

# Фотопроводимость пленок наноструктурированного гидрированного кремния

© О.А. Голикова

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

(Получена 1 ноября 2001 г. Принята к печати 21 ноября 2001 г.)

Приводятся данные о фотопроводимости пленок наноструктурированного гидрированного кремния, полученных различными методами, в зависимости от положения уровня Ферми, плотности дефектов и типа Si-H-связей. Определено влияние имплантации ионов  $\text{Si}^+$  на фотопроводимость и другие параметры пленок  $a\text{-Si:H}$ .

## 1. Введение

Наноструктурированный гидрированный кремний ( $ns\text{-Si:H}$ ), который содержит малые ( $\sim 2\text{--}3$  нм) кристаллы или (и) кластеры Si в аморфной матрице, привлекает внимание как новый материал, имеющий фотопроводимость ( $\sigma_{\text{ph}}$ ), на порядки превышающую фотопроводимость стандартного  $a\text{-Si:H}$  [1,2]. Поскольку величина произведения подвижности на время жизни электронов в  $ns\text{-Si:H}$  радикально повышена, этот материал, несомненно, интересен с прикладной точки зрения. В то же время пленки  $ns\text{-Si:H}$  являются интересным объектом исследований в области физики полупроводниковых тонких пленок: действительно, с точки зрения общепринятых представлений в таком гетерогенном материале следовало ожидать, напротив, уменьшения величины  $\sigma_{\text{ph}}$ .

Как известно [1], пленки с повышенной  $\sigma_{\text{ph}}$  получают при осаждении из силановой плазмы тлеющего разряда в некоторых специальных условиях, обеспечивающих одновременное осаждение радикалов Si-H и наноразмерных частиц кремния. В настоящей работе впервые установлен эффект повышения  $\sigma_{\text{ph}}$  после имплантации ионов  $\text{Si}^+$  с энергией в несколько кэВ в пленки стандартного  $a\text{-Si:H}$ . Цель работы заключается в сравнительном анализе данных о фотопроводимости наноструктурированных гидрированных пленок кремния, получаемых различными методами.

## 2. Эксперимент

Пленки стандартного  $a\text{-Si:H}$  осаждали методом тлеющего разряда в триодном реакторе при использовании неразбавленного силана при температуре  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , удельной мощности разряда  $W = 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  и давлении газа  $P = 20 \text{ мТорр}$ . По данным инфракрасной спектроскопии пленки содержали преимущественно моногидридные комплексы (SiH): микроструктурный параметр  $R \approx 0$ . Минимальное содержание водорода в пленках ( $C_{\text{H}}$ ) составляло  $\sim 7 \text{ ат}\%$ . „Нестандартные“ пленки  $a\text{-Si:H}$  с радикально повышенной  $\sigma_{\text{ph}}$  осаждались при существенных отклонениях  $W$  и  $P$  от указанных значений в сторону увеличения. Судя по величине  $\sigma_{\text{ph}}$ ,

такие пленки являются наноструктурированными, хотя идентифицировать нанокристаллические включения с помощью рамановской спектроскопии не удается, по-видимому, из-за слишком малых размеров и (или) малого содержания включений.

Кроме метода тлеющего разряда для получения пленок был применен метод MASD (magnetron assisted silane decomposition). MASD комбинирует два процесса: разложение силана в его смеси с аргонном и магнетронное распыление кристаллической кремниевой мишени аргонном. Условия осаждения были следующими:  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ мТорр}$ , анодное напряжение  $V = 500 \text{ В}$ , индукция магнитного поля  $B = 500 \text{ Гс}$ . Наряду с комплексами SiH, пленки содержали большое число дигидридных комплексов ( $\text{SiH}_2$ ): микроструктурный параметр  $R = 0.65\text{--}0.70$ . Величина  $C_{\text{H}}$  составляла  $10 \text{ ат}\%$ . Рамановская спектроскопия не показала наличия нановключений в пленках.

Помимо пленок, указанных выше, в настоящей работе исследовались наноструктурированные пленки  $a\text{-Si:H}$ , полученные из Политехнической школы, Франция (Ecole Polytechnique, France). Эти пленки осаждались методом тлеющего разряда в диодном реакторе с использованием силана, сильно разбавленного водородом, при  $T_s = 150^\circ\text{C}$  [3]. Согласно [3], пленки содержали  $\sim 20 \text{ ат}\%$  водорода, чему обычно сопутствует большое число дигидридных комплексов.

