©1994 г.

ПРОВОДИМОСТЬ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИХ СТРУКТУР a-Si:H/a-SiN$_x$:H

Д.И.Биленко, Ю.Н.Галишникова, Э.А.Жаркова, О.Ю.Колдобанова, Е.И.Хасина

Научно-исследовательский институт механики и физики
при Саратовском государственном университете им. Н.Г.Чернышевского,
410071, Саратов, Россия
(Получена 12 мая 1994 г. Принята к печати 6 июня 1994 г.)

Сообщаются результаты исследования проводимости и оптических свойств периодических структур a-Si:H/a-SiN$_x$:H и отдельных слоев как в процессе роста, так и после изготовления. Установлено влияние состава слоев в структурах и их толщины на процесс легирования переносом, выбраны условия для получения структур с минимальной плотностью состояний в a-Si:H и высокой проводимостью. Обнаруженная зависимость оптических свойств структур от толщины слоев описывается на основе модели квантовых ям.

Многослойные периодические структуры a-Si:H/a-SiN$_x$:H привлекают внимание сочетанием необычных свойств, таких как квантоворазмерные эффекты и легирование переносом, а также перспективностью их практического применения [1–4]. Проведнные ранее исследования периодических структуру a-Si:H/a-SiN$_x$:H непосредственно в процессе изготовления [5] позволили подтвердить модельное описание эффекта легирования переносом в таких структурах и показать возможность прогнозирования величины сопротивления растущей структуры.

В настоящей работе сообщаются результаты исследования проводимости и оптических свойств структур и отдельных слоев как в процессе роста, так и после их изготовления с целью изучения влияния различных факторов на эффект легирования переносом и выяснения возможности получения структур с заданными свойствами.

Структуры были получены на установке плазмохимического осаждения при контроле оптических свойств и сопротивления in situ. Толщины слоев a-Si:H и a-SiN$_x$:H варьировались в диапазонах (15÷1000) Å и (25÷50) Å соответственно. В качестве подложек использовались пластины оксидированного кремния и кварца с гребенчатыми электродами из напыленного хрома. Слои a-SiN$_x$:H наносились при соотношении газовых потоков аммиака и силана в реакторе $\eta = C_{NH_3}/C_{SiH_4}$, варьируемом от 4 до 10.

Толщина слоев определялась интерферометрическим и эллипсометрическим методами в процессе роста и затем подтверждалась данными рентгеноструктурного анализа по методу полного внешнего отражения. Этот метод позволил на готовых структурах определить период (сумма толщин слоя a-SiH и слоя a-SiN$_x$:H) и дал совпадение в пределах $\pm 5\%$ с данными измерений in situ при периоде сверхрешетки ~ 80 Å. Измерение сопротивления в плоскости слоев проводилось в процессе роста при выключении высокочастотного генератора в промежутках времени между нанесением слоев. По зависимости сопротивления структуры R от числа пар слоев M, используя модель проводимости, основанную на учете легирования переносом, и рекурентное соотношение, связывающее сопротивление структуры с сопротивлениями слоев a-Si:H и a-SiN$_x$:H [5], находились параметры структуры: потенциальный барьер на границе с подложкой $e\varphi_0$, проводимость структуры с бесконечно большим числом пар σ_0, сопротивление прослоек нитрида R_{N} и эффективная толщина слоя обеднения в нитриде кремния x_{N}.

Исследовались оптические и фотоэлектрические свойства полученных структур при комнатной температуре. По данным пропускания и отражения в диапазоне длин волн от 0.2 до 25 мкм рассчитывались спектральные зависимости показателей преломления n_s и поглощения $\varkappa_s$ слоев a-Si:H в сверхрешетках прямым методом оптимизации [6]. Концентрации связей Si:H, Si:H$_2$, NH, SiO, SiN в слоях a-Si:H и a-SiN$_x$:H определялись по интегральной интенсивности соответствующих полос поглощения в диапазоне инфракрасного (ИК) излучения с учетом интегральных коэффициентов поглощения согласно данным работы [7] и с помощью соответствующей нормировки относительно интегральной интенсивности полосы поглощения в стехиометрическом нитриде кремния [6,8]. Используемая методика определения коэффициента поглощения в ИК полосах не позволяла определять состав слоев a-SiN$_x$:H в периодических структурах (ПС), так как суммарная толщина была менее 0.1 мкм. В этом случае концентрация связей SiN, SiH, NH оценивалась по измерениям на однородных слоях, полученных при тех же технологических условиях.

