

Дефекты в пленках $a\text{-Si:H}$, наведенные ионной имплантацией кремния

© О.А. Голикова

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

(Получена 20 июля 1998 г. Принята к печати 28 июля 1998 г.)

Исследованы пленки нелегированного $a\text{-Si:H}$, подвергнутые имплантации ионами кремния (дозы $10^{12}\text{--}10^{14}\text{ см}^{-2}$, средняя энергия $\varepsilon = 60\text{ кэВ}$) при комнатной температуре. Установлены следующие результаты взаимодействия пленок с ионными пучками: образование дефектов (оборванных Si-Si-связей) в нейтральном состоянии (D^0), изменение зарядового состояния $D^0 \rightarrow D^-$, переход $a\text{-Si:H} \rightarrow a\text{-Si}$, рост неомогенности структуры. Показано, как они зависят от исходных структурных и электронных характеристик пленок.

Введение

В последние годы возрос интерес к исследованию пленок аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$), подвергнутых ионной имплантации кремния (Si^+). С практической точки зрения они важны для определения радиационной стойкости солнечных элементов, работающих в космических условиях, однако ранее испытывались главным образом воздействия легких частиц — электронов и высокоэнергетических протонов [1]. В работе [1], правда, опубликованы некоторые данные об имплантации Si^+ (энергия ионов 300 кэВ , доза $D = 5 \cdot 10^{10}\text{ см}^{-2}$), приводящей к изменениям параметров "собственного" (i) слоя фотоэлемента: сопротивления его в темноте и при освещении, плотности дефектов. Однако исходные характеристики материала в [1] не указаны.

В работе [2] исследовали темновую проводимость (σ_d) нелегированного $a\text{-Si:H}$ в зависимости от концентрации имплантированного Si ($N_{\text{Si}} = 10^{18}\text{--}10^{21}\text{ см}^{-3}$). Энергии ионов были порядка десятков кэВ. Процесс проводили при комнатной температуре с последующим отжигом в вакууме при 200°C в течение 1 ч. В целом же в [2] имплантация рассматривалась как метод увеличения электрической активности бора, вводимого в пленки $a\text{-Si:H}$.

Пленки $a\text{-Si:H}$ облучали также ионами Si с энергией $\varepsilon = 1$ и 3 МэВ , $D = 10^{15}\text{ см}^{-2}$ при температуре жидкого азота, проводя затем ряд последовательных тридцатиминутных отжигов в интервале температур $85\text{--}400^\circ\text{C}$ [3]. Целью работы [3] было изучение термической релаксации $a\text{-Si:H}$ в сравнении с термической релаксацией $a\text{-Si}$ (безводородного аморфного Si), ранее изученной в [4]. Установленные принципиальные различия процессов релаксации в указанных двух случаях [3,4], очевидно, свидетельствуют о влиянии водорода на изменения структуры, связанные с ионной имплантацией. Однако данные о содержании водорода, C_{H} , характере его связей с кремнием или хотя бы о температуре осаждения пленки, T_s , в [3] не приводятся.

В работе [5], как и в [2], проводили имплантацию ряда пленок $a\text{-Si:H}$ кэВ ионами Si при комнатной температуре ($D = 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ см}^{-2}$), чтобы определить изменения структуры и электронных параметров $a\text{-Si:H}$ в сравнении с наблюдаемыми при длительной интенсивной

засветке (эффект Стаблера–Вронского). Было установлено, в частности, что при имплантации так же образуются оборванные Si-Si-связи и происходит изменение положения уровня Ферми (ε_F) в щели подвижности.

Настоящая работа проводилась в развитие исследований [5] с целью установления взаимосвязи между результатами воздействия имплантации Si^+ и исходными электронными и структурными характеристиками пленок. Основное внимание уделялось особенностям дефектов, наведенных имплантацией.