Исследование температурных зависимостей темновой проводимости ( $\sigma$ ) осуществлялось для определения ее энергии активации ( $\Delta E$ ), откуда, как обычно, находили положение уровня Ферми ( $\varepsilon_F$ ) относительно края зоны проводимости ( $\varepsilon_c$ ).

Фотопроводимость пленок измеряли при комнатной температуре, энергии кванта падающего света  $2 \text{ эВ}$  и скорости генерации фотоносителей  $10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Плотность дефектов в пленках ( $N_D$ ) определяли при комнатной температуре общепринятым методом постоянного фототока (CPM).

Имплантация ионов  $\text{Si}^+$  осуществлялась в пленки, осажденные методом тлеющего разряда в триодном реакторе и методом MASD. Процесс проводили при комнатной температуре. Для равномерного распределения ионов по толщине пленки ( $d \approx 0.3 \text{ мкм}$ ) при-

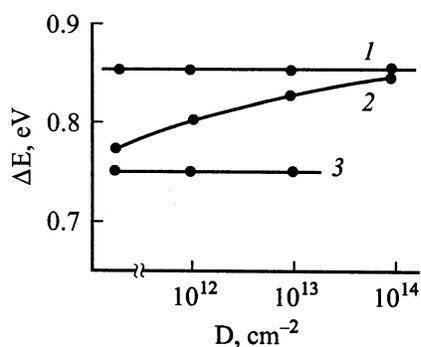
менялась „трехступенчатая“ имплантация каждой из пленок ионами с энергиями 30, 60 и 120 кэВ и такими вариациями доз, чтобы обеспечить полную дозу в интервале  $D = 10^{12} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ . Имплантация сопровождалась отжигом в вакууме при остаточном давлении  $(3-4) \cdot 10^{-5}$  Торр при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Величины  $\sigma$ ,  $\sigma_{\text{ph}}$  и  $N_D$  измерялись как до, так и после ионной имплантации  $\text{Si}^+$ .

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости энергии активации  $\Delta E$  от дозы ионов  $D$ . Они построены для двух пленок стандартного  $a\text{-Si:H}$ , осажденных методом тлеющего разряда, и для пленки, осажденной методом MASD, и являются схематическим обобщением результатов, представленных в работах [4,5].

Рассмотрим сначала кривые 1 и 2 относящиеся соответственно к „собственной“ и „псевдолегированной“ пленкам, осажденным методом тлеющего разряда. Для собственной пленки  $a\text{-Si:H}$ , имеющей до имплантации энергию активации проводимости  $\Delta E = E_g/2$  ( $E_g$  — ширина щели подвижности), уровень Ферми не сдвигается с ростом  $D$ , в то время как для псевдолегированной пленки, в которой до имплантации  $\Delta E < E_g/2$ ,  $\varepsilon_F$  с ростом  $D$  сдвигается, достигая середины щели подвижности. Таким образом, здесь имеет место аналогия с эффектом Стаблера–Вронского.

Рассматривая результаты, полученные для псевдолегированной пленки, осажденной методом MASD (кривая 3), отметим, что в этом случае  $\Delta E$  с ростом  $D$  не изменяется, т.е. уровень Ферми не сдвигается. Это согласуется с отсутствием эффекта Стаблера–Вронского, что было установлено ранее [5] для пленок такого типа. Однако надо иметь в виду, что приведенная величина  $\Delta E$  определена в области температур  $T > 300 \text{ K}$ , в то время как в области более низких температур



**Рис. 1.** Зависимости энергии активации темновой проводимости от дозы имплантации ионов  $\text{Si}^+$  (схематическое представление) для собственных пленок, осажденных методом тлеющего разряда (1), псевдолегированных пленок, осажденных методами тлеющего разряда (2) и MASD (3).

после имплантации  $\text{Si}^+$  наблюдаются значительно более низкие энергии активации  $\sigma$  (для различных пленок  $\Delta E = 0.2 - 0.5 \text{ эВ}$ ). Это может быть объяснено частичной кристаллизацией пленок, когда при низких температурах определенный вклад в проводимость вносит вторая, более низкоомная, кристаллическая фаза. При высоких температурах проводимость определяется основной высокоомной аморфной фазой.

