

## РОЛЬ ВОДОРОДА В ФОРМИРОВАНИИ И СТАБИЛЬНОСТИ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ— АМОРФНЫЙ ГИДРИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ

Ройзин Я. О., Цыбесков Л. В.

Приведены экспериментальные результаты исследований влияния условий синтеза на характеристики гетероструктур кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний: плотность состояний на границе раздела, концентрацию подвижного и связанного заряда и др. Обнаружены корреляции между электрическими свойствами, концентрацией дефектов и формами вхождения водорода. Показано, что освещение структур светом с энергией квантов  $h\nu \gtrsim 2$  эВ наряду с генерацией метастабильных состояний может приводить к заличиванию дефектов.

Предложена модель, в которой формирование границы раздела структур кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний происходит с участием трехцентровых комплексов, способных при освещении трансформироваться в устойчивые гидридные связи в результате безотрывной миграции водорода.

Совершенствование технологии синтеза аморфного гидрированного кремния ( $a\text{-Si} : \text{H}$ ) делает перспективным создание на его основе различных приборов, в частности сверхрешеток, многослойных фоточувствительных датчиков и т. д. [1]. Одним из требований к таким устройствам является низкая плотность состояний на гетерограницах и стабильность характеристик. Исследования в этом направлении показали, что концентрация и формы вхождения водорода являются основным фактором, определяющим качество и стабильность не только характеристик объема, но и границ раздела [2]. Однако, несмотря на большое количество исследований электронных и фотоиндуцированных процессов на гетерограницах, природа поверхностных состояний, структура и энергетика дефектов, а также возможные механизмы деградации окончательно не выяснены.

Цель настоящей работы — анализ влияния условий осаждения слоев  $a\text{-Si} : \text{H}$  на характеристики границы раздела структур кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний и исследования фотоиндуцированных процессов в таких структурах.

Исследованные образцы представляли собой сэндвич-структуры: на предварительно очищенные поверхности пластин монокристаллического кремния  $n$ -типа с удельным сопротивлением  $\rho \approx 1 \div 10$  Ом·см в высокочастотном тлеющем разряде в реакторе емкостного типа осаждались нелегированные слои  $a\text{-Si} : \text{H}$ . Толщина слоев составляла  $d \approx 0.1 - 0.3$  мкм. При фиксированных мощностях разряда, составе газовой смеси и давлении в реакторе температура синтеза варьировалась в диапазоне  $T_s \approx 150 \div 350$  °С. В качестве верхнего электрода использовались полупрозрачные металлические слои Al, Cr и Ni.

Такие структуры (металл— $a\text{-Si} : \text{H}$ — $c\text{-Si}$ ) рассматривались нами как МДП структуры, где нелегированный  $a\text{-Si} : \text{H}$  играет роль диэлектрика, поскольку дебаевская длина экранирования превышает толщину слоя аморфного кремния. Это дает возможность использовать для исследований стандартные методы, разработанные для классических МДП структур, в частности спектроскопию

состояний на границе раздела емкостным методом и методом полной проводимости [3].

Измерения полной проводимости на переменном токе проводились в области частот  $20 \text{ Гц} \leq \omega/2\pi \leq 10 \text{ МГц}$  мостами переменного тока E8-2 и Wayne Keer В601. Использование систем синхронного детектирования позволяло измерять емкость  $C$  с точностью не ниже 0.1 %, а проводимость  $G$  с точностью не ниже 0.5 %. Для облучения структур использовались лазеры ЛГ-70 ( $P \approx 30 \text{ мВт}$ ,  $\lambda = 0.44 \text{ мкм}$ ) и ЛГ-56 ( $P \approx 20 \text{ мВт}$ ,  $\lambda = 0.63 \text{ мкм}$ ).

Проведенные измерения активной и емкостной компонент полной проводимости  $Y(C, G)$  показали, что, как и в классических МДП структурах [3], емкость при частотах  $\omega/2\pi = 10^2 \div 10^7 \text{ Гц}$  при приложении постоянного смещения  $U$  имеет характерные области обогащения и инверсии, а проводимость — максимум в переходной области  $C-U$ -характеристики (рис. 1). Величина этого максимума, как и крутизна  $C-U$ -зависимости, определяется концентрацией состояний на границе раздела, сдвиг вольт-фарадной характеристики по оси напряжений — величиной локализованного в  $a\text{-Si} : \text{H}$  заряда. По направлению