Методики эксперимента

Имплантацию ионов кремния проводили при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов (High Voltage Engineering Europa B.V.) с использованием источника ионов модели SO-70 и газообразного соединения SiF_4 . Для равномерного распределения ионов по толщине пленки ($d \simeq 0.3\text{ мкм}$) проводили "трехступенчатую" имплантацию каждой из пленок при энергиях ионов $\varepsilon = 30, 60$ и 120 кэВ и при вариациях дозы, обеспечивающих требуемую величину суммарной D [5]. Таким образом, средняя концентрация вводимого в пленки кремния находилась в пределах $N_{\text{Si}} \simeq 3 \cdot 10^{16}\text{--}3 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$. После имплантации проводили отжиг в вакууме $(3\text{--}4) \cdot 10^{-5}\text{ Тор}$ при 200°C в течение 1 ч.

Ионной имплантации подвергались нелегированные пленки $a\text{-Si:H}$, полученные методом ВЧ ($f=13.56\text{ МГц}$) разложения SiH_4 при температурах осаждения $T_s = 220\text{--}300^\circ\text{C}$. Их структурные и электронные параметры до имплантации описаны в [6,7]: темновая проводимость (σ_d) и ее энергия активации (ΔE) (σ_d измеряли в интервале температур $300\text{--}470^\circ\text{K}$), фотопроводимость (σ_{ph}) (при $T = 300^\circ\text{K}$, $h\nu = 2\text{ эВ}$, скорости генерации носителей $10^{19}\text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$), плотность дефектов (N_D) и параметр Урбаха (E_U) (при $T = 300^\circ\text{K}$ методом постоянного фототока). Кроме того, методом инфракрасной (ИК) спектроскопии определяли содержание водорода в пленках (C_{H}), для чего рассматривалась интенсивность полосы поглощения при 630 см^{-1} и микроструктурный параметр $R = I_{2090}/I_{2000} + I_{2090}$, где I_{2000} и I_{2090} — интенсивности полос поглощения при

2000 и 2090 см^{-1} , дающие информацию о содержании SiH- и SiH₂-связей в пленках. Помимо этого, получали информацию о наличии кластерированного водорода, находящегося на границах пор или "зерен", образующих рыхлую аморфную структуру: об этом свидетельствовал сдвиг максимума полосы поглощения, характерной для SiH-связей, к 2010 см^{-1} [6]. В настоящей работе указанные параметры определялись после ионной имплантации в зависимости от ее суммарной дозы D .

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В нашей предыдущей работе [5] было показано, что ионная имплантация Si в пленки $a\text{-Si:H}$ приводит к сдвигам уровня Ферми к точке $(\varepsilon_C - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85\text{ эВ}$, соответствующей "собственному" $a\text{-Si:H}$, причем плотность образовавшихся дефектов при суммарной дозе имплантации $D \leq 10^{14}\text{ см}^{-2}$ была порядка 10^{17} см^{-3} . В этом отношении эффект ионной имплантации Si подобен эффекту Стаблера–Вронского, а также эффекту облучения $a\text{-Si:H}$ электронами с энергией в несколько десятков кэВ. Поэтому было сделано заключение, что образующиеся после имплантации дефекты — оборванные Si–Si-связи в нейтральном состоянии D^0 — возникают в результате разрыва "слабых" Si–Si-связей, как это происходит в двух вышеуказанных случаях. На рис. 1 показана, однако, более сложная картина, касающаяся сдвигов уровня Ферми под действием ионной имплантации. На рис. 1 представлены зависимости ΔE от D для ряда пленок с различными исходными характеристиками;

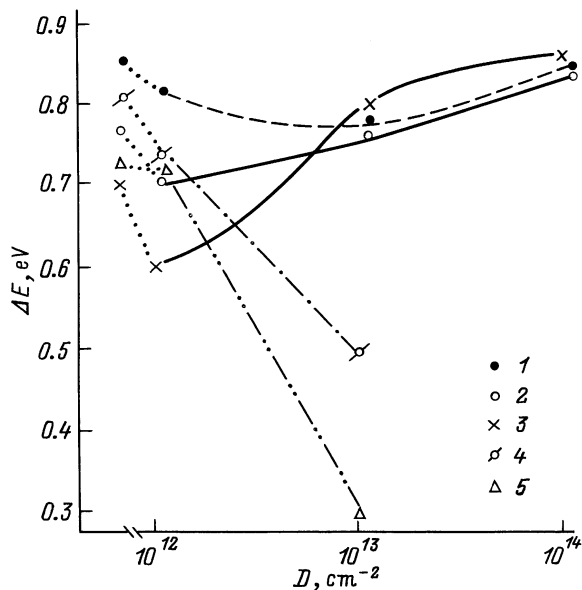


Рис. 1. Зависимости энергии активации темновой проводимости, ΔE , пленок $a\text{-Si:H}$ от дозы имплантации ионов Si (пленки 1–5). На рисунке — исходные ΔE для этих пленок (до имплантации). Остальные исходные характеристики приведены в тексте. Величины ΔE определяются с точностью $\pm 0.02\text{ эВ}$.

