

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА МИКРОСТРУКТУРУ
И ТЕМНОВУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$

Б. Г. Будагян, А. А. Айвазов, А. Ю. Сазонов

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия
(Получено 29 октября 1992 г. Принято к печати 15 декабря 1992 г.)

Введение. Важной проблемой физики аморфного гидрогенизированного кремния $\alpha\text{-Si}\text{:H}$ является изучение механизма и причин деградации свойств материала. В этой связи в последнее время ряд исследований был посвящен изучению структуры и релаксационных процессов в $\alpha\text{-Si}\text{:H}$ [1-4]. Достоверно установлено, что пленки, обладающие неудовлетворительными электрофизическими свойствами, структурно неоднородны в масштабе 100—1000 Å (колонная структура) [1, 2]. Внутренние границы являются центрами скопления дефектов и водорода, что ведет к ухудшению свойств $\alpha\text{-Si}\text{:H}$ [1, 3]. Возможным методом улучшения качества пленок является добавление небольшого количества примесей, которые позволили бы стабилизировать электрофизические свойства материала без их ухудшения. В данной работе рассматривается влияние содержания азота в пленке $\alpha\text{-Si}\text{:H}$ на структуру и темновую проводимость материала.

Эксперимент

Пленки $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ были получены с помощью разложения газовой смеси (90% H_2 + 10% SiH_4) + NH_3 в ВЧ тлеющем разряде в промышленном реакторе емкостного типа. Температура подложки, мощность ВЧ разряда и давление смеси в реакторе составляли 220 °С, 0.3 Вт/см² и 50 Па соответственно. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического NaCl, а также стеклянные пластины типа Corning-7059. Термообработка образцов осуществлялась при температурах 220 и 280 °С в течение 30 мин. Химический состав пленок контролировался с помощью оже-анализа путем получения концентрационных профилей элементов по толщине пленки.

Наблюдение микроструктуры пленок $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ CM-30 «Philips». Образцы для исследования, осажденные на монокристаллическом NaCl, приготавливались с помощью химического метода [5].

Темновая проводимость пленок при комнатной температуре (σ_{300}) определялась путем исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) тестовых структур в диапазоне 1.5÷15 В, в котором ВАХ имели линейный характер. Тестовая структура представляла собой пленку исследуемого материала толщиной 0.5 мкм, нанесенную на стеклянную подложку; сверху напылялись алюминиевые электроды. Погрешность измерения σ_{300} определялась по отклонению значений от среднего в серии из 10 измерений и не превышала 5%.

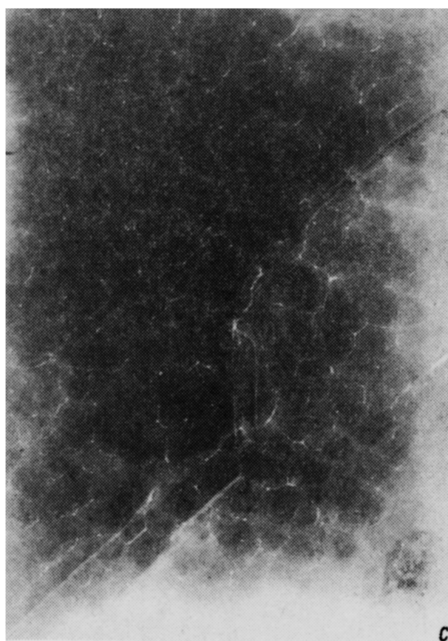
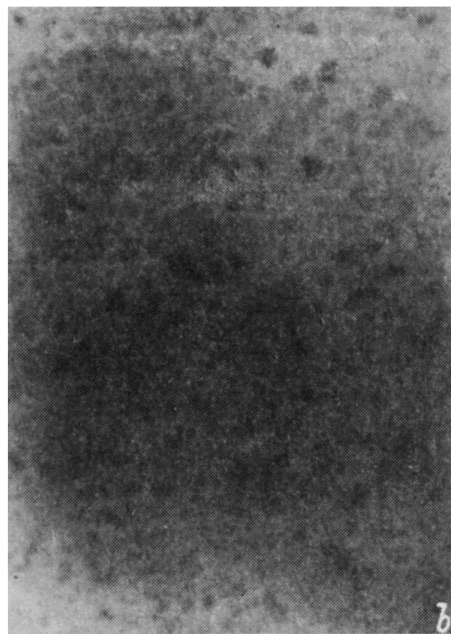
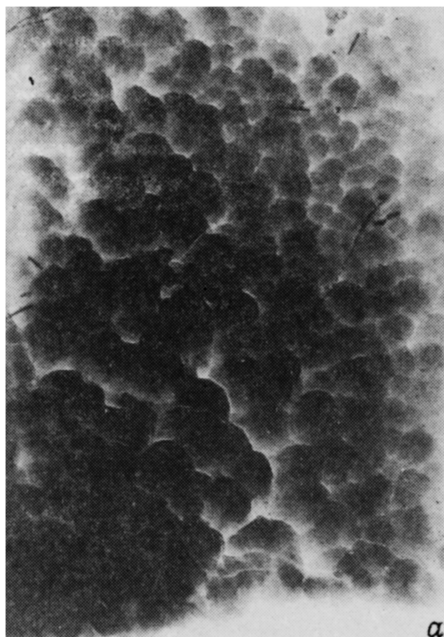