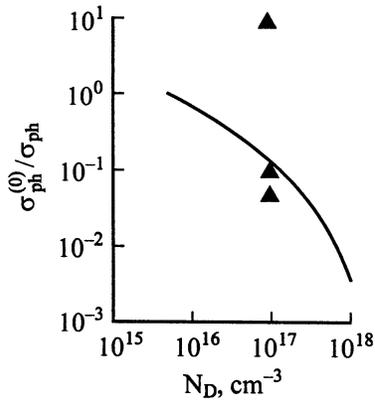
Предположение о частичной кристаллизации пленок, осажденных методом MASD, после ионной имплантации  $\text{Si}^+$  было подтверждено результатами анализа ультрамягких рентгеновских эмиссионных  $\text{SiL}_{2,3}$ -спектров [5]. Однако такого рода кристаллизация пленок приводит не к увеличению, а к уменьшению фотопроводимости [6]. Действительно,  $\text{SiL}_{2,3}$ -спектры, полученные после дозы имплантации  $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , довольно близки к  $\text{SiL}_{2,3}$ -спектрам кристаллического кремния, что говорит об интенсивной кристаллизации пленок, а не об образовании наноразмерных включений кремния, распределенных в аморфной матрице [5].

Столь интенсивная кристаллизация под действием ионов, имеющих энергии порядка десятков кэВ, может происходить, если пленки первоначально содержат центры кристаллизации; в противном случае необходимы воздействия ионами, с энергиями в несколько МэВ [7]. Поэтому можно заключить, что пленки, осажденные методом MASD, первоначально являются наноструктурированными, но содержание и (или) размеры нановключений столь малы, что они не идентифицируются с помощью рамановской спектроскопии. Таким образом, в отношении структуры данные пленки схожи с „нестандартными“ пленками, осажденными методом тлеющего разряда. Однако, в отличие от последних, данные пленки не обладают повышенной фотопроводимостью по сравнению со стандартным  $a\text{-Si:H}$ .

Продолжим рассмотрение воздействия ионов  $\text{Si}^+$  при имплантации на электронные параметры пленок стандартного  $a\text{-Si:H}$ . Плотность дефектов возрастает с увеличением дозы имплантации, достигает величины  $N_D \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (когда  $\Delta E = E_g/2$ ) и далее не зависит от дозы имплантации, несмотря на возрастание концентрации вводимых ионов  $\text{Si}^+$  ( $N_{\text{Si}}$ ) [4]. В этом также проявляется аналогия с эффектом Стаблера–Вронского.

Отметим, что при  $\Delta E = E_g/2$ , т.е. в собственном материале, все дефекты (оборванные Si–Si-связи) находятся в нейтральном состоянии  $D^0$ , и их плотность  $N_D$  может определяться методом электронного парамагнитного резонанса.

Зависимость  $\sigma_{\text{ph}}$   $a\text{-Si:H}$  от плотности неспаренных спинов, т.е. плотности дефектов в состоянии  $D^0$ , была определена в работе [8]. На рис. 2 приведена зависимость величины отношения  $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{ph}}(0)$  от  $N_D$  по данным этой работы; здесь  $\sigma_{\text{ph}}(0)$  — фотопроводимость пленки, имеющей  $N_D \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Можно было ожидать, что величины  $\sigma_{\text{ph}}$  пленок, подвергнутых ионной имплантации  $\text{Si}^+$ , будут соответствовать зависимости  $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{ph}}(0)$  от  $N_D$ , приведенной на рис. 2. Однако такое соответствие имеет



**Рис. 2.** Относительное изменение фотопроводимости от плотности дефектов в состоянии  $D^0$ . Сплошная кривая — данные работы [8], точки — данные для пленок, полученных методом тлеющего разряда, после имплантации  $\text{Si}^+$  ( $D = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ).

место только для пленок, первоначально псевдолегированных, в то время как для первоначально собственных пленок  $\sigma_{ph}$ , напротив, возрастает после имплантации  $\text{Si}^+$  ( $D = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ ). Типичные результаты, полученные нами, представлены на рис. 2.