здесь же приведены исходные ΔE (определенные до имплантации). Во-первых, это — пленка 1 "собственного" $a\text{-Si:H}$, имеющего $\Delta E = 0.85\text{ эВ}$, $C_H = 7\text{ ат\%}$, $R = 0$, $E_U = 50\text{ МэВ}$, $N_D \simeq 10^{16}\text{ см}^{-3}$, осажденная при $T_s = 300^\circ\text{C}$. Во-вторых, это — пленки 2 и 3, также осажденные при $T_s = 300^\circ\text{C}$, имеющие $\Delta E = 0.76$ и 0.70 эВ соответственно, $C_H = 8$ и 9 ат\% , $R = 0$ и 0.3 , $E_U = 55$ и 60 МэВ , $N_D \simeq 10^{16}\text{ см}^{-3}$ [6].

Видно, что с ростом D ΔE действительно достигает величины 0.85 эВ , однако зависимости ΔE от D не монотонны. Наиболее выраженную немонотонность имеет кривая для пленки 3: при $D = 10^{12}\text{ см}^{-2}$ уровень Ферми сдвигается не к середине щели подвижности, а в сторону зоны проводимости (ε_C). В дальнейшем, правда, он сдвигается в противоположном направлении, и при $D = 10^{14}\text{ см}^{-2}$ $\Delta E = 0.85\text{ эВ}$. Рассмотрение исходных характеристик показывает, что до имплантации пленка 3 отличается наибольшей негомогенностью.

Сдвиг уровня Ферми в сторону ε_C показывает, что по крайней мере часть образующихся после имплантации дефектов находится в заряженном состоянии, D^- [6]. Мы предполагаем поэтому, что энергия ионного пучка расходуется не только на образование дефектов в состоянии D^0 , но и на изменение их зарядового состояния, $D^0 \rightarrow D^-$. Как известно, корреляционная энергия дефекта (оборванной связи) в $a\text{-Si:H}$ положительная ($\Delta = 0.2\text{--}0.5\text{ эВ}$ [8]). В негомогенной пленке можно ожидать флуктуаций величины Δ и, следовательно, увеличение вероятности переходов $D^0 \rightarrow D^-$. Действительно, при $D = 10^{12}\text{ см}^{-2}$ сдвиг ε_F в сторону ε_C меньше для более гомогенной до имплантации пленки 2. Наиболее гомогенная до имплантации пленка 1 обнаруживает максимальный сдвиг ε_F в сторону ε_C тогда, когда в результате имплантации она становится негомогенной (см. далее).

Рассмотрим кривые $\Delta E(D)$ для двух пленок (4 и 5), осажденных при более низких температурах $T_s = 220$ и 280°C . Они имеют исходные $\Delta E = 0.81$ и 0.72 эВ соответственно, $C_H = 10$ и 16 ат\% , $R = 0.3$, $E_U = 60\text{ МэВ}$, $N_D = 4 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$. Очевидно, что величина C_H для пленки 5 более высокая, чем следовало при данной T_s . Однако наиболее существенно, что обе они содержат кластерированный водород: для обеих пленок в ИК-спектре поглощения наблюдается SiH-полоса с максимумом при 2010 см^{-1} . Кривые $\Delta E(D)$ для них имеют совершенно другой характер по сравнению с описанным выше для пленок 1–3 (рис. 1).

