

# Модификации структуры и электрических параметров пленок аморфного гидрированного кремния, имплантированных ионами $\text{Si}^+$

© О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, И.Н. Петров\*, Э.П. Домашевская†, В.А. Терехов†

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

\* Центральный научно-исследовательский институт "Электрон",  
Санкт-Петербург, Россия

† Воронежский государственный университет,  
394026 Воронеж, Россия

(Получена 3 июня 1999 г. Принята к печати 8 июня 1999 г.)

Определено влияние имплантации ионами кремния (с энергией  $\text{Si}^+$  30, 60 и 120 кэВ) на темновую проводимость, фотопроводимость, содержание водорода в пленках, величину микроструктурного параметра, а также на особенности ультрамягких рентгеновских эмиссионных спектров пленок  $a\text{-Si:H}$ , осажденных при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  методами dc-MASD и rf-PECVD, отличающихся исходными структурными характеристиками.

## 1. Введение

В работах [1,2] было исследовано влияние имплантации ионов  $\text{Si}^+$  ( $T = 300\text{ K}$ , дозы  $D = 10^{12}\text{--}10^{14}\text{ см}^{-2}$ ) на электрические свойства пленок аморфного гидрированного кремния  $a\text{-Si:H}$ , осажденных методом радиочастотного разложения силана в тлеющем разряде (rf-PECVD) при температуре  $T_s = 300^\circ\text{C}$ . В результате исследований были установлены некоторые аналогии воздействия ионной имплантации с воздействием длительной интенсивности засветки  $a\text{-Si:H}$ , известным как эффект Стаблера–Вронского. Эти аналогии касаются, в частности, изменений темновой проводимости  $\sigma_d$  и фотопроводимости  $\sigma_{ph}$ , а также энергии активации темновой проводимости  $\Delta E$ , которая стремится к величине 0.85 эВ, т.е. уровень Ферми  $\epsilon_F$  стремится к середине щели подвижности. Было сделано заключение, что в обоих случаях дефекты структуры (оборванные связи Si–Si) образуются в результате разрыва слабых связей Si–Si, а не вследствие разрыва связей кремний–водород, тем более, что содержание водорода в пленках  $a\text{-Si:H}$  после имплантации, как и после засветки, не изменялось. В данных пленках водород находится в моногидридной форме SiH.

Основная цель настоящей работы, в отличие от работ [1,2], — определение влияния имплантации ионов  $\text{Si}^+$  (с энергией 30, 60 и 120 кэВ) на свойства пленок  $a\text{-Si:H}$ , осажденных методом разложения  $\text{SiH}_4$  в магнетронной камере на постоянном токе (метод dc-MASD) [3]. Этот метод, как было показано в работе [3], обеспечивает широкое варьирование микроструктуры пленок (даже при высоких температурах осаждения  $T_s$ ): кремний может быть связан с водородом в моно- и дигидридной формах SiH и  $\text{SiH}_2$ , а также в форме кластеров  $(\text{SiH}_2)_n$ . При этом величины микроструктурного параметра  $R$ , характеризующего вклад  $\text{SiH}_2$ -связей, изменяются от нуля до единицы даже при  $T_s = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ , что не достигается при использовании других известных методов осаждения  $a\text{-Si:H}$ .

В настоящей работе для исследований были специально выбраны пленки, изготовленные по методу dc-MASD

(MASD-пленки), до имплантации имеющие большие величины микроструктурного параметра  $R = 0.65\text{--}0.75$ . Подобные пленки ранее показали наиболее высокую стабильность фотопроводимости при длительной интенсивной засветке (фактически, отсутствие эффекта Стаблера–Вронского) [4]. Кроме того, в настоящей работе для сравнения приводятся результаты исследований влияния имплантации на свойства пленок, изготовленных по методу rf-PECVD (PECVD-пленок), показавших, напротив, наиболее низкую стабильность фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  при засветке [4].

