

Дефекты, ближний и средний порядок в структурной сетке аморфного гидрированного кремния

© О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова

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

(Получена 4 ноября 1997 г. Принята к печати 10 ноября 1997 г.)

Исследовано влияние дефектов (оборванных связей Si-Si), образованных в процессе осаждения пленок $a\text{-Si:H}$ методом тлеющего разряда, при его легировании бором а также фотоиндуцированных, на изменения ближнего и среднего порядка в структурной сетке. Показано, что при постоянной концентрации дефектов $N_D = \text{const}$ заряженные дефекты значительно сильнее влияют на структуру $a\text{-Si:H}$, чем нейтральные.

1. Введение

В настоящее время возрос интерес к изучению изменений структуры, сопутствующих образованию дефектов (оборванных связей Si-Si) в аморфном гидрированном кремнии ($a\text{-Si:H}$). Эти изменения могут быть связаны с особенностями локальной структуры как ближнего порядка (например, с разбросом в величинах углов между связями), так и промежуточного (среднего) порядка (например, с дисперсией диэдрических углов), а также с различными особенностями статистики колец, составленных из кремниевых тетраэдров. В наибольшей степени это относится к образованию фотоиндуцированных дефектов, которые, согласно гипотезе Fritzsche [1], должны сопровождаться перестройкой структуры на уровне среднего порядка. Действительно, такие изменения структуры $a\text{-Si:H}$ в результате засветки были обнаружены методом ЯМР [2,3]. Кроме того, были установлены и другие фотоструктурные изменения $a\text{-Si:H}$, в частности, уменьшение энтропии [4], изменение величин углов между связями Si-Si [5], уменьшение напряжения сжатия [6], а также было обнаружено расширение пленки после интенсивной засветки [7]. В работе [8] было показано, что образование дефектов в процессе роста нелегированной пленки $a\text{-Si:H}$, контролируемое условиями осаждения, сопровождается не только изменениями положения уровня Ферми (псевдолегирование), но и изменениями параметра Урбаха E_U , частоты поперечного оптического фонона ω_{TO} и ширины линии в спектре рамановского рассеяния оптического фонона на полувысоте $\Delta\omega_{\text{TO}}$, т.е. параметров, характеризующих степень упорядоченности аморфной структуры. Известно, что легирование $a\text{-Si:H}$ электрически активными примесями также приводит к образованию дефектов, однако характер сопутствующей этому трансформации структурной сетки установлен менее определенно.

Цель данной работы — сравнение изменений в ближнем и среднем порядке в структурной сетке $a\text{-Si:H}$ при образовании дефектов различными способами: в процессе осаждения пленок нелегированного $a\text{-Si:H}$ (deposition-induced or "native" defects), в результате засветки (фотоиндуцированные дефекты), а также при легировании бором.

2. Методики экспериментов

Условия получения пленок псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ методом тлеющего разряда (glow discharge method, или PECVD) были подробно описаны в работе [8], а условия легирования пленок бором из газовой фазы и ионной имплантации — в работе [9]. Температура осаждения всех пленок была постоянной $T_s = 300^\circ\text{C}$. Известно [10], что в $a\text{-Si:H}$ при воздействии светом возникает фотопроводимость σ_{ph} , величина которой падает со временем засветки t по закону $\sigma_{\text{th}} \sim t^{-\gamma}$.

Мы предполагаем, что воздействие света приводит не только к образованию дефектов (оборванных связей Si-Si), но и к дополнительным изменениям структуры в объеме материала. Для изучения влияния засветки на структуру выбирался псевдолегированный материал, обладающий быстрой кинетикой падения фотопроводимости: при воздействии светом от источника типа АМ-1, мощностью 100 мВт/см^2 в спектральном диапазоне $\lambda < 0.9 \text{ мкм}$ показатель $\gamma = 0.66$. После засветки в течение 5 ч фотопроводимость выходит на стационарный уровень и можно ожидать, что произошли фотоструктурные изменения.