Рис. 1. Фотографии микроstructures пленок α -Si:H (a), α -Si_{0.94}N_{0.06}:H (b) и α -Si_{0.86}N_{0.14}:H (c), сделанные с помощью ПЭМ при увеличении 25 000.

Результаты

На рис. 1 показаны фотографии микроstructures пленок α -Si:H (a), α -Si_{1-x}N_x:H при $x=0.06$ (b) и $x=0.14$ (c), сделанные с помощью ПЭМ. Видно, что пленка α -Si:H имеет ярко выраженную неоднородную структуру. Однородные «островки» более высокой плотности имеют неправильную округлую форму и напоминают чешуйки. Размер их составляет примерно 500 Å. Пространство

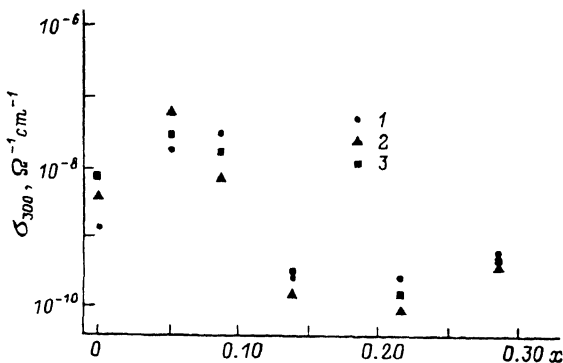


Рис. 2. Зависимость темновой проводимости пленок $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ от содержания азота в пленке: 1 — без термообработок, 2, 3 — термообработка при 220 °C в течение 30 мин.

между ними имеет низкую плотность, что свидетельствует о том, что в нем находится преимущественно водород.

На фотографии $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ при $x = 0.06$ структура пленки значительно более гомогенна. Различаются слабо выраженные флуктуации плотности. Несколько более плотные островки имеют размер $\sim 100 \text{ \AA}$, а менее плотная ткань между ними — порядка $500\text{--}1000 \text{ \AA}$.

При $x = 0.14$ четко различается зернистая структура пленки. Островки размером $\sim 400 \text{ \AA}$ имеют более высокую плотность, границы между ними практически прозрачны, что свидетельствует о высокой концентрации водорода на границах. Следует отметить, что островки имеют более правильную форму, а границы между ними значительно тоньше, чем в случае $\alpha\text{-Si:H}$.

Изменение темновой проводимости в зависимости от содержания азота в пленке показано на рис. 2. Как видно, проводимость возрастает при содержании азота в пленке $x < 0.06$, достигает максимума при $x = 0.06$, при дальнейшем увеличении содержания азота в промежутке $0.06 \div 0.21$ убывает, а затем слабо возрастает. Из рис. 2 следует также, что термообработка в нелегированных и слабо легированных азотом образцах ($x < 0.14$) приводит к увеличению проводимости. Однако величина изменения проводимости в результате термообработки ($\Delta\sigma_{300}$) уменьшается с увеличением содержания азота в пленке. Следует отметить, что при $x > 0.14$ термообработка уменьшает проводимость, то есть происходит инверсия знака $\Delta\sigma_{300}$. При этом абсолютная величина $\Delta\sigma_{300}$ уменьшается при $x \geq 0.14$ на порядок по сравнению с нелегированным $\alpha\text{-Si:H}$.