Особенности зонной структуры a-Si:H в ПС — оптическая ширина запрещенной зоны E_g, размытие краев зон (параметр Урбаха) E_0, коэффициент отражения в максимуме фундаментальной полосы поглощения $R_{\max}$ — рассчитывались по спектральным зависимостям $n_s(\lambda)$, $\varkappa_s(\lambda)$. Значения E_g и E_0 определялись по зависимости, характеризующей связь коэффициента поглощения α с энергией $h\omega$ в области края поглощения при параболической структуре зоны [9,10], $\alpha h\omega = B(h\omega - E_g)^2$ или по кусочно-линейной зависимости [11]

$$\alpha h\omega = \sum_n [h\omega - E_n] U(h\omega - E_n),$$

где U — ступенчатая функция, E_n — квантованные значения энергии в сверхрешетках. Адекватность описания экспериментальных данных параболической или линейной зависимостями α от $h\omega$ определялась сопоставлением расчетных и экспериментальных данных. Установлено, что при толщинах слоев a-Si:H (d_s) меньше 50 Å адекватной является линейная зависимость, а при $d_s > 50$ Å — параболическая.

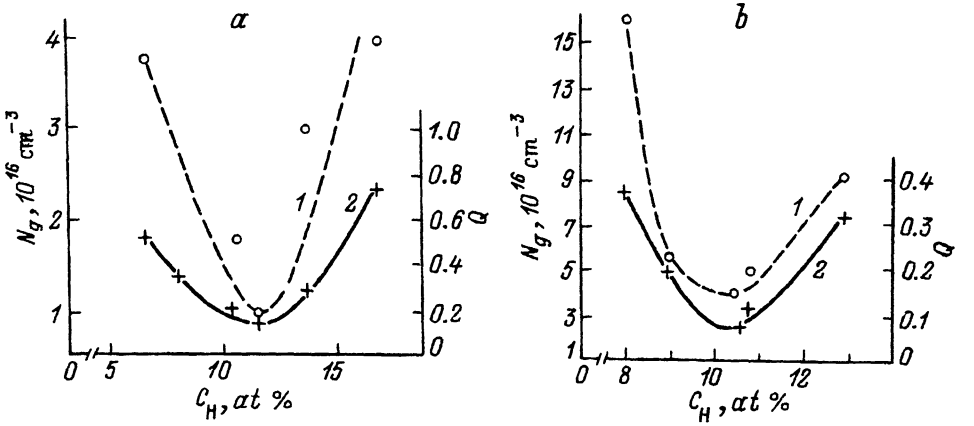

Рис. 1. Зависимость плотности состояний в щели подвижности N_g (*1*) и остаточной фотопроводимости Q (*2*) от концентрации водорода в слоях *a*-Si:H: *a* — в структурах *a*-Si:H/*a*-SiN$_x$:H, *b* — в однородных слоях.

На готовых структурах определялись также остаточная фотопроводимость и плотность состояний в щели подвижности *a*-Si:H. Образцы имели контакты из Al и Ni, последовательно напыленные в виде гребенки поверх слоев или в специально созданных прорезях, проходящих через всю структуру. Как мера остаточной фотопроводимости (ОФП) использована величина $Q = (\sigma_{dph}/\sigma_{d0} - 1)$, в которой σ_{d0} — темновая проводимость перед фотовозбуждением, σ_{dph} — темновая проводимость после фотовозбуждения при достижении долговременного стабильного значения [12]. Использовался источник фотовозбуждающего излучения типа АМ-1. Плотность состояний в щели подвижности *a*-Si:H определялась по поглощению в «дефектной» области, измеренному методом постоянного фототока [13].