Отметим, что указанный рост наблюдается при  $N_D \ll N_{Si}$ . Поэтому можно полагать, что не все введенные ионы кремния участвуют в процессе образования дефектов (по аналогии с эффектом Стаблера–Вронского, в разрыве слабых связей Si–Si). Другими словами, имплантация приводит не только к образованию дефектов, но и к образованию нанокристаллических включений кремния, распределенных в аморфной матрице пленки, что объясняет рост  $\sigma_{ph}$  получаемых таким способом наноструктурированных пленок.

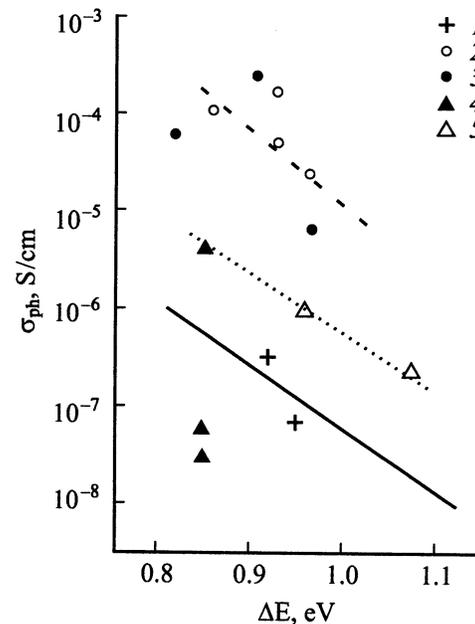
Действительно, ранее было показано [9], что пленки собственного  $a\text{-Si:H}$  имеют максимально упорядоченную структуру на уровнях ближнего и среднего порядков. В этом случае, согласно результатам работы [10], следует ожидать наиболее быстрого образования центров кристаллизации при внешних воздействиях. Подчеркнем, что рост  $\sigma_{ph}$  наблюдается, несмотря на резкое увеличение  $N_D$  после имплантации (до  $N_D \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ), т. е. влияние образования нановключений на  $\sigma_{ph}$  является преобладающим.

Рассмотрим зависимость фотопроводимости при  $T = 300 \text{ K}$  от величины  $\Delta E$ , т. е. от положения уровня Ферми в щели подвижности относительно края зоны проводимости (рис. 3). Кривая для стандартного  $a\text{-Si:H}$  представляет универсальную зависимость  $\sigma_{ph} = f(\varepsilon_c - \varepsilon_F)$  для этого материала. Фотопроводимость наноструктурированных пленок, осажденных методом MASD при  $T = 300^\circ\text{C}$ , близка к  $\sigma_{ph}$  стандартного  $a\text{-Si:H}$  (на рис. 3, данные 1). В то же время  $\sigma_{ph}$  наноструктурированных пленок, осажденных методом тлеющего разряда при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  [2] и  $250^\circ\text{C}$  [11] в реакторах различных типов, на порядки более высокие

(рис. 3, точки 2 и 3: через них проведена штриховая линия).

На рис. 3 представлена  $\sigma_{ph}$  трех пленок, осажденных методом тлеющего разряда, после имплантации  $\text{Si}^+$ , когда все они имеют  $\Delta E = E_g/2$  (точки 4). Эти данные иллюстрируют различное влияние имплантации на фотопроводимость собственных и псевдолегированных пленок  $a\text{-Si:H}$ , о чем говорилось выше. Видно, что величина  $\sigma_{ph}$  собственной пленки после имплантации близка к значениям  $\sigma_{ph}$  наноструктурированных пленок, осажденных методом тлеющего разряда в диодном реакторе при  $T_s = 150^\circ\text{C}$  [3] (через точки проведена пунктирная кривая).

Анализ результатов, представленных на рис. 3 (номера данных соответствуют номерам пленок), показывает, что фотопроводимость наноструктурированных пленок, для которых  $(\varepsilon_c - \varepsilon_F) = \text{const}$ , сильно зависит от методов их получения, определяющих такие характеристики структуры пленок, как тип Si–H-комплексов и плотность дефектов. Значительный вклад дигидридных комплексов приводит к уменьшению  $\sigma_{ph}$  при  $N_D \approx \text{const}$ . Действительно, это видно при сравнении данных для пленок 2, 3 и 5, имеющих  $\Delta E = 0.95 \text{ эВ}$ ,  $N_D \approx 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , в которых различаются микроструктурные параметры:  $R \approx 0$  и  $R \approx 1$  соответственно. В то же время влияние  $N_D$  на  $\sigma_{ph}$  при  $R \approx \text{const}$  видно при сравнении данных для пленок 2, 3 и 4 с  $\Delta E = 0.85 \text{ эВ}$ ,  $R \approx 0$ , но с  $N_D \approx 5 \cdot 10^{15}$