Обсуждение

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что исследуемые пленки $\alpha\text{-Si:H}$ структурно неоднородны. Как следует из результатов, полученных на ПЭМ (рис. 1, а), неоднородности имеют вид островков, границы между ними образованы преимущественно водородом. Подобные неоднородности наблюдались в ряде работ [2]. Ряд исследователей подтверждает и тот факт, что водород в пленках $\alpha\text{-Si:H}$ концентрируется на внутренних границах неоднородностей [1, 2]. Таким образом, структурные неоднородности в $\alpha\text{-Si:H}$ имеют характер островков размером порядка 500 \AA . Границы между ними имеют размер $\sim 100 \text{ \AA}$ и образованы преимущественно водородом.

Темновая проводимость такого материала при термообработке изменяется от $2 \cdot 10^{-9}$ до $8 \cdot 10^{-9}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ (рис. 2), что свидетельствует о нестабильности его свойств. Предполагается, что термообработка активизирует релаксационные процессы в материале, при этом происходит разрыв слабых Si-Si связей и образование обрыванных связей Si_3^0 [3].

Пленка α -Si $_{0.94}$ N $_{0.06}$:H, как следует из результатов, полученных на ПЭМ (рис. 1, б), также структурно неоднородна. Однако эти неоднородности выражены слабо. Данные результаты свидетельствуют о том, что границы неоднородностей в данном материале размыты. Из рис. 2 следует, что темновая проводимость при этом составе значительно выше, чем в случае α -Si:H. Аналогичные результаты были получены в ряде работ [6-8]. Увеличение проводимости связывается с образованием состояний типа $Si_3^-N_4^+$ и формированием донорного уровня в запрещенной зоне [8]. Однако влияние структуры материала на темновую проводимость не изучалось. В этой связи следует отметить факт уменьшения изменения проводимости α -Si $_{0.94}$ N $_{0.06}$:H при термообработках по сравнению с α -Si:H (рис. 2). В нашей предыдущей работе [9] было сделано предположение, что внесение небольшого количества азота в пленку путем добавления аммиака в исходную газовую смесь ведет к уменьшению плотности слабых связей Si-Si в материале вследствие их взаимодействия с атомами азота, что является причиной стабилизации проводимости. В работе [10] было показано, что при $x = 0.06$ концентрация водорода в пленке уменьшается за счет уменьшения плотности Si-H связей. Как следует из рис. 1, б, при этом происходит размывание границ зерен. Таким образом, атомы азота в процессе осаждения вытесняют водород с формирующихся границ зерен, образуя более прочные Si-N связи. Кроме того, взаимодействие азота со слабыми связями Si-Si также ведет к увеличению плотности Si-N связей, более устойчивых по отношению к термообработке. В результате проводимость пленки стабилизируется.

При содержании азота, соответствующем $x = 0.14$, пленка α -Si $_{1-x}$ N $_x$:H, как видно из рис. 1, с, имеет ярко выраженную зернистую структуру. На границах зерен, как и в случае α -Si:H, сконцентрирован водород. Как было показано в [10], водород при этом составе пленки содержится в основном в форме N-H связей. Таким образом, пленка α -Si $_{0.86}$ N $_{0.14}$:H состоит из островков размером 500 Å, разделенных тонкими (~50 Å) границами, содержащими значительное количество водорода.

Темновая проводимость материала при $x \geq 0.14$ ниже, чем α -Si:H. В работе [10] отмечалось, что величины показателя преломления n и оптической ширины щели E_g для этой концентрации близки к соответствующим величинам для нитрида кремния. В то же время формирование комплексов нитрида кремния [10, 11] позволяет объяснить слабое изменение темновой проводимости при термообработке (рис. 2).

Выводы. 1. В пленках α -Si:H, полученных в ВЧ тлеющем разряде при удельной мощности разряда ~ 0.3 Вт/см 2 , существуют структурные неоднородности в форме островков с гомогенной структурой размером 500—1000 Å, разделенных границами, содержащими преимущественно водород.