Проведенные исследования готовых структур и в процессе их изготовления позволяли установить следующее:

1. Слои *a*-Si:H в структурах *a*-Si:H/*a*-SiN$_x$:H можно характеризовать плотностью состояний в щели подвижности вблизи валентной зоны N_g и остаточной фотопроводимостью, которая связана с концентрацией глубоких ловушек. Зависимости N_g и Q от общего содержания водорода C_H в слоях *a*-Si:H в ПС и в отдельных толстых слоях ($d_s = 300$ Å) подобны (рис. 1). Минимальные значения N_g и Q достигаются при близких значениях $C_H \simeq (10 \div 11)\%$ в однородных слоях и (11–12)% в структурах. При этом плотность состояний и остаточная фотопроводимость ПС превышают в 2–4 раза соответствующие значения N_g и Q однородных слоев при одинаковом содержании водорода в слоях *a*-Si:H (рис. 1). Этот результат, по-видимому, связан с влиянием границ раздела *a*-Si:H/*a*-SiN$_x$:H на свойства ПС. Так, при одинаковых суммарной толщине слоев *a*-Si:H в периодических структурах и толщине однородного слоя содержание водорода C_H в первых превышает соответствующее значение C_H у однородного слоя на $(1 \div 6)$ ат%, при этом по мере приближения к значениям C_H, соответствующим минимумам N_g и Q, различие в содержание водорода уменьшается. Полученные зависимости наблюдались в структурах со слоями *a*-Si:H толщиной 300 Å и более.

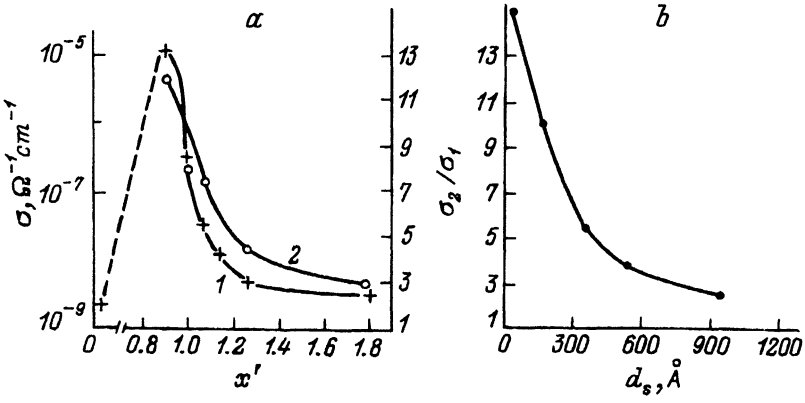

Рис. 2. Зависимость проводимости σ структуры при комнатной температуре (*1*) и отношения проводимостей σ_2/σ_1, измеренных in situ (*2*), от соотношения x' в a-SiN$_x$:H (*a*) и зависимость σ_2/σ_1 от толщины слоя a-Si:H d_s (*b*), *a* — толщины слоев: $d_s = 300$ Å, $d_N = 50$ Å; *b* — $\eta \simeq 4$.

Ранее [14] была установлена связь между контролируемыми in situ свойствами слоев a-Si:H — показателями преломления n_{is}, поглощения $\varkappa_{is}$ и скоростью осаждения v_s — с технологическими факторами, с одной стороны, и со свойствами готовых слоев a-Si:H, с другой, в частности с плотностью состояний в щели подвижности N_g и величиной фотопроводимости. Было установлено, что существует область значений n_{is}, $\varkappa_{is}$, v_s: $n_{is} \simeq (3.95 \div 4.2)$, $\varkappa_{is} \simeq (0.1 \div 0.15)$, $v_s \simeq (3 \div 5.5)$ Å/c, в которой достигается оптимум свойств готовых слоев a-Si:H (минимум N_g и максимальное отношение фотопроводимостей σ_{ph}/σ_d). Эти результаты были использованы при выборе технологических условий получения слоев a-Si:H в многослойных структурах.

Установлено, что технологические условия, при которых образуются слои a-Si:H в ПС, обладающие минимумами N_g и Q, те же, что и оптимальные по N_g для отдельных «толстых» слоев. Несколько большая общая концентрация водорода в структурах по сравнению с C_H в отдельных слоях в оптимуме определяется, по нашему мнению, накоплением водорода в интерфейсах, что согласуется с результатами работ [9,10].

