

## Дефекты в "собственном" и псевдолегированном аморфном гидрированном кремнии

© О.А. Голикова

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

(Получена 12 апреля 1996 г. Принята к печати 24 апреля 1996 г.)

Приводятся данные о темновой и фотопроводимости пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных различными методами в режиме "мягкого" осаждения. Показано, что независимо от температуры подложки, материал, полученный в этом режиме, является "собственным". Отклонения от режима мягкого осаждения приводят к получению псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$  с повышенной плотностью дефектов (оборванных Si-Si-связей) и с неомогенной структурой. Дефекты в собственном и в псевдолегированном  $a\text{-Si:H}$  находятся, соответственно, в состояниях  $D^0$  и  $D^+$ .

### 1. Введение

В настоящее время условия получения "собственного" аморфного гидрирования кремния ( $a\text{-Si:H}$ ) в стандартном диодном реакторе ( $f = 13.56 \text{ МГц}$ ) при использовании неразбавленного силана ( $\text{SiH}_4$ ) хорошо известны: оптимальные температуры осаждения пленок  $T_s = 230\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ , скорости осаждения  $r = 1\text{--}2 \text{ \AA/с}$ . Собственный  $a = \text{Si:H}$  имеет при комнатной температуре следующие параметры: темновую проводимость  $\sigma_d = 10^{-11}\text{--}10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , фотопроводимость (АМП)  $\sigma_{ph} = 10^{-5}\text{--}10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , плотность дефектов, определенную методом постоянного фототока (СРМ),  $N_D = (5\text{--}10) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . При этом энергия активации  $\sigma_d$  близка к  $\Delta E = \varepsilon_c - \varepsilon_F|_{T=0} = 0.85 \text{ эВ}$  ( $\varepsilon_c$  — край зоны проводимости,  $\varepsilon_F$  — уровень Ферми). Эта величина  $\Delta E$  соответствует  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{300\text{K}} = kT \ln \sigma_0 / \sigma_d = 0.72 \text{ эВ}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Возрастание  $T_s$  до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  или ее уменьшение до  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит, как известно, к росту плотности дефектов [1,2]. При этом  $\varepsilon_F$  сдвигается, соответственно, в сторону  $\varepsilon_c$  или  $\varepsilon_v$  (края валентной зоны), т.е. наблюдается эффект псевдолегирования [3].

С другой стороны, эффект псевдолегирования открывает возможности управления положением уровня Ферми в щели подвижности  $a\text{-Si:H}$  не только при введении электрически активных примесей, но и без их введения: целиком за счет создания дефектов в процессе осаждения пленки. Очевидно, что во втором случае дефекты формально играют роль легирующей примеси. В связи с этим возникает вопрос о природе дефектов в собственном и в псевдолегированном  $a\text{-Si:H}$ . Экспериментальные результаты, представляемые в настоящей работе, на наш взгляд, должны способствовать ответу на этот вопрос.

### 2. Экспериментальные результаты

Выше указывались условия получения собственного  $a\text{-Si:H}$ , при отклонении от которых материал становится псевдолегированным. Однако в [4] было

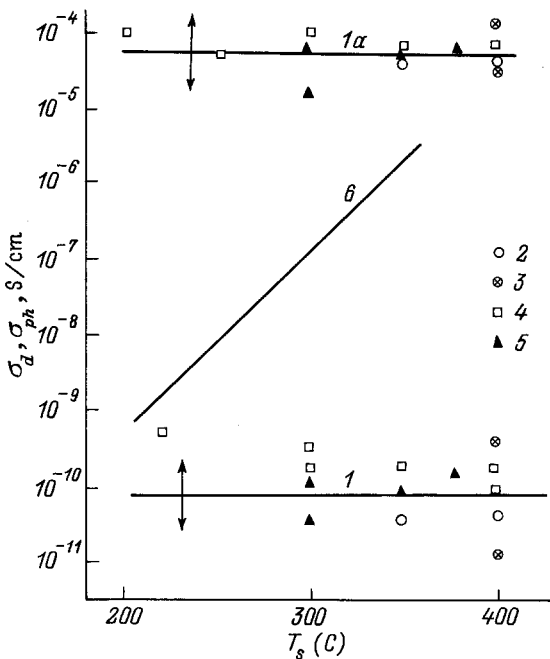
впервые показано, что это зависит от типа реактора: эффекта псевдолегирования можно избежать, если проводить осаждение пленок в триодном реакторе ( $f = 13.56 \text{ МГц}$ ) при оптимизации расстояния анод-сетка и при равенстве потенциалов катода и сетки. В этом случае, поскольку подложка находится на катоде, область разряда пространственно отделена от растущей пленки. Это приводит, во-первых, к тому, что в процессе роста пленки участвуют только долго живущие радикалы  $\text{SiH}_3$ , имеющие высокую подвижность на поверхности пленки [5]. Во-вторых минимизируется интенсивность бомбардировки поверхности растущей пленки заряженными частицами плазмы. Поэтому реализуется режим так называемого "мягкого" осаждения: без возрастания плотности дефектов при повышенных  $T_s$ .