2. При внесении в пленку азота путем добавления аммиака в исходную газовую смесь границы между зернами размываются и структура становится более однородной. Стабилизация темновой проводимости материала по отношению к термообработке связана при этом с уменьшением содержания водорода в пленке и образованием более прочных Si-N связей.

3. При дальнейшем увеличении содержания азота в пленке островковая структура восстанавливается, а водород вновь концентрируется на границах неоднородностей в виде N-H связей. Проводимость при этом снижается, но остается стабильной при термообработках до 280 °С, что связано с формированием структурных комплексов нитрида кремния.

- [1] R. A. Street, C. C. Tsai. *Phil. Mag. B*, **57**, 663 (1988).
 [2] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Вып. 1 (под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски), 12. М. (1987).
 [3] M. Stutzmann. *Phil. Mag. B*, **60**, 531 (1989).
 [4] R. A. Street, K. Miner. *J. Non-Cryst. Sol.*, **114**, 645 (1989).
 [5] Ю. Д. Чистяков, Ю. П. Райнова. Физико-химические основы технологии микроэлектроники М., (1979).
 [6] T. V. Herak, R. D. McLeod, K. C. Kao, H. C. Card, H. Watanabe, K. Katoh, M. Yasui, Y. Shibata. *J. Non-Cryst. Sol.*, **69**, 39 (1984).
 [7] B. Dunnett, D. I. Jones, A. D. Steward. *Phil. Mag. B*, **53**, 159 (1986).
 [8] A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda, T. Shimizu. *Japan. J. Appl. Phys.*, **24**, 1394 (1985).
 [9] А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, Е. Л. Приходько, А. Ю. Сазонов ФТП, **25**, 1802 (1991).
 [10] A. A. Aivazov, B. G. Budaguan, A. Yu. Sazonov, D. A. Stryahilev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **148**, 130 (1992).
 [11] I. Umezu, K. Maeda. *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, 2547 (1991).

Редактор Т. А. Полянская

ФТП, том 27, вып. 8, 1993

РЕЛАКСАЦИЯ РЕШЕТКИ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ ГЛУБОКИХ ПРИМЕСЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

А. И. Рыскин, Ежи М. Лангер

Государственный оптический институт им. С. И. Вавилова, 199034, Санкт-Петербург, Россия
 (Получено 11 декабря 1992 г. Принято к печати 24 декабря 1992 г.)

Изменение состояния глубокого примесного центра, обусловленное его фотоионизацией, сопровождается смещением близлежащих ионов и, в некоторых случаях, самой примеси, т. е. релаксацией решетки. В принципе возможны три типа релаксационных эффектов.

1. Релаксация по «дышащей моде», непосредственно обусловленная изменением заряда примесного иона.

2. Релаксация по ян—теллеровским модам, возникающая в том случае, если основное или возбужденное (перезаряженное) состояние центра вырождено.

3. Релаксация, обусловленная перестройкой решетки из-за изменения позиции примеси или ее ближайшего соседа.

Релаксация типа 2 характерна для $3d$ -примесей. Релаксация типа 3 наблюдается для D_X -центров.

Релаксация решетки влияет на спектральную зависимость сечения фотоионизации, которое представляет свертку электронного сечения $\sigma(\hbar\omega)$ и вибронной функции формы спектра $f(\hbar\omega)$:

$$\sigma(\hbar\omega) = \int d(\hbar\omega') \cdot f(\hbar\omega') \cdot \sigma_{el}(\hbar\omega - \hbar\omega') \quad (1)$$

$$\sigma_{el}(\hbar\omega) = C\omega \int_0^{\infty} dE \cdot \rho(E) \cdot M^2(E) \cdot \delta(\hbar\omega - E - E_0) \quad (2)$$

В выражении (2) C — постоянная, $\rho(E)$ — плотность электронных состояний кристалла с примесью, $M(E)$ — матричный элемент оптического перехода электрона из центра в зону проводимости или из валентной зоны на центр, E_0 — порог фотоионизации. Запись (1) предполагает, что исходное состояние центра невырождено или подвержено статическому эффекту Яна—Теллера, т. е. элект-