2. Эффект легирования переносом наглядно наблюдается в процессе роста структур по отношению проводимостей σ_2/σ_1 (σ_1 — значение проводимости первого слоя a-Si:H после осаждения на кварцевую подложку, σ_2 — проводимость того же слоя после осаждения на него a-SiN$_x$:H). Величина эффекта существенно зависит от состава слоев нитрида кремния, в частности от величины x' — отношения концентрации связей SiN к соответствующей величине в стехиометрическом нитриде кремния. Зависимость $\sigma_2/\sigma_1(x')$ коррелирует с проводимостью готовых структур при комнатной температуре (рис. 2,*a*). Как видно из рис. 2,*a*, наибольшее легирование переносом наблюдается в ПС, имеющих слои нитрида кремния с $x' = 0.85 \div 0.9$.

Исследования нитрида кремния in situ (показателя преломления n_{iN} и скорости роста v_N) позволили найти режимы получения a-SiN$_x$:H слоев заданного состава. Так, слои нитрида кремния с $x' \simeq 0.85 \div 0.9$

и минимумом содержания водорода имели (при температуре роста) $n_{iN} = 1.96 \div 2.01$ при скорости роста $v_N = 2$ Å/с, что соответствует следующим параметрам технологического процесса: $\eta = 4 \div 5$, $T = (325 \div 335)$ °C, $P = (15.8 \div 17)$ Па. Показано, что эти слои нитрида кремния кремниеподобны по классификации [7], что подтверждается как спектральным сдвигом полосы поглощения SiN в область более низких частот $(2120 \div 2140)$ см$^{-1}$ по сравнению с частотой 2180 см$^{-1}$, характерной для стехиометрического нитрида кремния [15,16], так и меньшей величиной $E_g = 3.78$ эВ, чем у стехиометрического нитрида кремния.

3. Отношение σ_2/σ_1 существенно зависит от толщины слоя a-Si:H. Зависимости $\sigma_2/\sigma_1(d_s)$ были получены при различных соотношениях газовых потоков. При всех используемых соотношениях η отношение σ_2/σ_1 падает с ростом толщины слоя аморфного кремния. На рис. 2,b приведена такая зависимость для слоев, полученных в одинаковых технологических условиях. Относительное изменение проводимости квантово-размерного слоя a-Si:H толщиной ~ 30 Å в процессе легирования переносом на порядок выше, чем изменение проводимости слоя толщиной ~ 900 Å при одинаковой толщине кремния. Однако в ПС a-Si:H/a-SiN$_x$:H абсолютное значение сопротивления структур R с бóльшей толщиной слоя a-Si:H меньше, чем сопротивление структур с меньшей d_s, и резко падает при увеличении числа пар слоев. Этот результат согласуется с моделью легирования переносом [1,2].

4. Измерение сопротивления структур in situ позволяет установить влияние соседствующих интерфейсов на свойства структур. По величине отношения сопротивления структуры после осаждения предыдущего $(m-1)$ и последующего (m) слоев R_{m-1}/R_m (рис. 3) видно, что при осаждении нитрида кремния поверх слоя a-Si:H (четные значения m) изменение сопротивления гораздо больше, чем при осаждении слоя a-Si:H на нитрид (нечетные m). Наблюдение отрицательного заряда на границе с верхним слоем нитрида было показано на двуслойных структурах a-Si:H/a-SiN$_x$:H в работе [17].

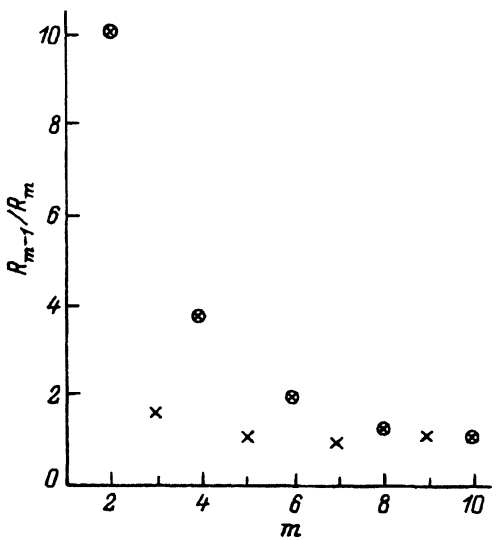

Рис. 3. Отношение сопротивлений структуры a-Si:H/a-SiN$_x$:H при нанесении каждого последующего слоя, полученное in situ. Четные m относятся к структуре при нанесении a-SiN$_x$:H поверх слоя a-Si:H.