## 2. Методика эксперимента

Имплантацию ионов  $\text{Si}^+$  проводили при комнатной температуре на ускорителе тяжелых ионов с использованием источника ионов SO-70 и газообразного соединения  $\text{SiF}_4$ . Для равномерности распределения введенного Si по толщине пленки  $d$ , равной 3 мкм, проводили "трехступенчатую" имплантацию каждой из пленок при энергиях ионов  $E = 30, 60$  и 120 кэВ и при вариациях дозы ( $D$ ), обеспечивающих требуемую величину суммарной дозы  $D$ . После имплантации проводили отжиг в вакууме  $(3\text{--}4) \cdot 10^{-5}$  Торр при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч [1,2]. В настоящей работе суммарные дозы имплантации составляли  $10^{12}$  и  $10^{13}\text{ см}^{-2}$ .

MASD- и PECVD-пленки осаждали при  $T_s = 300^\circ\text{C}$ . Как до имплантации, так и после имплантации измеряли темновую проводимость в интервале температур 250–470 К и фотопроводимость при комнатной температуре, энергии падающего света 2 эВ и скорости генерации фотоносителей  $10^{19}\text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Содержание водорода в пленках  $C_H$  определялось методом ИК спектроскопии (анализировалась полоса поглощения при  $630\text{ см}^{-1}$ ). Микроструктурный параметр определялся как обычно:

$$R = I_{2090} / (I_{2000} + I_{2090}),$$

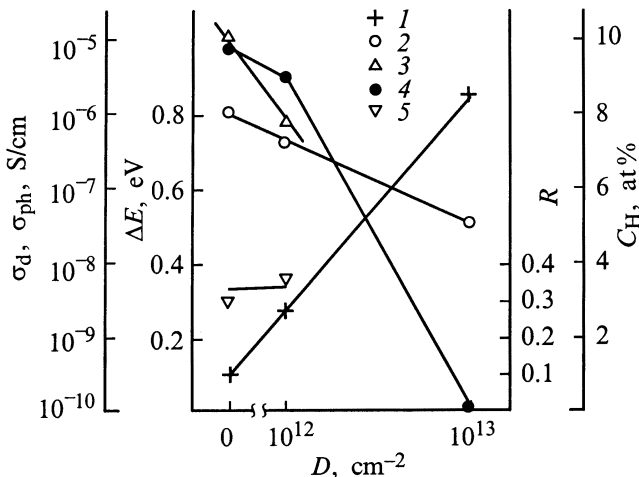
где  $I_i$  — интенсивности полос поглощения при 2000 и  $2090\text{ см}^{-1}$ , дающие информацию о содержании SiH- и

SiH<sub>2</sub>-связей. Специальное внимание обращали на сдвиги полосы, характерной для SiH-связей. Во-первых, это делалось для идентификации (SiH)<sub>n</sub>-кластеров (обычно такие кластеры располагаются в виде "островков" или на поверхности пустот, создающих рыхлую, так называемую "зернистую" аморфную структуру). В этом случае максимум полосы, характерной для SiH-связей, сдвигается и находится при 2010 см<sup>-1</sup> [4]. Кроме того, если данный максимум сдвигается еще больше и находится при 2019–2020 см<sup>-1</sup>, то это показывает, что кластеры располагаются на границах включений нанокристаллов [5]. Другими словами, это говорит в пользу существования нанокристаллических включений в пленках a-Si:H.

