

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $a\text{-Si} : \text{H}$, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ V^+ и BF_2^+

Абдулгафаров С. Е., Кока А. П., Мукашев Б. Н.,
Наурзалин Р. Е., Талибаев Б. М., Токарев Ю. Н.

Приведены результаты сравнительного исследования оптических, электрических и фотоэлектрических свойств пленок гидрогенизированного аморфного кремния, имплантированного V^+ и BF_2^+ .

Установлено, что коэффициент поглощения и оптическая ширина запрещенной зоны $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B}$ и $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B} : \text{F}$ изменяются одинаково по мере увеличения дозы облучения. Сдвиг края оптического поглощения в длинноволновую область спектра достигает 0.2 эВ при $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Анализ температурных зависимостей показал, что проводимость пленок $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B} : \text{F}$ почти на порядок превышает соответствующие значения пленок $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B}$. Смещение уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны $a\text{-Si} : \text{H}$ достигает 0.4 эВ при $\Phi = 10^{16} \text{ см}^{-2}$ для легированных образцов. Спектральная зависимость проводимости легированных образцов характеризуется наличием второго максимума, величина которого в пленках $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B} : \text{F}$ выше, чем у $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B}$. Обнаруженные особенности легированных образцов объясняются в рамках предлагаемой модели, учитывающей механизм химического встраивания атомов бора и фтора в пленки исходного $a\text{-Si} : \text{H}$.

1. Метод ионной имплантации успешно используется для управления физическими свойствами пленок гидрогенизированного аморфного кремния ($a\text{-Si} : \text{H}$) в широких пределах [1]. Наряду с такими достоинствами, как контролируемое задание профиля и концентрации примесных атомов, изотопная чистота легирующей примеси, высокая однородность и хорошая воспроизводимость результатов легирования, недостатком метода ионной имплантации является более низкая эффективность легирования пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ по сравнению с легированием из газовой фазы [2].

С учетом перспективности использования метода ионной имплантации при создании приборов на основе аморфного кремния в последнее время интенсивно ведутся исследования, направленные на повышение эффективности легирования $a\text{-Si}$. Так, на слоях $a\text{-Si}$, приготовленных различными методами, после ионной бомбардировки удалось достичь значений темновой проводимости $\sigma_r = 10^{-2} \text{ Ом/см}$ [2, 3]. В пленках $a\text{-Si}$, полученных термическим испарением и затем имплантированных ионами P^+ , после обработки в водородной плазме максимальное значение проводимости достигло 1 Ом/см, что сравнимо с величиной σ_r , полученной для пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, легированных атомами фосфора из газовой фазы [4].

В настоящей работе приводятся результаты сравнительного исследования оптических, электрических и фотоэлектрических свойств пленок гидрогенизированного аморфного кремния, полученных методом разложения моносилана в высокочастотном тлеющем разряде и имплантированных атомарными ионами V^+ и молекулярными ионами BF_2^+ .

Выбор BF_2^+ в качестве имплантатора обусловлен тем, что, как это было показано в работах [5-8], в пленках $a\text{-Si} : \text{H} : \text{F} : \text{B}$ и $a\text{-Si} : \text{H} : \text{F} : \text{P}$, полученных осаждением в тлеющем разряде, обнаружено высокое значение проводимости $\sigma_r \sim 10 \text{ Ом/см}$, что связывается как с микрокристаллизацией аморфных пленок [9, 10], так и с пассивацией атомами фтора оборванных связей атомов кремния [7, 8]. Пленки аморфного кремния, содержащие фтор, являются более термоустойчивыми, и в них отсутствует эффект Стаблера—Вронского в отличие

от пленок аморфного кремния, не содержащих фтор [11]. Следовало ожидать, что атомы фтора наряду с атомами водорода будут играть активную роль при легировании пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ молекулярными ионами BF_2^+ .

2. Исследуемые пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ толщиной 0.5 мкм осаждались на стеклянную подложку путем разложения моносилана в высокочастотном тлеющем разряде в атмосфере водорода и имели n -тип проводимости. Концентрация водорода определялась из измерений ИК поглощения и составляла около 5 ат% [2].