5. Структуры, у которых слои a-Si:H получены в условиях оптимума N_g, а слои a-SiN$_x$:H имели $x' = 0.9$, обладали максимальной проводимостью при комнатной температуре $(2 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-5})$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$, превышающей проводимость однородных слоев a-Si:H такой же толщины в $10^4 \div 10^5$ раз. Плотность состояний в щели подвижности $N_g = 8 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ в этих структурах незначительвно превосходила $N_g = 4 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ в аналогичных по режиму получения однородных толстых слоях a-Si:H. Структуры с высокой проводимостью при комнатной температуре отличаются от структур с меньшей проводимостью значениями параметров, определенными по измерениям in situ, а именно болшей эффективной длиной обеднения в нитриде кремния ($x_N \approx 140$ Å по сравнению со значением 60 Å), большим сопротивлением прослоек нитрида кремния ($R_N = 1.5 \cdot 10^5$ Ом по сравнению с $5 \cdot 10^4$ Ом) и большей проводимостью структуры с бесконечно большим числом пар ($\sigma_0 \simeq 2.5 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$ по сравнению с $6 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$). Более высокие значения x_N, R_N свидетельствуют о меньшей плотности дефектов в слоях a-SiN$_x$:H в этих структурах.

6. Оптические свойства и параметры зонной структуры ПС — оптическая ширина запрещенной зоны E_g, параметр размытия краев зон E_0, максимальное значение коэффициента отражения в фундаментальной полосе поглощения R_{max} — существенно зависят от толщины слоя a-Si:H. Так, E_0 возрастает от (75–80) мэВ до (110–120) мэВ, а R_{max} падает от 0.5 до 0.30 при уменьшении d_s от 150 до 18 Å, что указывает на рост разупорядоченности слоев a-Si:H в структурах при уменьшении толщины.

Зависимость ширины запрещенной зоны от толщины слоя a-Si:H, полученная на отдельных структурах, представлена на рис. 4. По мере уменьшения d_s ширина запрещенной зоны резко возрастает. Аналогичную зависимость наблюдали авторы работы [18]. Для объяснения этих результатов рассчитывался энергетический спектр структуры с тонкими слоями на основе модели невзаимодействующих квантовых ям. Локализация электрона с массой m^* в одномерной квантовой яме глубиной V и шириной d_s увеличивает энергию основного состояния

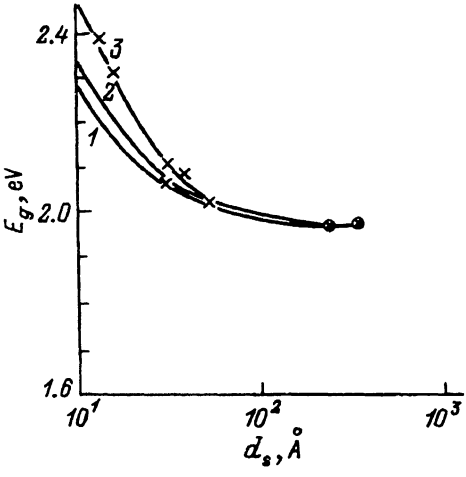

Рис. 4. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны a-Si:H E_g в периодической структуре от толщины слоя a-Si:H d_s. Сплошные кривые — расчет при m^*/m_0: *1* — 1, *2* — 0.6, *3* — 0.3. Кружками обозначены значения для однородных пленок a-Si:H.