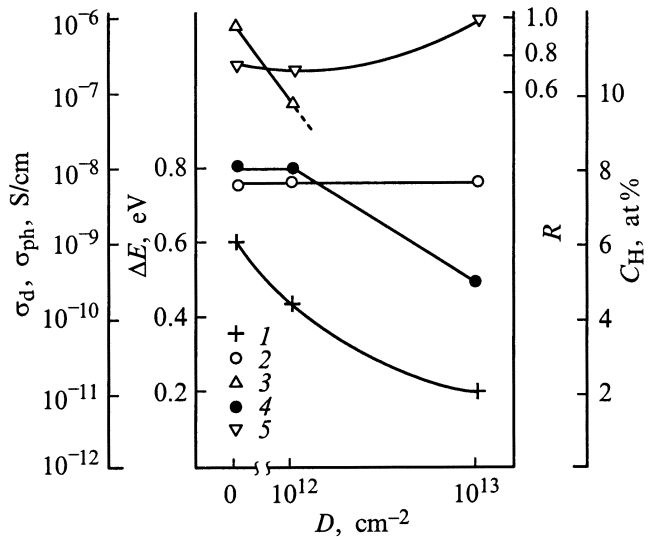
В настоящей работе пленки как до, так и после ионной имплантации исследовались также методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. При этом снимались L<sub>2,3</sub>-спектры кремния, дающие информацию о парциальной плотности всех заполненных s-состояний Si (т.е. состояний, находящихся ниже уровня Ферми) [6]. Спектры были сняты при комнатной температуре и энергии возбуждающего электронного пучка 3кэВ.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим типичные зависимости темновой и фотопроводимости, энергии активации темновой проводимости, содержания водорода в пленках и микроструктурного параметра от дозы имплантации для MASD- и PECVD-пленок (рис. 1, 2). Здесь приведены также параметры пленок до имплантации ( $D = 0$ ). Как видно из рис. 1 и 2, исходные параметры  $\sigma_d$ ,  $\sigma_{ph}$ ,  $\Delta E$  и  $C_H$  для обеих пленок близки. Разница состоит в величинах



**Рис. 1.** Зависимости темновой проводимости  $\sigma_d$  (1), фотопроводимости  $\sigma_{ph}$  (2), энергии активации темновой проводимости  $\Delta E$  (3), содержания водорода в пленке  $C_H$  (4), микроструктурного параметра  $R$  (5) от дозы имплантации Si<sup>+</sup> для PECVD-пленки a-Si:H. Здесь представлены значения  $\Delta E$ , определенные при повышенных температурах (рис. 5).



**Рис. 2.** Те же параметры и в тех же обозначениях, что на рис. 1, определенные для MASD-пленки a-Si:H.

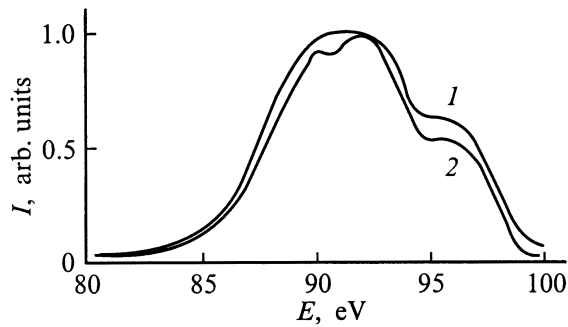
микроструктурного параметра: 0.3 и 0.75 (рис. 1, 2) и в формах содержания водорода. В MASD-пленке большая часть водорода (6 ат%) находится в форме SiH<sub>2</sub> и только 2 ат% водорода — в форме SiH. В PECVD-пленке, напротив, большая часть водорода находится в форме SiH (7 ат%), причем в виде кластеров (SiH)<sub>n</sub>, и только 3 ат% — в форме SiH<sub>2</sub>.

Из рис. 1, 2 следует, что воздействие имплантации на параметры MASD-пленки резко отличается от наблюдаемого для PECVD-пленки.

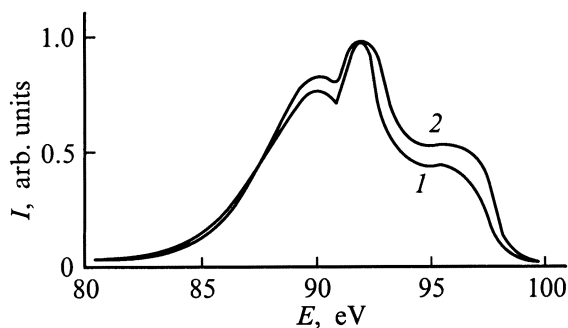
Прежде всего, обратим внимание на то, что если в результате имплантации PECVD-пленка полностью "теряет" водород и ее электрические параметры, соответственно, изменяются, приближаясь к параметрам негидрированного аморфного кремния, то для MASD-пленки этого не наблюдается. После имплантации MASD-пленки при  $D = 10^{13}$  см<sup>-2</sup> в ней находится примерно 5 ат% водорода; можно полагать, что это водород в форме SiH<sub>2</sub>. Действительно, при  $D = 10^{13}$  см<sup>-2</sup> параметр  $R = 1$ , т.е. водород в форме SiH отсутствует. Кроме того, величина  $C_H$  после имплантации близка к исходной величине содержания водорода в пленке в форме SiH<sub>2</sub>. Тогда очевидно, что форма SiH<sub>2</sub> оказывается более стабильной, чем форма SiH, т.е. водород в форме SiH<sub>2</sub> имеет значительно более низкую подвижность при диффузии. Это заключение согласуется с результатами работ [4,7].