**Рис. 3.** Зависимость фотопроводимости при 300 K от энергии активации темновой проводимости. Сплошная линия — стандартный  $a\text{-Si:H}$ ; 1 — пленки, полученные методом MASD при  $T_s = 300^\circ\text{C}$ ; (2, 3) — наноструктурированные пленки, осажденные методом тлеющего разряда при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  [2] и  $250^\circ\text{C}$  [11] соответственно; 4 — имплантированные пленки, 5 — наноструктурированные пленки, осажденные методом тлеющего разряда при  $T_s = 150^\circ\text{C}$  [3].

и  $10^{17} \text{ см}^{-3}$  соответственно. Наконец, при  $\Delta E = 0.95 \text{ эВ}$  пленки 1 по сравнению с пленками 2, 3 имеют повышенные  $R$  и  $N_D$  ( $R \approx 0.70$  и  $N_D \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ), а по сравнению с пленками 5 — повышенные  $N_D$ . Как следствие, наноструктурированные пленки 1 имеют самую низкую величину  $\sigma_{\text{ph}}$ .

#### 4. Заключение

В настоящей работе экспериментально установлены эффекты изменения электронных параметров  $\sigma$ ,  $\sigma_{\text{ph}}$  и  $N_D$  пленок  $a\text{-Si:H}$ , а также кристаллизации пленок под действием имплантации ионов  $\text{Si}^+$  с энергиями в несколько кэВ. Показано, как эти эффекты зависят от исходных электронных и структурных параметров пленок. Особый интерес, как с научной, так и с прикладной точек зрения, представляет, на наш взгляд, эффект возрастания фотопроводимости собственных пленок  $a\text{-Si:H}$  после ионной имплантации, который связан с образованием, наряду с дефектами, нанокристаллических включений кремния, распределенных в аморфной матрице. Определено влияние положения уровня Ферми, плотности дефектов и типа  $\text{Si-H}$ -комплексов на величину  $\sigma_{\text{ph}}$  наноструктурированных пленок, полученных при различных условиях.

Автор благодарит Pere Roca i Cabarrocas и М.М. Казанина за содействие в работе.

#### Список литературы

- [1] P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, P. St'ahel, C. Longeard, J.P. Kleider, R. Meaudre, M. Meaudre. In: *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (Barcelona, 1997) p. 20.
- [2] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **33**, 110 (1999).
- [3] S. Vignoli, R. Butte, R. Meaudre, M. Meaudre, P. Roca i Cabarrocas. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, 8749 (1999).
- [4] О.А. Голикова. ФТП, **33**, 464 (1999).
- [5] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, И.Н. Петров, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов. ФТП, **34**, 86 (2000).
- [6] О.А. Голикова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов, Е.В. Богданова. ФТП, **34**, 1125 (2000).
- [7] L.A. Magrues, M.-J. Caturba, H. Huang, *MRS Symp. Proc.*, **396**, 201 (1996).
- [8] R.A. Street. *Phil. Mag. B*, **46**, 273 (1982).
- [9] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Кх. Кудоярова, М.М. Казанин, G.J. Adriaenssens, H. Herremans. *MRS Symp. Proc.*, **467**, 519 (1997).
- [10] Y. Masai, P.G. Lecomber, A.G. Fitzgerald. *J. Appl. Phys.*, **74**, 129 (1993).
- [11] R. Butte, R. Meaudre, M. Meaudre, S. Vignoli, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas. *Phil. Mag. B*, **79**, 1079 (1999).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoconductivity of nanostructured hydrogenated silicon films

O.A. Golikova

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

**Abstract** The experimental results on the photoconductivity of nanostructured hydrogenated silicon films, prepared by different techniques as functions of the Fermi level position, defect density and Si-H bonding, are presented. The keV-ion  $\text{Si}^+$  implantation effect interrelationship with photoconductivity and other electronic parameters of the films have been found.