

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК a-Si:H С ИМПЛАНТИРОВАННЫМИ ИОНАМИ Cr, Co, Ni И Ag

И.П. Акимченко, В.В. Краснопевцев, А.Н. Каррыев

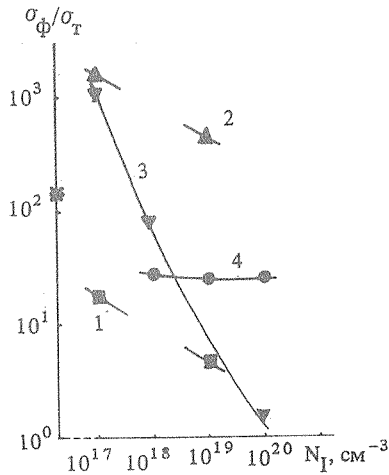
Показано, что ионная имплантация переходных 3d-металлов в a-Si:H с последующим термическим отжигом приводит к стабилизации H в беспорядочной сетке аморфного материала и/или к пассивации оборванных связей атомов Si.

Наиболее важными параметрами пленок аморфного гидрогенизированного кремния с точки зрения их использования для преобразования солнечной энергии в электрическую является фотопроводимость σ_{Φ} и отношение величины σ_{Φ} к темновой проводимости σ_T материала (фоточувствительность). Исследования пленок a-Si:H после ионной имплантации элементов III и V групп Периодической системы Д.И. Менделеева, а также благородных газов показывают, что внедрение электрически неактивных примесей, начиная с дозы 10^{14} см⁻² и выше, приводит к насыщению σ_T и σ_{Φ} независимо от массы ионов; при внедрении электрически активных примесей σ_{Φ} уменьшается с повышением дозы ионов (при неизменной σ_T), что обусловлено увеличением концентрации центров рекомбинации неравновесных носителей заряда (плотности локализованных состояний в запрещенной зоне) /1/. При внедрении в аморфный кремний переходных металлов электрические и фотоэлектрические характеристики материала проявляют ряд особенностей, которые отсутствуют в случае обычных легирующих и нейтральных примесей. Имплантация переходных металлов в a-Si сопровождается пассивацией оборванных связей атомов Si, вследствие чего плотность локализованных состояний в запрещенной зоне уменьшается, а ширина зоны увеличивается /2/. При этом пленки оказываются легированными даже без последующего термического отжига (темновая проводимость до 10^2 Ом⁻¹ см⁻¹) /3/. Химическую природу примесей переходных элементов, имплантированных в a-Si:H, легко обнаружить также по спектрам краевой фотолюминесценции. В настоящей работе исследовалось влияние ионного внедрения Cr, Co, Ni и для сравнения Ag на фотоувствительность a-Si:H.

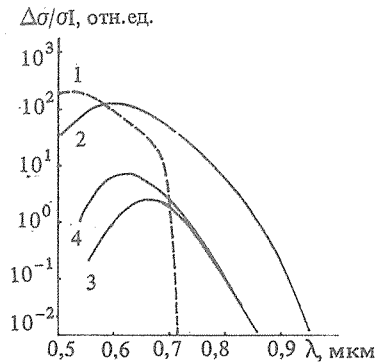
Пленки a-Si:H толщиной 1 мкм с содержанием H около 12 ат.% были получены путем осаждения в плазме тлеющего разряда в смеси SiH₄ (4 ат.%) + Ag (96 ат.%) на кварцевых подложках; ширина запрещенной зоны составляла 1,76 эВ. Концентрация имплантированной примеси в слое толщиной 0,35 – 0,40 мкм менялась в пределах 10^{17} – 10^{20} см⁻³. Термический отжиг после имплантации ионов с энергией до 350 кэВ проводился при 300, 350, 400 и 450 °C в течение 30 мин. В качестве контактов при измерении темнового сопротивления R_T и сопротивления на свету R_{Φ} пленок в планарной геометрии использовалась эвтектика In-Ga. Освещение осуществлялось лампой накаливания мощностью 200 Вт.

В случае внедрения Cr в a-Si:H установлено, что при концентрациях Cr 10^{17} и 10^{18} см⁻³ после термического отжига при 350 и 450 °C величина R_T не отличается от R_T исходного образца после аналогичной термообработки. Однако фотоувствительность пленок a-Si:H:Cr, равная R_{Φ}/R_T , существенно ухудшается. Уменьшение R_T в 2,5 раза происходит при концентрации хрома $N_{Cr} = 10^{20}$ см⁻³, причем пленка полностью теряет фотоувствительность.

В пленках a-Si:H с имплантированными Co и Ni наблюдается аналогичная тенденция к снижению фотоувствительности с повышением дозы ионов (концентрации примеси), хотя и гораздо меньшая, чем для Cr. Исследования температурной зависимости σ_T в пленках a-Si:H:Ni при N_{Ni} в пределах 10^{17} – 10^{19} см⁻³ показывают, что энергия активации σ_T практически не отличается от энергии активации для исходной пленки (соответственно 0,87 и 0,83 эВ). Это обстоятельство свидетельствует об отсутствии эффекта легирования при имплантации Ni. Следует подчеркнуть, что при внедрении Ag величина R_T уменьшается.



Р и с. 1. Фоточувствительность исходного a-Si:H (ж) и ионно-имплантированного a-Si:H при различных концентрациях внедренных ионов Cr (1), Co(2), Ni(3) и Ag (4).