Впоследствии был разработан ряд других методов, обеспечивающих режим "мягкого" осаждения пленок  $a\text{-Si:H}$ : удаленной силан-водородной плазмы [1,6], каталитического разложения  $\text{SiH}_4$  на горячей вольфрамовой нити [7,8], высокочастотного ( $70 \text{ МГц}$ ) разложения  $\text{SiH}_4$  в диодном реакторе [9]. В последнее время было показано, что метод разложения  $\text{SiH}_4$  в камере для магнетронного распыления при постоянном электрическом поле тоже позволяет обеспечить режим мягкого осаждения [10]. Из рис. 1 следует достаточно хорошее согласие данных о пленках  $a\text{-Si:H}$ , осажденных указанными методами: независимо от  $T_s$  материал является "собственным". В то же время на рис. 1 демонстрируется результат псевдолегирования для пленок, осажденных в стандартном диодном реакторе [11].

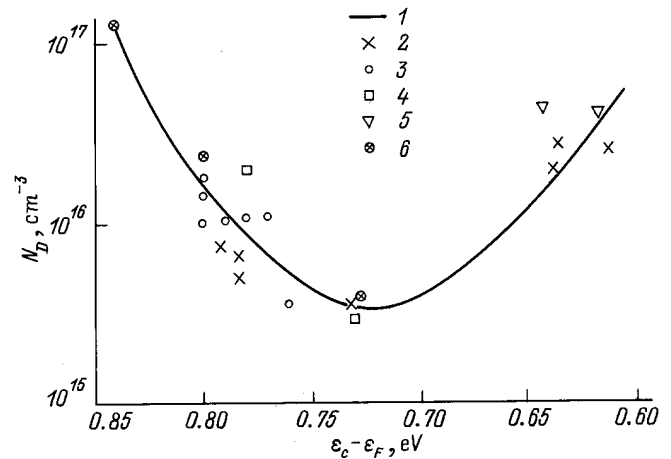
Рассмотрим, как величина плотности дефектов (СРМ) коррелирует с положением уровня Ферми  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{300\text{K}}$ , псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$ . На рис. 1 приведены наши данные для пленок, осажденных в триодном реакторе при постоянной температуре  $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , но при изменяющихся  $V$  и  $P$ , где  $V$  — смещение катод-сетка:  $V = 0\text{--}200 \text{ В}$ ,  $P$  — давление  $\text{SiH}_4$  в камере:  $P = 50\text{--}120 \text{ мТорр}$ . Кроме того, на рис. 2 приведены данные для пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных в ряде Европейских научных центров:

Филиппс Университете, Марбург (ФРГ); Политехнической школе, Палезо (Франция); BARI (Италия); PATRAS (Греция) [12]. Условия осаждения перечисленных пленок были различными (тип реактора, температура, состав газовой смеси и др.), но независимо от этого приведенные данные хорошо согласуются друг с другом. Следует также отметить согласие с данными, полученными для пленок, осажденных в Электротехнической лаборатории, Тсукуба (Япония) [13]. Поэтому мы заключаем, что представленная на рис. 2 корреляция между  $\varepsilon_c - \varepsilon_F$  и  $N_D$  универсальна.

На основании вышесказанного далее мы будем рассматривать уровень Ферми ( $\varepsilon_F$ ), а также фотопроводимость ( $\sigma_{ph}$ ) псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$  как функции плотности дефектов,  $N_D$ , аналогично тому, как это делается для легированного  $a\text{-Si:H}$ , где  $N_D$  равна  $N_{P,B}$  — плотности атомов введенных примесей, фосфора или бора (рис. 3 и 4). Видно, что  $\varepsilon_F$  и  $\sigma_{ph}$  не являются однозначными функциями  $N_D$ , т.е. одной и той же величине  $N_D$  соответствуют два состояния псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$ , отличающиеся положением уровня Ферми и величиной фотопроводимости.