электрона на величину Δ, определяемую следующим уравнением [19]:

$$\cos(kd_s/2) = k/\theta, \tag{1}$$

где $k = (2m^*\Delta)^{1/2}/\hbar$, $\theta = (2m^*V)^{1/2}/\hbar$. Использование соотношения (1) справедливо при выполнении условия $\theta d_{\mathrm{N}} > 1$. В нашем случае при значенях $d_{\mathrm{N}} = 50$ Å и $V \simeq 1$ эВ это условие выполняется при значениях эффективных масс от m_0 до $0.3m_0$. Расчет зависимости E_g от толщины d_s, изменяющейся в диапазоне (10÷300) Å, проводился с учетом (1) для 3 значений эффективной массы (рис. 4). Потенциальный барьер V принимался равным половине разности значений оптической ширины запрещенной зоны слоев a-Si:N$_x$H и a-Si:H [20]. При этом эффективная масса электрона для большинства образцов с одинаковой толщиной диэлектрика a-SiN$_x$:H (50 Å), но с разной толщиной a-Si:H (от 18 до 37 Å), составляла $\sim 0.3m_0$, но у отдельных образцов получены значения до $0.8m_0$. Такое различие превышает погрешность в нахождении m^*, связанную с неточностью экспериментальных значений E_g (погрешность 0.04 эВ) и d_s (погрешность 2 Å). Рядом авторов ранее также приводились различные значения m^*: $0.3m_0$ [11], $0.6m_0$ [11] и m_0 [9]. Полученные отличия в величинах m^*, возможно, объясняются такими различиями в неупорядоченности, которые могут существенно влиять на корректность введения понятия m^* как свойства материала, а не свойства образца [21].

Проведенные исследования многослойных периодических структур a-Si:H/a-SiN$_x$:H позволили установить связь свойств слоев с толщинами слоев и составом, на этой основе показали возможность получения структур с рядом заданных свойств.

Авторы благодарны Н.П.Казановой, Н.В.Лыковой и В.Павлову за помощь в проведении эксперимента и расчетов.

Список литературы

[1] T. Tiedje, B. Abeles. Appl. Phys. Lett., **45**, 179 (1984).
[2] M. Tsukude, S. Akamatsu, S. Miyazaki, M. Hirose. Japan. J. Appl. Phys., **26**, L111 (1987).
[3] B. Abeles. Superlatt. Microstruct., **5**, 473 (1989).
[4] D.I. Bylenko, Y.N. Galishnikova, A.A. Jarkova, O.Y. Koldobanova, I.B. Mysenko, E.I. Khasina. *Proc. Int. Semicond. Dev. Res. Symp.* (1991) p. 758.
[5] Д.И. Биленко, Ю.Н. Галишникова, Э.А. Жаркова, О.Ю. Колдобанова, И.И. Николаева. Письма ЖТФ, **15**, 64 (1989).
[6] П.Х. Бернинг. *Теория и методы расчета оптических свойств тонких пленок*, под ред. Р.Хасса (М., 1967) ч. 1, с. 243.
[7] Ю.П. Ситолите. Литов. физ. сб., **51**, 207 (1986).
[8] *Нитрид кремния в электронике*, под ред. А.В.Ржанова (Новосибирск, 1982) p. 200.
[9] B. Abeles, T. Tiedje. Phys. Rev. Lett., **51**, 2003 (1983).
[10] F. Demichelis, G. Kamadakis, Thin. Sol. Films, **150**, 1 (1987).
[11] K. Hattori, T. Mori. Phys. Rev. Lett., **60**, 825 (1988).
[12] W. Wang, K. Liao. Sol. St. Commun., **62**, 749 (1987).
[13] M. Vaněček, J. Kočka, J. Stuchilik, A. Triska. Sol. St. Commun., **39**, 1199 (1981).
[14] Д.И. Биленко, Ю.Н. Галишникова, Э.А. Жаркова, О.Ю. Колдобанова, Е.И. Хасина. Микроэлектроника, **18**, 36 (1989).
[15] Л.А. Балагуров. ФТТ, **31**, 2105 (1989).

[16] J.P. Xanthakis, S. Papadopoulos, P.R. Mason. J. Phys. C, Sol. St. Phys., **21**, L555 (1989).
[17] R.A. Street, M.J. Thompson, N.M. Johnson, Phil. Mag. B, **51**, 1 (1985).
[18] J. Kakakios, H. Fritzsche, N. Ibaraki. J. Non-Cryst. Sol., **66**, 339 (1984).
[19] Л.Д. Ландау, Е.Н. Лифшиц. *Квантовая механика* (М., Наука, 1974).
[20] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Джоупопулоса и Дж.Люковски (М., 1988).
[21] *Электронная теория неупорядоченных полупроводников* (М., Наука, 1981).

Редактор Т.А. Полянская