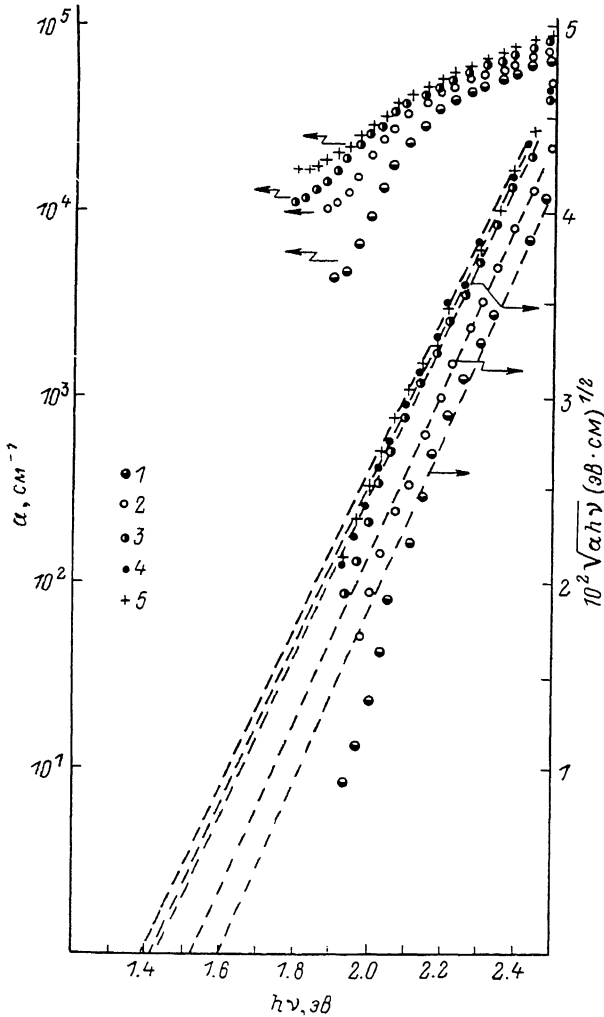


Рис. 1. Спектральное распределение коэффициента поглощения (α) и край оптического поглощения пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, имплантированных B^+ и BF_2^+ .

Φ , cm^{-2} : 1 — 0, 2, 3 — 10^{14} , 4 — 10^{15} , 5 — 10^{16} .

Имплантация B^+ и BF_2^+ в исходные пленочные слои $a\text{-Si} : \text{H}$ производилась при комнатной температуре. Энергия B^+ составляла 9 кэВ, а энергия BF_2^+ — 40 кэВ. Доза облучения Φ варьировалась от 10^{14} до 10^{16} cm^{-2} , что соответствовало изменению концентрации атомов бора от $2.5 \cdot 10^{19}$ до $2.5 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} и атомов фтора от $5 \cdot 10^{19}$ до $5 \cdot 10^{21}$ cm^{-3} .

Изучение оптических, электрических и фотоэлектрических свойств экспериментальных образцов, предварительно отожженных при 250 °С, проводилось по стандартным методикам на автоматизированном комплексе АКВП-1, созданном для исследования высокоомных полупроводников с удельным сопротивлением $\rho \sim 10^2 \text{--} 10^{14}$ Ом·см. АКВП-1 состоит из монохроматора МДР-3 с автоматически управляемой разверткой спектра, гелий-неонового лазера с автоматически управляемой интенсивностью излучения, низкотемпературного крио-

стата, электрометрического усилителя В7-30 и микро-ЭВМ МЕРА-60, осуществляющей управление экспериментом и сбор данных крейтом КАМАК. АКВП-1 позволяет измерять зависимости темновой тока и фототока полупроводника от напряженности электрического поля E (в диапазоне от 1 до 10^6 В/см), температуры T (от 80 до 500 К), длины волны λ (от 350 до 2000 нм) и интенсивности света, а также спектральное распределение величины оптического пропускания в указанном диапазоне λ . Из полученных зависимостей могли определяться значения коэффициента поглощения α и величина оптической ширины запрещенной зоны E_0 , энергия активации проводимости E_g (фотопроводимости) и положение равновесного уровня Ферми E_F , предэкспоненциальный множитель σ_0 и показатель степени n в выражении для температурной зависимости проводимости $\sigma_T = \sigma_0 \exp [-(A/kT)^n]$, где $A = \text{const}$.

Ошибка измерения сигнала в режиме постоянного поля в образце в диапазоне $10^3 - 10^4$ В составляла не более 0.1 %. Ошибка при определении расчетных параметров не превышала 2 %. При малой кратности светового сигнала необходимая точность достигалась за счет накопления и усреднения сигнала по времени. Температурные зависимости измерялись при скорости нагрева 1 К/мин.