**Рис. 1.** Темновая проводимость и фотопроводимость (АМГ), измеренные при комнатной температуре для нелегированных пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных различными методами, в зависимости от температуры осаждения: в триодном реакторе (1 и 1а; стрелками показан разброс экспериментальных данных), методом удаленной плазмы (2), каталитическим разложением на горячей нити (3) в ВЧ (70 МГц) диодном реакторе (4), методом разложения  $\text{SiH}_4$  в камере для магнетронного распыления при постоянном электрическом поле (5). Темновая проводимость пленок  $a\text{-Si:H}$ , осажденных в стандартном диодном реакторе, представлена кривой (6).



**Рис. 2.** Корреляция между плотностью дефектов в нелегированном  $a\text{-Si:H}$  и положением уровня Ферми в щели подвижности. Пленки получены в ФТИ им. А.Ф.Иоффе (1), Филиппс Университете (2), Политехнической школе (3), BARI (4), PATRAS (5). Измерения (2–5) проведены в Филиппс Университете. 6 — данные для пленок, полученных в Электротехнической лаборатории.

Отметим, что при  $N_D = \text{const}$  отличия  $\varepsilon_F$  и  $\sigma_{ph}$  тем больше, чем выше величина  $N_D$ . Отметим также, что максимальные величины  $N_D$  в псевдолегированных пленках  $a\text{-Si:H}$  не превышают  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Рассмотрим кривую  $\varepsilon_c - \varepsilon_F = f(N_D)$ , представленную на рис. 3. Образцы, относящиеся к ветвям I и II этой кривой, являются, соответственно, аналогами образцов, легированных фосфором и бором. При этом предельные величины  $\varepsilon_c - \varepsilon_F$  в каждом из ветвей соответствуют плотностям атомов фосфора или бора  $N_{P,B} \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  (при легировании из газовой фазы) [14], т.е. по порядку величины  $N_{P,B}$  совпадают с максимальной плотностью дефектов в псевдолегированном  $a\text{-Si:H}$ . Отметим, что точки, относящиеся к легированным образцам, ложатся на кривую, приведенную на рис. 3.

Из рассмотрения кривой  $\sigma_{ph} = f(N_D)$  (рис. 4) следует, что дефекты в образцах псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$ , относящихся к ветвям I и II, находятся в различных зарядовых состояниях: при  $N_D = \text{const}$  величина  $\mu\tau$  электронов (произведение подвижности на время жизни) отличается, причем тем больше, чем выше  $N_D$ .

Поскольку можно считать  $\mu \approx \text{const}$ , очевидно, что с ростом  $N_D$  увеличивается разница величин сечения захвата электронов, как в  $a\text{-Si:H}$ , легированном фосфором и бором, где дефекты — оборванные Si-Si-связи находятся преимущественно в зарядовых состояниях  $D^-$  и  $D^+$ . Поэтому, если в собственном

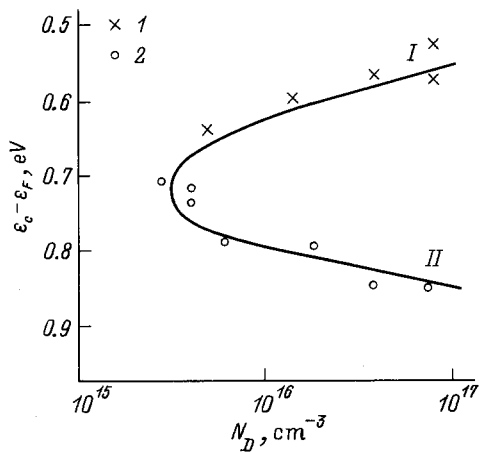


Рис. 3. Уровень Ферми как функция плотности дефектов. Сплошная кривая — псевдолегированный  $a\text{-Si:H}$ . Точки 1 и 2 —  $a\text{-Si:H}$ , легированный фосфором и бором соответственно. I и II обозначают две различные ветви кривой.

$a\text{-Si:H}$  плотность дефектов минимальна и все они находятся в состоянии  $D^0$ , то в псевдолегированном  $a\text{-Si:H}$  одновременно с возрастанием плотности дефектов возрастает величина  $N_{D^-,D^+}/(N_{D^0} + N_{D^-,D^+})$ . Отметим, что точки, относящиеся к легированным образцам, ложатся на приведенную кривую (рис. 4).

Длительная интенсивная засветка пленок  $a\text{-Si:H}$ , как известно, приводит к росту плотности дефектов, но уровень Ферми приближается к точке, соответствующей собственному материалу (эффект Стаблера–Вронского). Известно также, что фотоиндуцированные дефекты находятся в состоянии  $D^0$ . Таким образом, при одной и той же плотности дефектов, образующихся в процессе осаждения пленки  $a\text{-Si:H}$ , и фотоиндуцированных дефектов, сдвиги уровня Ферми противоположны. Из этого мы также делаем заключение, что дефекты, образующиеся в процессе роста пленки, находятся в зарядовых состояниях, отличных от  $D^0$ .