Как видно из рис. 1, с ростом суммарной дозы имплантации ΔE монотонно падают, достигая при $D = 10^{13}\text{ см}^{-2}$ величины 0.5 и 0.3 эВ . Эти ΔE относятся к $T \geq 300\text{ К}$. При более низких температурах наблюдаются переменные ΔE , как это характерно для $a\text{-Si}$: в этом случае плотность дефектов и соответственно плотность локализованных состояний в щели подвижности столь велика, что реализуется механизм проводимости с переменной длиной прыжка, известный как механизм Мотта (рис. 2).

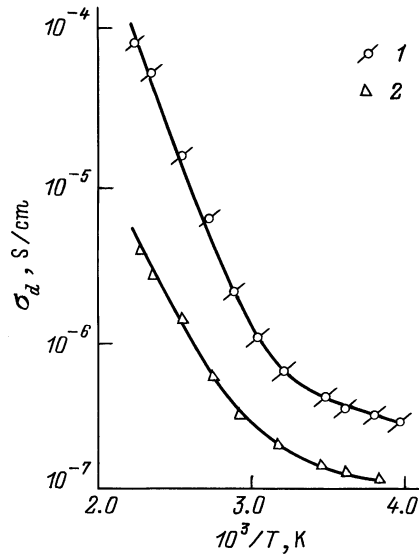


Рис. 2. Температурные зависимости темновой проводимости пленок 4 и 5 (рис. 1) после имплантации ионов кремния: $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Кривые 1, 2 относятся к пленкам 4, 5 соответственно.

Действительно, данные ИК спектроскопии показали, что пленки, содержащие SiH-кластеры, с увеличением суммарной дозы имплантации постепенно "теряют" водород. Так, при $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ величины C_H для них равны нулю.¹ Согласно оценкам, сделанным по теории Мотта, плотность состояний на уровне Ферми в этом случае $g(\epsilon_F) \geq 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$, следовательно, плотность дефектов $N_D \gtrsim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. она по крайней мере на порядок выше, чем плотность дефектов, наводимых ионной имплантацией. Последняя для разных пленок находится в пределах $5 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, возрастая по сравнению с исходной (до имплантации) и достигая указанных величин уже при $D = 10^{12} \text{ см}^{-2}$ (рис. 3).

Отметим, что если плотность наведенных дефектов в зависимости от D выходит на насыщение, то параметр Урбаха, характеризующий степень разупорядочения структуры, возрастает, причем особенно резко, начиная с $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$, и достигает величин 80–90 МэВ. Как видно из рис. 3, именно при $D > 10^{13} \text{ см}^{-2}$ концентрация введенного имплантацией кремния значительно превышает плотность наведенных дефектов, т.е. энергия ионного пучка Si расходуется на создание разупорядоченности структуры. Казалось бы, что в этом случае, если плотность слабых Si-Si-связей возрастает, должна возрастать и плотность оборванных связей, однако этого не наблюдается (рис. 3). Причина этого неясна; мы можем только сослаться на аналогию с эффектом Стаблера-Вронского, в случае которого наблюдаются предельные плотности наведенных светом дефектов того же порядка [5].

¹ ИК спектроскопия пленок 4 и 5 проводилась В.Х. Кудояровой.

Как уже отмечалось ранее [5], наиболее высокие E_U после имплантации наблюдаются для собственного $a\text{-Si:H}$, т.е. его структура становится наиболее разупорядоченной.

Рассмотрим зависимости фотопроводимости от суммарной дозы имплантации, D (рис. 4). Начнем с пленок 4 и 5, которые, как было показано выше, в результате имплантации "превращаются" в пленки безводородного аморфного кремния ($a\text{-Si}$). В исходном состоянии (до имплантации) они имеют завышенные величины N_D по сравнению с теми, которые должны были бы наблюдаться при данных ΔE , что вообще присуще $a\text{-Si:H}$, содержащему SiH-кластеры. Ионная имплантация приводит к резкому снижению σ_{ph} с ростом D , так что при $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ она не поддается измерению, как это характерно для $a\text{-Si}$.

Поведение σ_{ph} пленок 1–3 имеет ряд особенностей.