3. На рис. 1 представлены типичные спектральные зависимости коэффициента поглощения и край оптического поглощения пленок нелегированного $a\text{-Si} : \text{H}$ и легированного B^+ ($a\text{-Si} : \text{H} : \text{B}$) и BF_2^+ ($a\text{-Si} : \text{H} : \text{B} : \text{F}$). Как видно на рис. 1, увеличение концентрации примеси приводит к заметному росту величины α в исследуемом спектральном диапазоне и к сдвигу края оптического поглощения в низкоэнергетичную область спектра до ~ 0.2 эВ для дозы облучения $\Phi = 10^{16}$ см $^{-2}$. Ширина запрещенной зоны исходного $a\text{-Si} : \text{H}$ уменьшается приблизительно от 1.6 до 1.4 эВ при введении как B^+ , так и BF_2^+ в $a\text{-Si} : \text{H}$.

Для исследования электрических и фотоэлектрических свойств на поверхность пленок наносились золотые электроды, имевшие планарную конфигурацию с зазором в 100 мкм. Во всех исследуемых образцах ВАХ темнового тока и фототока были линейны в области электрических полей E от 10^2 до 10^4 В/см.

Ход температурной зависимости темновой проводимости σ_T в координатах $\lg \sigma_T \sim 10^3/T$ для образцов, легированных как B^+ , так и BF_2^+ , одинаков для соответствующих значений Φ , однако величина σ_T в пленках $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B} : \text{F}$ почти на порядок превышает величину σ_T в пленках $a\text{-Si} : \text{H} : \text{B}$ практически во всем исследуемом температурном диапазоне (рис. 2). Увеличение концентрации примеси приводит к существенному росту (до 10^6 раз) σ_T и уменьшению энергии ее активации E_g . Температурная зависимость проводимости для образцов с относительно низким содержанием примеси ($\Phi < 10^{15}$ см $^{-2}$) хорошо аппроксимируется прямой в координатах $\lg \sigma_T \sim 10^3/T$, а температурная зависимость проводимости для образцов с повышенным содержанием примеси ($\Phi \geq 10^{15}$ см $^{-2}$) — в координатах $\lg \sigma_T \sim 10^3/T^{-1/4}$, как и для нелегированного $a\text{-Si} : \text{H}$.

В зависимости $\lg \sigma_T \sim 10^3/T$ для слабо легированных образцов можно выделить низкотемпературный участок при $T < 280$ К, где преобладает вклад в проводимость примесных равновесных носителей заряда, и высокотемпературный участок при $T > 280$ К, где проводимость в основном определяется собственными равновесными носителями заряда. Оба участка характеризуются постоянной энергией активации проводимости (рис. 2). Температурная зависимость проводимости в этом случае хорошо описывается выражением $\sigma_T = \sigma_0 \exp(-E_g/kT)$, где σ_0 — множитель, определяемый экстраполяцией σ_T к $1/T = 0$ (рис. 2, кривые 2, 2'). Такая температурная зависимость проводимости соответствует переносу равновесных носителей заряда по пространственным состояниям выше порога подвижности валентной зоны аморфного полупроводника [12].

Ход температурной зависимости проводимости высоколегированных образцов описывается законом $\sigma_T = \sigma_0 \exp [-(T_0/T)^n]$, где $T_0 = 16a^3/kN(E_F)$, $N(E_F)$ — плотность состояний вблизи уровня Ферми, a — размер локализованной волновой функции, k — постоянная Больцмана. Это соответствует термически активированной прыжковой проводимости дырок, находящихся в состояниях вблизи уровня Ферми [13].

Введение примеси приводит к существенному смещению E_F к краю запрещенной зоны относительно середины запрещенной зоны аморфного полупроводника на величину $E_F = E_0/2 - E_c \approx 0.4$ эВ.

Исследование спектрального распределения стационарной фотопроводимости σ_ϕ тех же образцов проводилось на АКВП-1 методом постоянного тока при $T=130$ К. Как видно из рис. 3, зависимость $\sigma_\phi(\lambda)$ имеет типичный для аморфных полупроводников вид и характеризуется наличием максимума в определенной области длин волн. Для пленок нелегированного $a\text{-Si}:\text{H}$ отчетливо прослеживается один максимум в области $\lambda=0.57$ мкм. Для легированных образцов появляется второй максимум в диапазоне λ от 0.9 до 1.1 мкм, ко-