В этой связи следует отметить и результаты работы [15], в которой показано, что лазерный отжиг по-разному влияет на плотность фотоиндуцированных дефектов и дефектов, образующихся в процессе роста пленки. Авторы [15] связывают это с отличиями структуры в окрестностях дефектов. Действительно, различные зарядовые состояния дефектов должны влиять на их локальные окружения. Так, в [16] сделано заключение, что образование фотоиндуцированных дефектов ( $D^0$ ) приводит к уменьшению дисперсии углов между Si–Si-связями. В то же время увеличение плотности дефектов, образующихся в процессе осаждения пленки, по нашему мнению  $D^-$  или  $D^+$ , приводит к противоположному результату [17].

Если принять, что псевдолегирование  $a\text{-Si:H}$  сопровождается образованием заряженных дефектов, то возникает вопрос о выполнении условия локальной

нейтральности. Другими словами, наряду с образованием заряженного дефекта (оборванной Si:Si-связи) следует ожидать образования противоположно заряженного центра. Естественным было предположение о влиянии сопутствующих примесей O, C, N и, возможно, W и Cr, которые нейтральны, если структура пленки формируется в режиме мягкого осаждения, но становятся электрически активными при отклонениях от этого режима. Поэтому были проведены исследования наших образцов, полученных в триодном реакторе и в магнетронной камере, методом обратного резерфордовского рассеяния, в результате чего было показано, что содержание O, C и N ниже, чем  $10^{20} \text{ см}^{-3}$  (т.е. соответствует уровню ведущих зарубежных лабораторий [18]), а примесей W и Cr в наших пленках не было обнаружено.

Как уже указывалось (рис. 1), если применяются различные методы, обеспечивающие мягкое осаждение, то всегда получают собственный  $a\text{-Si:H}$ . В [17] показано, что только пленки собственного  $a\text{-Si:H}$  можно считать полностью гомогенными. Плотность дефектов (оборванных Si–Si-связей) в таких пленках минимальна, все дефекты находятся в состоянии  $D^0$ , и вопрос об электронейтральности не возникает. Что касается псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$ , то в [17] установлено, что рост плотности дефектов сопровождается изменением ряда структурных характеристик: возрастанием содержания связанного водорода в пленке, микроструктурного параметра и энергии Урбаха, сдвигом рамановской частоты  $\omega_{TO}$  и увеличением полуширины  $TO$ -пика ( $\Delta\omega_{TO}$ ). Кроме того, в таких пленках  $a\text{-Si:H}$  полное содержание водорода, определенное методом протонов отдачи, существенно превышает содержание связанного водорода. По-видимому, именно негомогенность пленок позволяет удовлетворить условию локальной электронейтральности. Так, например, по мнению авторов [19], обнаруженное ими преобладание центров  $D^-$  в несоб-

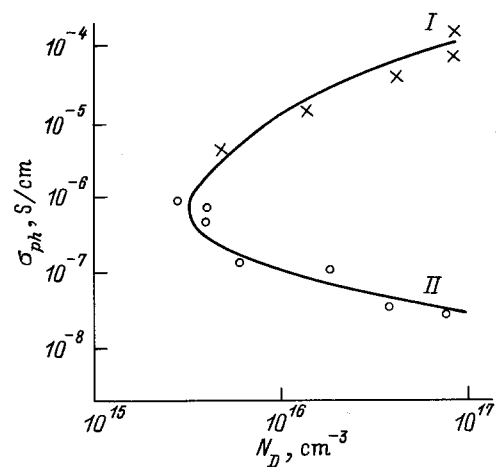


Рис. 4. Фотопроводимость ( $G \simeq 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $h\nu = 2 \text{ эВ}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ ) как функция плотности дефектов. Обозначения те же, что на рис. 3.

ственных пленках  $a\text{-Si:H}$ , компенсируется существованием положительно заряженных ловушек — уровней хвоста валентной зоны. Очевидно, что могут быть предложены и другие модели, но для их развития необходимы дальнейшие структурные исследования.

Мы полагаем, что в неомогенной структурной сетке  $a\text{-Si:H}$ , содержащей, кроме того, не связанный водород, в принципе нельзя ожидать существования дефектов, находящихся только в состоянии  $D^0$ . В то же время, очевидно, что мы не имеем в виду образование пар дефектов  $D^- - D^+$ , как это следовало из модели Бранца и Силвера [20]: в этом случае уровень Ферми не сдвигается, т. е. указанная модель к псевдолегированному  $a\text{-Si:H}$  не применима.