Напомним, что эффект Стаблера–Вронского реализуется при неперенном участии диффузии водорода, существующей в a-Si:H при всех конечных температурах [8], и, когда  $T = \text{const}$ ,  $C_H = \text{const}$ , непосредственно зависит от величины подвижности водорода. Поэтому высокая стабильность  $\sigma_{ph}$  MASD-пленок с высоким  $R$  определяется низкой подвижностью водорода [4].

Напомним также, что характерным для эффекта Стаблера–Вронского являются сдвиги уровня Ферми в



**Рис. 3.** Рентгеновские эмиссионные спектры для пленок  $a\text{-Si:H}$ , осажденных при  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , методами: 1 — dc-MASD и rf-PECVD (совпадающие спектры), 2 — rf-PECVD (пленка содержит нановключения кристаллического Si, образовавшиеся в процессе ее осаждения). Пленки не подвергались ионной имплантации.



**Рис. 4.** Рентгеновские эмиссионные спектры кристаллического кремния (1) и пленки  $a\text{-Si:H}$  после имплантации  $\text{Si}^+$  при  $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$  (2).

сердину щели подвижности  $a\text{-Si:H}$ ; величина энергии активации  $\sigma_d$  при этом составляет 0.85 эВ. Подобное явление наблюдали и для PECVD-пленок  $a\text{-Si:H}$  при имплантации  $\text{Si}^+$  [1,2], если водород в них находился преимущественно в форме SiH.

Для MASD-пленки с исходным значением  $R = 0.75$  практически не наблюдается сдвигов уровня Ферми при имплантации. Это согласуется с фактическим отсутствием эффекта Стаблера–Вронского [4]. Тогда поведение  $\sigma_d$  и, особенно,  $\sigma_{ph}$  (рис. 2) при имплантации, по-видимому, можно объяснить повышением  $R$  и достижением значения  $R = 1$  при  $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Ранее [3] это наблюдалось и для неимплантированных пленок, имеющих  $R = 1$ .

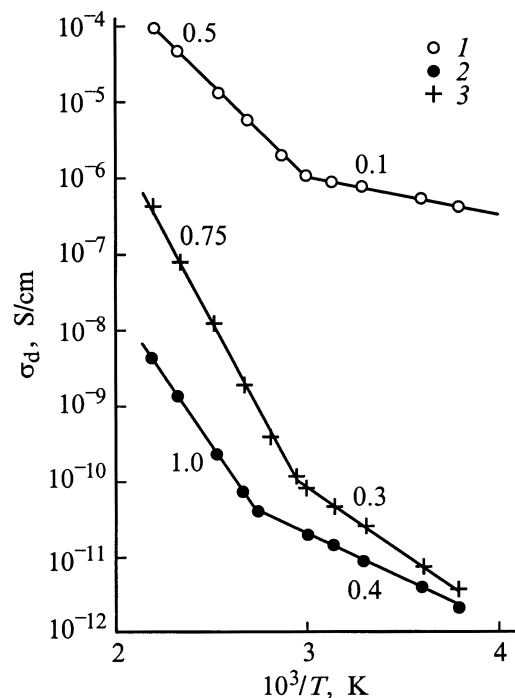
Рассмотрим теперь результаты исследований пленок методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Будут рассмотрены области  $L_{2,3}$ -спектров кремния, относящиеся к состояниям валентной зоны (рис. 3, 4). Как было показано ранее [6], форма этих спектров весьма чувствительна к степени упорядочения структурной сетки Si.