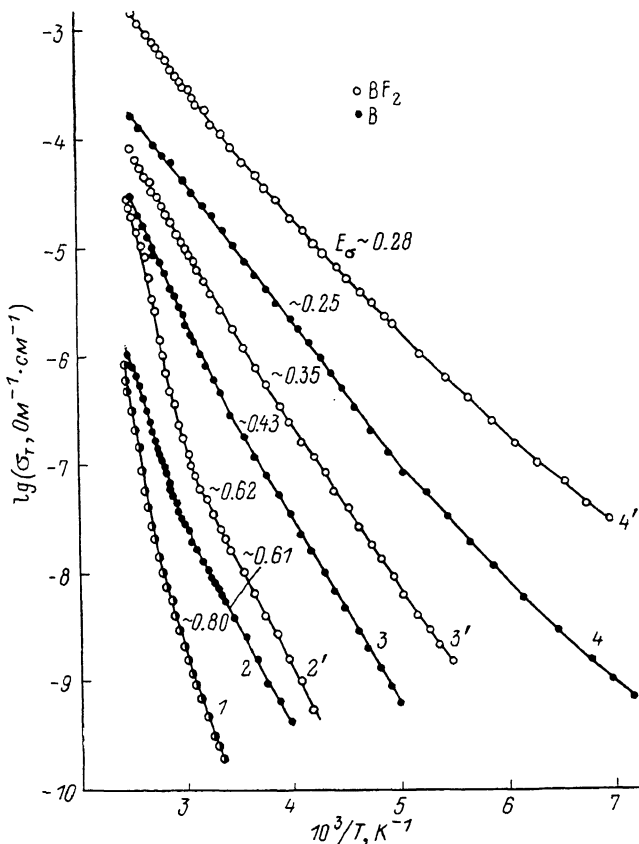


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости пленок $a\text{-Si}:\text{H}$, имплантированных B^+ и BF_2^- .

Φ , см^{-2} : 1 — 0, 2, 2' — 10^{14} , 3, 3' — 10^{15} , 4, 4' — 10^{16} .

торый растет по мере увеличения концентрации примеси. Величина второго максимума для образцов, легированных BF_2^- , значительно превышает величину аналогичного максимума для образцов, легированных B^+ . Увеличение концентрации примеси в пленках $a\text{-Si}:\text{H}$ приводит к смещению первого максимума в длинноволновую область спектра приблизительно от 0.57 до 0.75 мкм и к значительному росту второго максимума.

В образцах с повышенным содержанием примеси ($\Phi=10^{16}$ см^{-2}) величина σ_ϕ превышала соответствующие значения для нелегированных образцов почти в 10^2 раз при $T=300$ К, мощности освещения 0.5 мВт и длине волны 0.633 мкм.

4. Таким образом, использование молекулярных ионов BF_2^- в методе ионной имплантации приводит к повышению эффективности легирования бором пленок $a\text{-Si}:\text{H}$, что наиболее отчетливо проявляется в росте электропроводности почти на порядок, а также в появлении и увеличении второго максимума в спектральной зависимости фотопроводимости образцов, имплантированных BF_2^- ,

по сравнению с аналогичными характеристиками образцов, имплантированных атомарными ионами B^+ .

Для объяснения указанных особенностей легированных образцов, очевидно, необходимо учитывать особенности химического встраивания атомов бора и фтора в матрицу исходного аморфного полупроводника $a\text{-Si} : \text{H}$, зависящие от электронной конфигурации оболочек примесных атомов. В нашем случае валентные электроны p -оболочек примесных атомов определяют характер связи с атомами Si . Электрическая пассивность большей части атомов бора, а также уменьшение ширины запрещенной зоны $a\text{-Si}$, по-видимому, связаны с тем, что атомам бора легче образовывать соединение типа твердого раствора на основе связей $B\text{—Si}$ [14]. Лишь незначительная часть атомов бора образует примесные уровни акцепторного типа в запрещенной зоне $a\text{-Si} : \text{H}$. При ионизации атомов бора должна происходить перестройка собственных заряженных дефектов типа D^- и D^+ , ответственных за положение E_F в $a\text{-Si} : \text{H}$, в соответ-

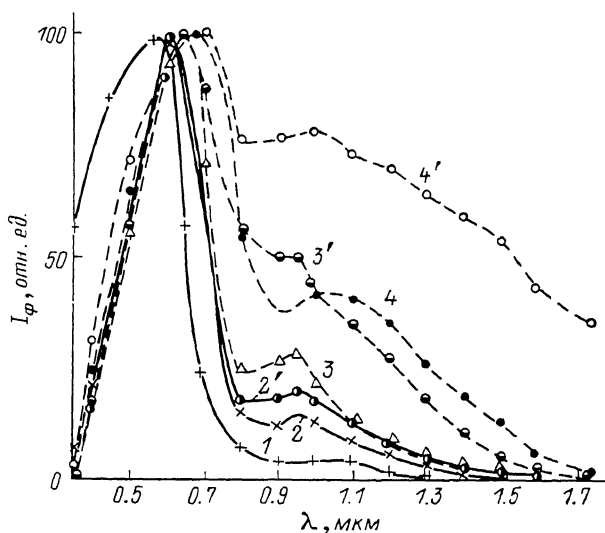


Рис. 3. Спектральное распределение фотопроводимости пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, имплантированных B^+ и BF_3^- .