#### 4. Заключение

Таким образом, плотность дефектов в пленках псевдолегированного  $a\text{-Si:H}$ , неомогенность структуры этих пленок на различных уровнях (от ближнего порядка до микроструктуры), преобладание в них заряженных дефектов одного знака и сдвиги уровня Ферми в щели подвижности тесно связаны между собой. Как в собственном, так и в псевдолегированном  $a\text{-Si:H}$  дефектами являются оборванные Si-Si-связи, однако в первом случае они находятся в состоянии  $D^0$ , во втором — в состоянии  $D^-$  или  $D^+$ . Собственный  $a\text{-Si:H}$ , плотность дефектов в котором минимальна, а структура которого гомогенна, получают в режиме мягкого осаждения независимо от  $T_s$ . При отклонениях от этого режима материал становится псевдолегированным.

Работа была поддержана грантом INTAS № 931916 и выполнялась в соответствии с Программой совместных исследований. Автор благодарит координатора Программы проф. В. Фуса за предоставление результатов исследований пленок  $a\text{-Si:H}$ , полученных в научных центрах ФРГ, Франции, Италии, Греции. Автор благодарит также сотрудников руководимой им группы (IP1), активно выполнявших Программу исследований.

#### Список литературы

- [1] N.M. Johnson, P.V. Santos, C.E. Nebel, W.B. Jackson, R.A. Street, K.S. Stevens, J. Walker. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137/138**, 235 (1991).
- [2] N. Hata, S. Wagner. *J. Appl. Phys.*, **72**, 2357 (1992).
- [3] О.А. Голикова. *ФТП*, **25**, 1517 (1991).
- [4] О.А. Голикова, М.М. Казанин, М.М. Мездрогина, К.Л. Сорокина, У.С. Бабаходжаев. *ФТП*, **23**, 1737 (1989).
- [5] A. Matsuda, K. Tanaka. *J. Appl. Phys.*, **60**, 2351 (1986).
- [6] V.L. Dalal, M. Leonard, G. Baldwin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166**, 71 (1993).
- [7] M. Vanecsek, B.P. Nelson, A.H. Mahan, R.S. Crandall. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137/138**, 91 (1991).
- [8] R. Zeidlitz, F. Kessler, M. Heintze. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166**, 83 (1993).
- [9] U. Kroll, J. Meier, M. Goetz, A. Howling, J.-L. Dorier, J. Dutla, A. Shan, Ch. Hostenstein. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166**, 60 (1991).
- [10] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. *ФТП*, **30**, 1879 (1996).
- [11] R.M.A. Dawson, C.M. Fortmann, M. Gunes, Y.M. Li, S.S. Nag, R.M. Collins, C.R. Wronski. *J. Appl. Phys. Lett.*, **63**, 955 (1993).
- [12] W. Fuhs (private communication).
- [13] T. Kamei, G. Ganguly, N. Hata, A. Matsuda. *Proc. ICAS-15 (Cambridge, UK, 1993)* p. 15.
- [14] P.G. LeComber, W.E. Spear. *J. Non-Cryst. Sol.*, **35-36**, 327 (1980).
- [15] N. Hata, A. Matsuda. *Abstracts ICAS-15 (Cambridge, UK, 1993)* p. 125.
- [16] C.M. Fortmann, R.M. Dawson, H.Y. Liu, C.R. Wronski. *J. Appl. Phys.*, **76**, 2841 (1994).
- [17] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. *ФТП*, **29**, 1128 (1995).
- [18] M. Nakata, S. Wagner, T.M. Peterson. *J. Non-Cryst. Sol.*, **164-166**, 179 (1993).
- [19] M. Favre, A. Shan, J. Hubin, E. Bustarret, M.A. Hachicha, S. Basrour. *J. Non-Cryst. Sol.*, **137/138**, 335 (1991).
- [20] H.M. Branz, V. Silver. *Phys. Rev. B*, **42**, 7420 (1990).

Редактор Т.А. Полянская

#### Defects in "intrinsic" and pseudodoped amorphous hydrogenated silicon

O.A. Golikova

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

**Abstract** Dark- and photoconductivity for  $a\text{-Si:H}$  films deposited by different techniques in a "soft" regime are presented. The intrinsic  $a\text{-Si:H}$  is shown to be deposited in this regime independently of the substrate temperature. However, any deflections from this regime result in deposition of pseudodoped  $a\text{-Si:H}$  with a higher defect (Si-Si dangling bond) density and with a non-homogeneous structure. Defects in the intrinsic and pseudodoped  $a\text{-Si:H}$  are  $D^0$  and  $D^-$  or  $D^+$ , respectively.