На рис. 3 представлены спектры для двух неимплантированных PECVD- и MASD-пленок, осажденных при  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , хорошо совпадающие друг с другом; они

представлены общей кривой 1. На этой кривой наблюдается пологий главный максимум плотности  $s$ -состояний кремния в валентной зоне при энергии  $E_v - E = 7-9 \text{ эВ}$  ( $E_v$  — край валентной зоны), характерный для аморфного кремния [6]. Кривая 2 относится тоже к имплантированной PECVD-пленке  $a\text{-Si:H}$ , но содержащей нанокристаллические включения Si. Это было установлено при анализе рамановского спектра: вблизи  $TO$ -полосы, типичной для аморфного кремния, наблюдается полоса при  $515 \text{ см}^{-1}$  (данная пленка была осаждена также при  $T_s = 300^\circ\text{C}$  и исследована ранее в работе [5]). О наличии нанокристаллических включений говорили и данные ИК спектроскопии: максимум полосы, характерный для SiH-связей, находился не при  $2000 \text{ см}^{-1}$ , а при  $2019 \text{ см}^{-1}$  [5].

На основании оценок, сделанных общепринятыми методами [9], были установлены размеры нанокристаллов ( $d_{\text{Raman}} \approx 5 \text{ нм}$ ) и величина их объемной доли ( $X_c \approx 10\%$ ). Однако, несмотря на сравнительно невысокий вклад кристаллической фазы, рентгеновский эмиссионный спектр этой пленки претерпевает заметные изменения (рис. 3, кривая 2): главный максимум перестает быть бесструктурным.

Ярко выраженную структуру имеет спектр кристаллического кремния [6] (рис. 4, кривая 1): главный максимум расщепляется на два максимума. Из рис. 4 (кривая 2) следует, что как PECVD-, так и MASD-пленки  $a\text{-Si:H}$ , исследованные в настоящей работе, после воздействия на них имплантации  $\text{Si}^+$  частично кристаллизу-



**Рис. 5.** Температурные зависимости темновой проводимости пленок  $a\text{-Si:H}$  после ионной имплантации  $\text{Si}^+$  ( $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) (кривые 1 и 2). То же для пленки, содержащей нановключения кристаллического кремния, образовавшиеся в процессе ее осаждения (кривая 3). Энергии активации темновой проводимости пленок  $\Delta E$  в эВ указаны цифрами около кривых.

ются. При этом из сравнения спектров, приведенных на рис. 3 и 4 (кривые 2), можно сделать заключение о более высоком вкладе кристаллической фазы в имплантированные пленки по сравнению с неимплантированной пленкой, исследованной в работе [5].

Рассмотрим температурные зависимости темновой проводимости  $\sigma_d$  исследованных нами пленок (рис. 5). Все кривые, представленные на этом рисунке, имеют перегибы, т.е. наблюдаются различные энергии активации  $\sigma_d$  при пониженных и повышенных температурах: в первом случае  $\Delta E$  значительно меньше, чем во втором. Таким образом, происходят переходы от проводимости, связанной с существованием в пленках кристаллической фазы, к проводимости аморфной фазы. Качественно этот результат согласуется с результатами работы [9]. Однако проведение каких-либо количественных сравнений результатов, в частности величин  $\sigma_d$  при пониженных температурах и энергий активации  $\sigma_d$ , а также температур, при которых наблюдаются перегибы зависимостей  $\sigma_d = f(10^3/T)$  для различных пленок, на данном этапе исследований было бы не корректным. Действительно, для этого требуется количественная информация как о вкладе кристаллической фазы и о размерах кристаллических включений, так и о том, насколько однородно распределены в пленках эти включения.

