметра $R = 0.65\text{--}0.75$. Пленки такого типа, как было показано ранее в работах [4,7], фактически не обнаруживают эффекта Стаблера–Вронского и имеют повышенную термостабильность, что относили за счет особенностей их структуры: водород в форме SiH_2 в основном находится на поверхностях микроспостей, значительно удаленных друг от друга, поэтому подвижность водорода при диффузии резко снижается [7].

Структуры этих пленок можно представить в виде аморфной матрицы Si с небольшим содержанием водорода в форме SiH, в которой находятся включения кластеров $(\text{SiH}_2)_n$. В пользу такой модели структуры говорят и результаты настоящей работы: действительно, после имплантации Si^+ в MASD-пленки $a\text{-Si:H}$ фактически весь водород, находящийся в форме SiH_2 , остается в пленках.

Напротив, наличие в структуре PECVD-пленок кластеров $(\text{SiH})_n$ приводит к полной "потере" водорода под воздействием имплантации Si^+ при дозе $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Напомним, что и эффект Стаблера–Вронского для таких пленок наибольший [4].

По сравнению с нашими предыдущими результатами [1,2] в настоящей работе наблюдался новый эффект воздействия имплантации ионами Si^+ с энергиями 30–120 кэВ на пленки $a\text{-Si:H}$: образование кристаллических включений в пленках, содержащих $(\text{SiH}_2)_n$ - или

$(\text{SiH})_n$ -кластеры. Это было установлено при исследовании пленок методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и подтверждается данными их электрических измерений.

Мы полагаем, что именно кластеры $(\text{SiH}_2)_n$ или $(\text{SiH})_n$ ответственны за образование кристаллических включений, по-видимому, играя роль своеобразных центров кристаллизации, начинающейся при столь низких энергиях имплантируемых ионов. Обычно для начала кристаллизации аморфной пленки кремния требуется имплантация ионов с энергиями в несколько МэВ [10], обеспечивающая локальный разогрев, достаточный для образования малых кристаллических кластеров — центров кристаллизации.

Авторы благодарят Р.Р. Яфаева и Х.С. Мавлянова за содействие в работе.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова, Х.Ю. Мавлянов, И.Н. Петров, Р.Р. Яфаев. ФТП, **29**, 577 (1995).
- [2] О.А. Голикова. ФТП, **33**, 464 (1999).
- [3] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **31**, 816 (1997).
- [4] О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова. ФТП, **32**, 484 (1998).
- [5] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [6] В.А. Терехов. Автореф. дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук (Воронеж, 1994).
- [7] R. Zellama, L. Chahed, P. Sladec, V.L. Theye, J.H. von Bardeleben, P. Roca i Cabarrocas. Phys. Rev. B, **53**, 3804 (1995).
- [8] M. Statzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai. Phys. Rev. B, **32**, 23 (1995).
- [9] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, G.Y. Hu. J. Appl. Phys., **75**, 797 (1994).
- [10] L.A. Marques, M.-J. Caturla, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, MRS Symp. Proc., **396**, 201 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

Modifications of the structure and electrical parameters for $a\text{-Si:H}$ films implanted by Si^+ ions

O.A. Golikova, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, I.N. Petrov*, E.P. Domashevskaya†, V.A. Terekhov†

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* "Electron" Institute,
St. Petersburg, Russia

† Voronezh State University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract A study has been made of the effects of Si^+ keV implantation on the dark conductivity, photoconductivity, hydrogen content, microstructure parameter and also on the specificities of the ultrasoft X-ray emission spectra of $a\text{-Si:H}$ films deposited at $T_s = 300^\circ\text{C}$ by dc-MASD and rf-PECVD with different initial characteristics of the structure.