Информация о структуре на уровне ближнего и среднего порядка была получена на основе анализа рамановских спектров, как в работе [11]. Спектры снимались на приборе U-1000 (диапазон $20 \div 620 \text{ см}^{-1}$, шаг 1 см^{-1} , щель 5 см^{-1} , точность измерений $\pm 2.5 \text{ см}^{-1}$). Длина волны возбуждающего излучения $\lambda = 488 \text{ нм}$, мощность 100 мВт . Полуширина пика поперечного оптического фонона $\Delta\omega_{\text{TO}}$ дает информацию о дисперсии углов между связями Si-Si (ближнем порядке), интенсивность пика поперечного акустического фонона (ТА), приведенная к интенсивности ТО-пика, $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$, дает информацию о среднем порядке. Согласно работе [11], рост величины $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ свидетельствует о возрастании неупорядоченности в расположении Si-тетраэдров.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим, как изменяются $\Delta\omega_{\text{TO}}$ и $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ в зависимости от положения уровня Ферми ε_F в щели подвижности $a\text{-Si:H}$ относительно края зоны проводимости ε_c

(рис. 1). Для псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ n -типа проводимости $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = \Delta E$, где ΔE — энергия активации темновой проводимости; для легированного бором $a\text{-Si:H}$ p -типа проводимости $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = E_g - \Delta E$ (E_g — оптическая ширина щели с учетом известного уменьшения величины E_g при легировании бором [9]). Из рис. 1 следует, что $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} , представленные как функции $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0}$, стремятся к минимуму, соответствующему $a\text{-Si:H}$ с $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85$ эВ. Отметим также, что при сдвигах ε_F от минимума величины $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} возрастают одновременно, при этом относительное изменение I_{TA}/I_{T0} для псевдолегированного $a\text{-Si:H}$ больше, когда уровень Ферми сдвигается в сторону края валентной зоны, т.е. когда $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} > 0.85$ эВ. Кроме того, из рис. 1 следует, что как $\Delta\omega_{T0}$, так и I_{TA}/I_{T0} резко увеличиваются для пленок $a\text{-Si:H}$, когда $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 1.05 \div 1.15$ эВ.

Известно, что плотность дефектов N_D , образующихся в пленках псевдолегированного $a\text{-Si:H}$, минимальна при $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85$ эВ [8]. На основании данных, представленных на рис. 2, то же можно сказать и о пленках $a\text{-Si:H}$, легированных бором как ионной имплантацией, так и из газовой фазы.

Содержание связанного с кремнием водорода, C_H , определенное по инфракрасным спектрам, в псевдолегированных пленках минимально, когда $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85$ эВ. В то же время в пленках с примесью бора C_H падает в области $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.85 \div 1.15$ эВ (рис. 2). Однако

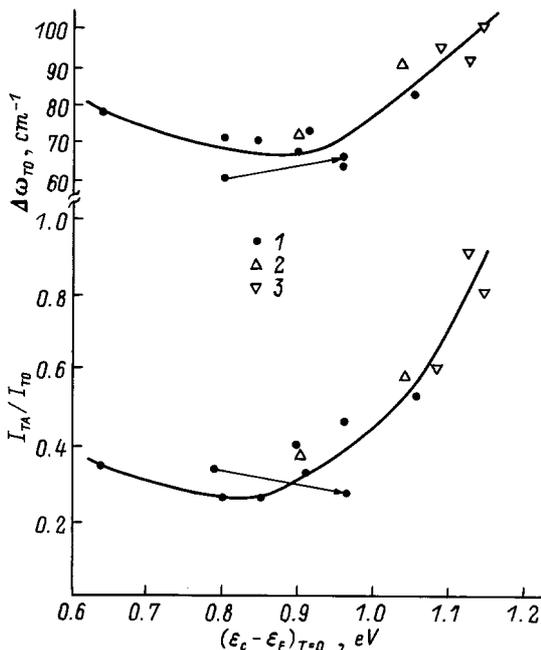


Рис. 1. Зависимости $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} от положения уровня Ферми относительно края зоны проводимости $a\text{-Si:H}$. 1 — псевдолегированный $a\text{-Si:H}$ (стрелками показаны переходы в состояние после засветки); 2 — $a\text{-Si:H}$, легированный бором методом ионной имплантации; 3 — $a\text{-Si:H}$, легированный бором из газовой фазы.

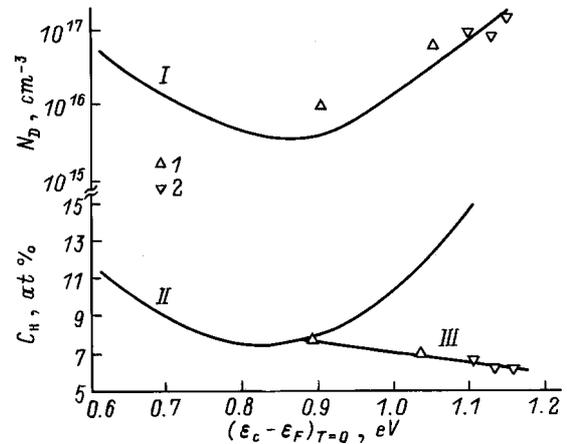


Рис. 2. Плотность дефектов N_D (I) и содержание водорода C_H (II, III) в зависимости от положения уровня Ферми. Кривые I, II данные [8], полученные для псевдолегированных образцов; кривая III — данные работы [9], полученные для образцов, легированных бором. 1, 2 — образцы, легированные бором методом ионной имплантации и из газовой фазы соответственно.