#### 4. Заключение

В настоящей работе было впервые исследовано влияние ионной имплантации  $\text{Si}^+$  на пленки  $a\text{-Si:H}$ , осажденные методом MASD и имеющие большие величины микроструктурного параметра  $R = 0.65\text{--}0.75$ . Пленки такого типа, как было показано ранее в работах [4,7], фактически не обнаруживают эффекта Стаблера–Вронского и имеют повышенную термостабильность, что относили за счет особенностей их структуры: водород в форме  $\text{SiH}_2$  в основном находится на поверхностях микроспостей, значительно удаленных друг от друга, поэтому подвижность водорода при диффузии резко снижается [7].

Структуры этих пленок можно представить в виде аморфной матрицы Si с небольшим содержанием водорода в форме SiH, в которой находятся включения кластеров  $(\text{SiH}_2)_n$ . В пользу такой модели структуры говорят и результаты настоящей работы: действительно, после имплантации  $\text{Si}^+$  в MASD-пленки  $a\text{-Si:H}$  фактически весь водород, находящийся в форме  $\text{SiH}_2$ , остается в пленках.

Напротив, наличие в структуре PECVD-пленок кластеров  $(\text{SiH})_n$  приводит к полной "потере" водорода под воздействием имплантации  $\text{Si}^+$  при дозе  $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . Напомним, что и эффект Стаблера–Вронского для таких пленок наибольший [4].

По сравнению с нашими предыдущими результатами [1,2] в настоящей работе наблюдался новый эффект воздействия имплантации ионами  $\text{Si}^+$  с энергиями 30–120 кэВ на пленки  $a\text{-Si:H}$ : образование кристаллических включений в пленках, содержащих  $(\text{SiH}_2)_n$ - или

$(\text{SiH})_n$ -кластеры. Это было установлено при исследовании пленок методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии и подтверждается данными их электрических измерений.

Мы полагаем, что именно кластеры  $(\text{SiH}_2)_n$  или  $(\text{SiH})_n$  ответственны за образование кристаллических включений, по-видимому, играя роль своеобразных центров кристаллизации, начинающейся при столь низких энергиях имплантируемых ионов. Обычно для начала кристаллизации аморфной пленки кремния требуется имплантация ионов с энергиями в несколько МэВ [10], обеспечивающая локальный разогрев, достаточный для образования малых кристаллических кластеров — центров кристаллизации.

Авторы благодарят Р.Р. Яфаева и Х.С. Мавлянова за содействие в работе.

#### Список литературы

- [1] О.А. Голикова, Х.Ю. Мавлянов, И.Н. Петров, Р.Р. Яфаев. ФТП, **29**, 577 (1995).
- [2] О.А. Голикова. ФТП, **33**, 464 (1999).
- [3] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **31**, 816 (1997).
- [4] О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова. ФТП, **32**, 484 (1998).
- [5] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [6] В.А. Терехов. Автореф. дис. на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук (Воронеж, 1994).
- [7] R. Zellama, L. Chahed, P. Sladec, V.L. Theye, J.H. von Bardeleben, P. Roca i Cabarrocas. Phys. Rev. B, **53**, 3804 (1995).
- [8] M. Statzmann, W.B. Jackson, C.C. Tsai. Phys. Rev. B, **32**, 23 (1995).
- [9] Y. He, C. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu, G.Y. Hu. J. Appl. Phys., **75**, 797 (1994).
- [10] L.A. Marques, M.-J. Caturla, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, MRS Symp. Proc., **396**, 201 (1996).

Редактор Т.А. Полянская

#### Modifications of the structure and electrical parameters for $a\text{-Si:H}$ films implanted by $\text{Si}^+$ ions

O.A. Golikova, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, I.N. Petrov\*, E.P. Domashevskaya†, V.A. Terekhov†

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

\* "Electron" Institute,  
St. Petersburg, Russia

† Voronezh State University,  
394026 Voronezh, Russia

**Abstract** A study has been made of the effects of  $\text{Si}^+$  keV implantation on the dark conductivity, photoconductivity, hydrogen content, microstructure parameter and also on the specificities of the ultrasoft X-ray emission spectra of  $a\text{-Si:H}$  films deposited at  $T_s = 300^\circ\text{C}$  by dc-MASD and rf-PECVD with different initial characteristics of the structure.