Р и с. 2. Спектры фотопроводимости исходного a-Si:H (1), пленок a-Si:H:Co с концентрациями кобальта 10^{17} (2) и 10^{19} см^{-3} (3) и a-Si:H:Cr (4) с концентрацией хрома 10^{19} см^{-3} ; отжиг при 300 и 350 $^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин при каждой температуре.

На рис.1 приведены значения $R_T/R_{\Phi} = \sigma_{\Phi}/\sigma_T$ в a-Si:H при некоторых концентрациях внедренных атомов Cr, Co, Ni и Ag; последующий отжиг при 400 $^{\circ}\text{C}$. На рис. 1 видно, что при концентрациях $N_{\text{Ag}} = 10^{18} - 10^{20}$ см^{-3} фоточувствительность a-Si:H:Ag практически остается неизменной и более высокой, чем в a-Si:H:Cr. В то же время, среди переходных 3d-металлов Co является примесью, при имплантации которой образуется минимальное количество центров рекомбинации избыточных носителей заряда. Более того, присутствие в a-Si:H внедренных Co и Ni приводит, очевидно, к пассивации оборванных связей атомов Si (или стабилизации H в беспорядочной сетке), поскольку фоточувствительность a-Si:H:Co (или Ni) после отжига при 400 $^{\circ}\text{C}$ и концентрации 10^{17} см^{-3} примерно на порядок выше, чем σ_{Φ}/σ_T исходной пленки после аналогичного отжига (рис. 1).

На рис. 2 представлены спектры фотопроводимости $\Delta\sigma = (\sigma_{\Phi} - \sigma_T)/\sigma_{\Phi} I$ (I — интенсивность возбуждающего излучения) для пленок a-Si:H до и после внедрения Cr (концентрация 10^{17}) и Co (10^{17} и 10^{19} см^{-3}); отжиг при 300 — 350 $^{\circ}\text{C}$. Из рисунка следует, что в результате имплантации Cr и Co фоточувствительность пленок в длинноволновой части спектра возрастает, а в собственной области спектра падает тем сильнее, чем выше концентрация внедренной примеси. При этом в случае внедрения Cr фоточувствительность пленки оказывается на порядок меньше, чем для Co при одинаковых концентрациях и форме спектральной кривой.

По известному соотношению $\Delta\sigma = eI(1-R)\eta\mu\tau$ (κ — коэффициент отражения, η — квантовый выход, a — коэффициент поглощения, μ — дрейфовая подвижность электронов и τ — время жизни неравновесных электронов) в случае $ad \ll 1$, где d — толщина легированного слоя, можно оценить $\mu\tau$, а также его зависимость от концентрации внедренных атомов. Из спектров поглощения пленок a-Si:H с имплантированными Cr и Co следует, что в примесной области $a \ll 10^4$ см^{-1} при $d \ll 4 \cdot 10^{-5}$ см, так что $ad \ll 4 \cdot 10^{-1} < 1$. Для a-Si:H:Cr и a-Si:H:Co с концентрацией примесей 10^{17} см^{-3} при энергии фотонов 1,85 эВ ($a = 6,5 \cdot 10^3$ и $7,2 \cdot 10^3$ см^{-1} соответственно) установлено, что величина $\mu\tau$ при имплантации Co не изменяется, а при внедрении Cr произведение $\mu\tau$ уменьшается почти на 2 порядка. Столь значительное различие основного параметра фотопроводимости при неизменной величине темновой проводимости после имплантации этих переходных элементов свидетельствует об образовании при имплантации атомов Cr дополнительных центров рекомбинации неравновесных носителей заряда либо новых центров рассеяния электронов проводимости. Поскольку переходные элементы образуют с кремнием химические связи,

свойственные силицидам, новые центры рекомбинации могут представлять собой различные конфигурации атомов Si и переходного элемента. При этом в случае Cr (и Ni) многообразие химически связанных конфигураций атомов Si и 3d-металла оказывается более богатым, чем для Co, так как последнему отвечают четыре фазы силицида, а первым — по шести /4/.

Таким образом, при исследовании темновой электропроводности и фотопроводимости, а также оптического поглощения и фотолюминесценции аморфного гидрогенизированного кремния с имплантированными атомами некоторых переходных 3d-металлов установлено:

1. При концентрациях внедренных Cr, Co и Ni в пределах $10^{17} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в отличие от имплантации элементов III и V групп Периодической системы, легирования a-Si:H практически не происходит.

2. Фотопроводимость пленок a-Si:H:Co, как правило, выше фотопроводимости a-Si:H:Cr и a-Si:H:Ni, что объясняется большим разнообразием химических связей, характерных для силицидов в случае Cr и Ni.

3. Небольшое изменение электропроводности, обусловленное термическим отжигом после имплантации переходных 3d-металлов, по сравнению с обычными легирующими примесями объясняется стабилизацией H в беспорядочной сетке a-Si:H и/или пассивацией оборванных связей Si атомами металла.

Авторы признательны Д.П. Уткину-Эдину за предоставление образцов a-Si:H и А.В. Спицыну за ионное внедрение переходных металлов и аргона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalbitzer S. et al. Phil. Mag., В 41, 439 (1980).
2. Акимченко И. П. и др. ФТП, 19, 1441 (1985).
3. Двуреченский А. В., Рязанцев И. А. ФТП, 16, 1384 (1982).
4. Ottaviani G. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 25, 21 (1984).

Поступила в редакцию 8 января 1986 г.