$\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} в этой области возрастают как для псевдолегированного, так и для легированного бором $a\text{-Si:H}$ (рис. 1). Поэтому можно заключить, что изменения C_H на $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} решающего влияния не оказывают. С этим заключением согласуются, по крайней мере в отношении $\Delta\omega_{T0}$, результаты [12]: при $C_H \approx 5 \div 25$ ат% $\Delta\omega_{T0} = 70 \div 73$ см $^{-1}$. Данные об I_{TA}/I_{T0} в [12] не приводятся; пленки были получены методом тлеющего разряда.

Рассмотрим теперь $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} в зависимости от плотности дефектов, N_D , определенной методом постоянного фототока (рис. 3). Далее мы будем говорить об N_D в областях изменения $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = 0.65 \div 0.85$ и $0.85 \div 1.15$ эВ. Как видно из рис. 3, зависимость $\Delta\omega_{T0}$ от N_D для обеих указанных областей можно описать одной плавной кривой, на которую ложатся точки, полученные для всех пленок: псевдолегированных и легированных бором. В то же время зависимости I_{T0}/I_{TA} от N_D для псевдолегированных пленок из двух указанных выше областей заметно различаются, что, по-видимому, связано с различными зарядовыми состояниями дефектов (оборванных связей), D^- и D^+ соответственно [8]. В легированном $a\text{-Si:H}$ атомы бора, встраивающиеся в Si-тетраэдры, приводят к дополнительному разупорядочению структуры. Действительно, при плотности дефектов $N_D \geq 5 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ наблюдается более резкий рост как I_{TA}/I_{T0} , так и параметра Урбаха E_U (точки 3, 4 на рис. 3). Отметим, что существенных различий E_U для псевдолегированных пленок из двух указанных выше областей не наблюдается.

Рассмотрим влияние засветки на $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} . Изменение $\Delta\omega_{T0}$ и I_{TA}/I_{T0} в результате засветки для одного из образцов показаны стрелками на рис. 1, плотность фотоиндуцированных дефектов составила 10^{17} см $^{-3}$. В

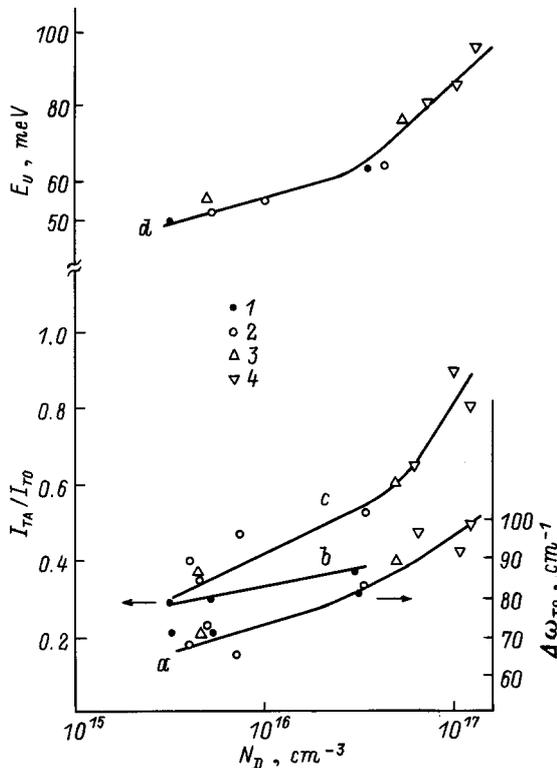


Рис. 3. $\Delta\omega_{TO}$ (a), I_{TA}/I_{TO} (b, c) и E_U (d) как функции плотности дефектов. 1 — псевдолегированный $a\text{-Si:H}$ из области $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.65 \div 0.85$ эВ, 2 — псевдолегированный $a\text{-Si:H}$ из области $\varepsilon_c - \varepsilon_F = 0.85 \div 1.05$ эВ, 3 — $a\text{-Si:H}$, легированный бором методом ионной имплантации, 4 — $a\text{-Si:H}$, легированный бором из газовой фазы.