Φ , см^{-2} : 1 — 0, 2, 2' — 10^{14} , 3, 3' — 10^{15} , 4, 4' — 10^{16} .

ствии с реакцией $D^- + 2p \rightarrow D^-$, где p — дырка [12]. Освобожденные с акцепторных центров дырки, термализуясь в хвосте плотности состояний валентной зоны, могут заполнять свободные разрешенные состояния вблизи уровня Ферми, что и приводит к плавному смещению E_F от середины запрещенной зоны к краю валентной зоны легированного полупроводника. При полной компенсации отрицательного заряда ионизированные атомы бора должны образовывать примесные отрицательно заряженные акцептороподобные центры, расположенные вблизи края валентной зоны. При компенсации D^- -центров атомами бора в силу сохранения условия электронейтральности должна возрастать концентрация D^+ -центров, являющихся активными центрами захвата для электронов. В результате время жизни основных неравновесных носителей заряда (фотодырок) должно возрастать. Описанным механизмом легирования бором пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ и определяются, на наш взгляд, рост темновой проводимости и фотопроводимости, а также появление второго максимума в спектральной зависимости фотопроводимости легированных образцов, растущего по мере увеличения концентрации примеси.

Введение BF_3^- методом ионной имплантации, по-видимому, приводит к пассивации атомами фтора собственных локализованных состояний в запрещенной зоне $a\text{-Si} : \text{H}$, что вызывает увеличение подвижности основных носителей заряда. При этом, как и в случае легирования бором пленок $a\text{-Si} : \text{H} : \text{F}$ из газо-

вой фазы [9, 15], атомы фтора не образуют собственных примесных центров. Этим, на наш взгляд, объясняется обнаруженная эффективность легирования пленок α -Si : H молекулярными ионами BF_2^+ методом ионной имплантации.

Л и т е р а т у р а

- [1] Muller G., Kalbitzer S., Spear W. E., Le Comber P. G. — In: Proc. 7 Int. Conf. Amorphous a. Liquid Semicond. Edinburg, 1977, p. 422—429.
- [2] Kalbitzer S., Muller G., Spear W. E., Le Comber P. G. — Phil. Mag. B, 1980, v. 41, N 37, p. 439—452.
- [3] Matsumara H., Kusuta N., Ishiwara N., Ferukama S. — Rad. Eff., 1980, v. 48, p. 133—138.
- [4] Двуреченский А. В., Рязанцев И. А. — ФТП, 1982, т. 16, в. 8, с. 1384—1389.
- [5] Madan A., Ovshinsky S. R., Benn E. — Phil. Mag. B, 1978, v. 40, N 110, p. 259—268.
- [6] Ovshinsky S. R., Madan A. — Nature, 1978, v. 276, p. 482—487.
- [7] Madan A., Ovshinsky S. R. — J. Non-Cryst. Sol., 1980, v. 35-36, p. 731—740.
- [8] Spear W. E., Le Comber P. G. — Phil. Mag., 1976, v. 33, N 43, p. 935—941.
- [9] Tsu R., Chao S. S., Izu M., Ovshinsky S. R. — J. Phys., 1981, v. 42, с. 4-269—4-273.
- [10] Matsuda A., Yamasaki S., Nakagawa K., Okushi N., Tanaka K., Iizima S., Matsumura M., Jamamoto N. — Japan. J. Appl. Phys., 1980, v. 19, p. L305—L312.
- [11] Kuwano Y., Ohnishi M., Nishiwaki H., Tsuda S., Shibuya H. — Proc. 2 Photovoltaic Sci. Eng. Conf. Tokyo, 1980, p. 325—330.
- [12] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1982. 662 с.
- [13] Mott N. — Phil. Mag., 1969, v. 19, N 160, p. 835—852.
- [14] Adler D. — J. Sol. St. Chem., 1982, v. 45, N 151, p. 40—55.
- [15] Fang C. J., Ley L., Shanks N. R., Gruntz K. J., Cordona M. — Phys. Rev. B, 1980, v. 22, N 12, p. 6140—6148.

Институт физики высоких энергий
АН КазССР
Алма-Ата

Получена 22.06.1987
Принята к печати 9.10.1987