Во-первых, кривая $\sigma_{ph}(D)$ для пленки 3 отличается своей немонотонностью. Напомним, что то же говорилось о кривой $\Delta E(D)$ для этой же пленки (рис. 1): из рис. 1 следует, что вклад дефектов в состоянии D^{-1}

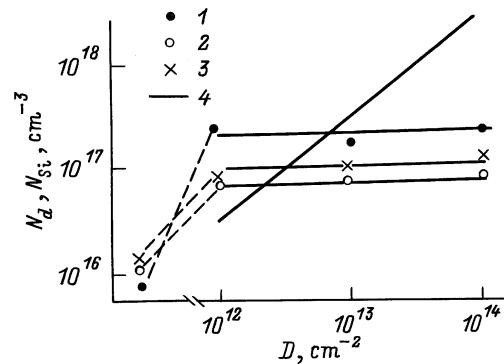


Рис. 3. Зависимости плотности дефектов, определенной методом постоянного фототока, в пленках $a\text{-Si:H}$, N_D , от дозы имплантации ионов кремния (пленки 1–3). На рисунке — исходные величины N_D и концентрации введенного в пленки кремния, N_{Si} , при различных D (4).

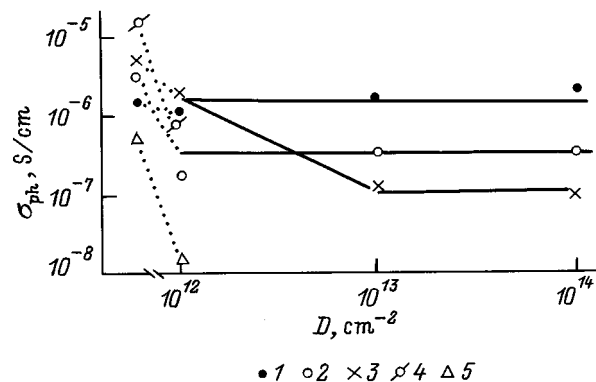


Рис. 4. Фотопроводимость (σ_{ph}) пленок $a\text{-Si:H}$ в зависимости от дозы имплантации ионов кремния (пленки 1–3). Фотопроводимость пленок 4 и 5 удалось определить только при $D = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. На рисунке — исходные величины σ_{ph} .

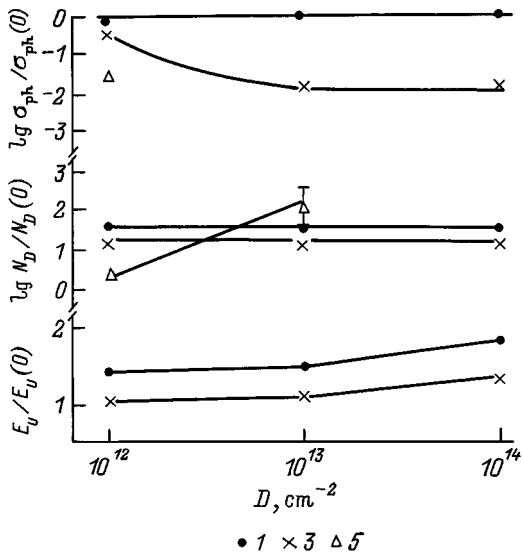


Рис. 5. Относительные изменения фотопроводимости, параметра Урбаха и плотности дефектов пленок 1, 3, 5, характеризующие стабильность электронных и структурных параметров при воздействии имплантации. Индексом (0) обозначается параметр до имплантации. Оценка $N_D/N_D(0)$ для пленки 5 при $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ проведена, считая, что $N_D \simeq 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

особенно велик при $D = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. В согласии с этим, при той дозе σ_{ph} пленки 3 по сравнению с σ_{ph} других пленок наиболее высокая. Как известно, D^- не захватывает электроны. Именно поэтому σ_{ph} нелегированного $a\text{-Si:H}$ возрастает, когда ε_F сдвигается к ε_C и N_D возрастает, но величина N_{D^0}/N_{D^-} падает (N_{D^0} , N_{D^-} — плотности дефектов в состояниях D^0 и D^- [6]).