результате засветки энергия активации темновой проводимости образца ΔE возросла от 0.8 до 0.96 эВ. Из рис. 1 следует, что если $\Delta\omega_{TO}$, определенная после засветки пленки, совпадает с $\Delta\omega_{TO}$ другой, не засвеченной, пленки при $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = \text{const}$, то I_{TA}/I_{TO} , определенные при указанных условиях для этих пленок, отличаются друг от друга: величина I_{TA}/I_{TO} засвеченной пленки существенно ниже. Кроме того, образование фотоиндуцированных дефектов не приводит к одновременному возрастанию величин $\Delta\omega_{TO}$ и I_{TA}/I_{TO} : возрастает только первая из них, а вторая падает, т.е. дисперсия углов между связями Si-Si увеличивается, но расположение тетраэдров становится более упорядоченным.

Результаты настоящей работы снова ставят вопрос о различии дефектов в структурной сетке $a\text{-Si:H}$, образованных различными способами, давно уже обсуждаемый в литературе (см., например, [13,14]).

Как и ранее [8,14], мы исходим из того, что нейтральные оборванные связи (D^0) образуются в процессе осаждения только "собственного" $a\text{-Si:H}$. В этом же состоянии (D^0) находятся и фотоиндуцированные дефекты [14]. Приведенные нами данные показывают, что при $N_D = \text{const}$ ($N_D \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$) фотоиндуцированные дефекты приводят к значительно меньшим изменениям структуры, чем дефекты, образующиеся при псевдолеги-

ровании и легировании. Таким образом, именно образование заряженных дефектов приводит к резкому росту неупорядоченности структуры на всех уровнях. При этом изменения зарядовых состояний дефектов особенно влияют на средний порядок: об этом говорят различия зависимостей I_{TA}/I_{TO} от N_D для псевдолегированных пленок из двух указанных выше областей (рис. 3), а также различие величин I_{TA}/I_{TO} для двух пленок при $(\varepsilon_c - \varepsilon_F)_{T=0} = \text{const}$: для не засвеченной пленки из области $0.85 \div 1.05$ эВ и засвеченной пленки из области $0.65 \div 0.85$ эВ (рис. 1).

Работа поддержана грантом INTAS № 931916.

Список литературы

- [1] H. Fritzsche. Sol. St. Commun., **94**, 953 (1995).
- [2] H.M. Branz, P.A. Fedders. MRS Symp. Proc., **338**, 129 (1994).
- [3] M.J. Kernan, R.L. Corey, P.A. Fedders, D.J. Leopold, R.E. Norberg, W.A. Turner, W. Paul. MRS Symp. Proc., **377**, 395 (1995).
- [4] C.M. Formann, R.M. Dawson, H.Y. Liu, C.R. Wronski. Appl. Phys., **76**, 768 (1994).
- [5] K. Shimizu, T. Shiba, T. Tabuchi, H. Okamoto. Japan. J. Appl. Phys., **36**, 29 (1997).
- [6] K. Shimizu, T. Tabuchi, M. Iida, H. Okamoto. Abstracts ICAMS-17 (Budapest, 1997) p. 209.
- [7] T. Goto, N. Masui, M. Kondo, S. Nonomura, A. Matsuda, S. Nitta. Abstracts ICAMS-17 (Budapest, 1997) p. 210.
- [8] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [9] О.А. Голикова, У.С. Бабаходжаев, У.С. Дубро, М.М. Казанин, М.М. Мездрогина, Р.Р. Яфаев. ФТП, **24**, 1190 (1990).
- [10] E. Sauvain, P. Pipos, A. Shah, J. Hubin. J. Appl. Phys., **75**, 1722 (1994).
- [11] A.P. Sokolov, A.P. Shebanin, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina. J. Non-Cryst. Sol., **137/138**, 99 (1991).
- [12] A.H. Mahan, B.P. Nelson, S. Salomon, R.S. Crandall. J. Non-Cryst. Sol., **137/138**, 657 (1991).
- [13] P. Stradins, H. Fritzsche, M.Q. Tran. MRS Symp. Proc., **336**, 227 (1994).
- [14] О.А. Голикова. ФТП, **31**, 281 (1997).

Редактор Л.В. Шаронова

Defects, short- and medium-range order in amorphous hydrogenated silicon network

O.A. Golikova, V.Kh. Kudoyarova

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

Abstract Effect of defects (Si-Si dangling bonds) created during film deposition by PECVD, doping with boron and also effect of photoinduced defects on short- and medium-range order in $a\text{-Si:H}$ network have been investigated. Charged defects were shown to affect $a\text{-Si:H}$ structure much more than neutral defects at the constant defect concentration.