Во-вторых, при достижении насыщения $N_D \sigma_{\text{ph}}$ каждой из пленок 1, 2 не зависит от D (рис. 3, 4), что казалось бы понятным, если дефекты в процессе имплантации не изменяют своего зарядового состояния (D^0). Однако обратим внимание, что наибольшую σ_{ph} после имплантации имеет собственный $a\text{-Si:H}$, в котором плотность наведенных дефектов максимальна.² Отметим также, что изменение σ_{ph} в результате имплантации для собственного $a\text{-Si:H}$ наименьшее. Эти факты можно объяснить следующим образом. Хотя N_D наведенных имплантацией дефектов в собственном $a\text{-Si:H}$ возрастает по сравнению с исходной N_D , имплантация приводит к образованию, наряду с D^0 , и дефектов в состоянии D^- , что в свою очередь является следствием разупорядоченности структуры, также наведенной имплантацией. Поэтому и получается столь парадоксальный результат: изменения структурных параметров собственного $a\text{-Si:H}$, наведенные имплантацией (N_D , E_U), наибольшие, а изменения σ_{ph} наименьшие. Таким образом, σ_{ph} собственного $a\text{-Si:H}$ наиболее стабильна по отношению к воздействию ионной имплантации Si при указанных выше условиях этого процесса.

² Напомним, что здесь не рассматриваются пленки, "теряющие" водород в результате имплантации.

Относительные изменения N_D , E_U , σ_{ph} вследствие имплантации для трех типичных пленок $a\text{-Si:H}$ с различными исходными характеристиками представлены на рис. 5.

Заключение

Исследования воздействий имплантации ионов Si с энергией в десятки кэВ ($D = 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $T = 300^\circ \text{ К}$) на пленки аморфного гидрированного кремния с различными исходными характеристиками — уровнем Ферми, плотностью дефектов, параметром Урбаха, фотопроводимостью, содержанием водорода, связями кремний-водород — позволили определить следующие результаты этих воздействий.

— Образование дефектов в состоянии D^0 , сопровождаемое сдвигами уровня Ферми к середине щели подвижности: это наблюдается для всех пленок независимо от S_H и R , не содержащих кластерированный водород.

— Перезарядку дефектов: $D^0 \rightarrow D^-$, сопровождающуюся сдвигами уровня Ферми к краю зоны проводимости, чему способствует неомогенность исходной пленки, либо неомогенность, наведенная имплантацией.

— "Потерю" водорода пленками, содержащими кластерированный водород, в результате чего с ростом дозы имплантации происходит переход $a\text{-Si:H} \rightarrow a\text{-Si}$.

— Резкий рост параметра Урбаха, характеризующего неомогенность структуры, особенно для собственного $a\text{-Si:H}$, когда концентрация введенного кремния $N_{\text{Si}} > N_D$.

Автор благодарен В.Х. Кудояровой, И.Н. Петрову и Р.Р. Яфаеву за содействие в работе.

Список литературы

- [1] G. Grabosh, D. Borchert, W.R. Fahrer. *Abstracts 14th European Photovoltaic Solar Energy Conf.* (Barcelona, Spain, 1997) p. 8, A. 35.
- [2] R. Gallone, Y.S. Tsuo, D.W. Baker, F. Zignane. *J. Non-Cryst. Sol.*, **114**, 271 (1989).
- [3] N. Nakata, S. Sherman, S. Wagner, P.A. Stolk, J.M. Poate. *MRS Symp. Pros.*, **377**, 173 (1995).
- [4] S.Q. Gu, M.A. Raikh a. P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.*, **69**, 2697 (1992).
- [5] О.А. Голикова, Х.Ю. Мавлянов, И.Н. Петров, Р.Р. Яфаев. *ФТП*, **29**, 577 (1995).
- [6] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. *ФТП*, **29**, 1128 (1995).
- [7] О.А. Голикова, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **30**, 405 (1996).
- [8] О.А. Голикова. *ФТП*, **25**, 1517 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

Defects in a -Si:H films induced by Si ion implantation

O.A. Golikova

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

Abstract Investigations of undoped a -Si:H films implanted with Si ions have been carried out ($D = 10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, $E_{av} = 60 \text{ keV}$, $T = 300^\circ \text{ K}$). The following implantation effects were established: creation of neutral dangling bonds, changes in their charge state ($D^0 \rightarrow D^-$), a -Si:H \rightarrow a -Si transition, disorder intensification. These effects were shown to be dependent on initial structural and electronic characteristics of the films.