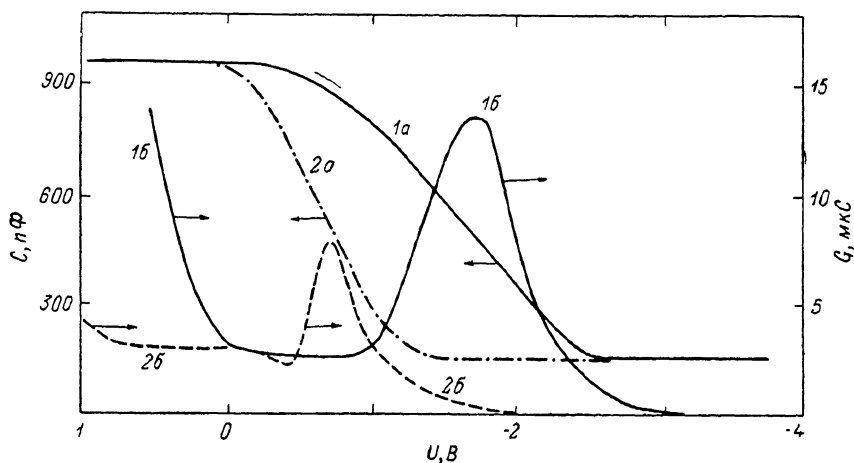


Рис. 1. Зависимость емкости (а) и проводимости (б) структур  $c\text{-Si}-a\text{-Si} : \text{H}$  от напряжения смещения для исходного образца (1) и образца, облученного He-Ne-лазером (2).

обхода и ширине петли гистерезиса (в данном случае ионный гистерезис) определялась концентрация подвижного заряда. Средняя концентрация состояний на границе раздела  $N_{ss}^*$ , рассчитанная по методу Термана [3], величина локализованного и подвижного зарядов в зависимости от температуры синтеза  $T$ , показаны на рис. 2. Энергетическая плотность поверхностных состояний в исследуемых структурах определялась методом проводимости [4], что позволяло контролировать изменения  $N_{ss}^*(E)$  с точностью не менее 5 %. Расчет проводился без учета флуктуаций поверхностного потенциала, результаты для одного из образцов показаны на рис. 3. Следует отметить, что частотные и полевые зависимости полной проводимости структур кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний имеют ряд особенностей. Так, частотная зависимость приведенной проводимости  $G(\omega)/\omega$  при смещениях, близких к режиму обогащения, не всегда имеет ярко выраженный максимум (рис. 3). По-видимому, это связано с инжекцией носителей заряда в  $a\text{-Si} : \text{H}$ , причем проницаемость барьера на границе аморфный кремний—кристаллический кремний зависит, в частности, от концентрации ловушек в  $a\text{-Si} : \text{H}$ . В прямом смещении активная компонента проводимости постоянна до напряжений  $U \approx 5-10 \text{ В}$ , а затем проводимость возрастает по степенному закону  $G \sim U^s$ , где  $1 < s < 2$ . Следует учитывать, что этот процесс может определяться локальной проводимостью [5].

Фотоиндуцированные изменения в исследуемых структурах стимулировались облучением через полупрозрачный контакт монохроматическим светом, причем длина волны выбиралась таким образом, чтобы поглощение квантов

происходило либо вблизи границы раздела ( $\lambda=630$  нм,  $\alpha d=3-5$ ), либо в основном в объеме  $a\text{-Si:H}$  ( $\lambda=440$  нм,  $\alpha d=0.1$ ), где  $\alpha$  — коэффициент оптического поглощения. Оказалось, что это условие определяет характер наблюдаемых изменений.

Так, при облучении структур светом с  $\lambda=440$  нм (объемное поглощение) наблюдаются увеличение приведенной проводимости  $G(\omega)/\omega$  в области частот  $\omega/2\pi < 10^3$  Гц на 1.5–2 порядка (рис. 3) и незначительное уменьшение ( $\sim 10\%$ ) напряжения плоских зон. Увеличивается и проводимость в прямом смещении (по-видимому, по локальным каналам утечки), а интегральная фоточувствительность структуры падает. Можно предположить, что наблюдаемые изменения являются следствием увеличения числа ловушек в  $a\text{-Si:H}$ , возрастания интенсивности обмена носителями заряда через потенциальный барьер на границе раздела ( $c\text{-Si}$ )—( $a\text{-Si:H}$ ) и появления дополнительных каналов утечки.

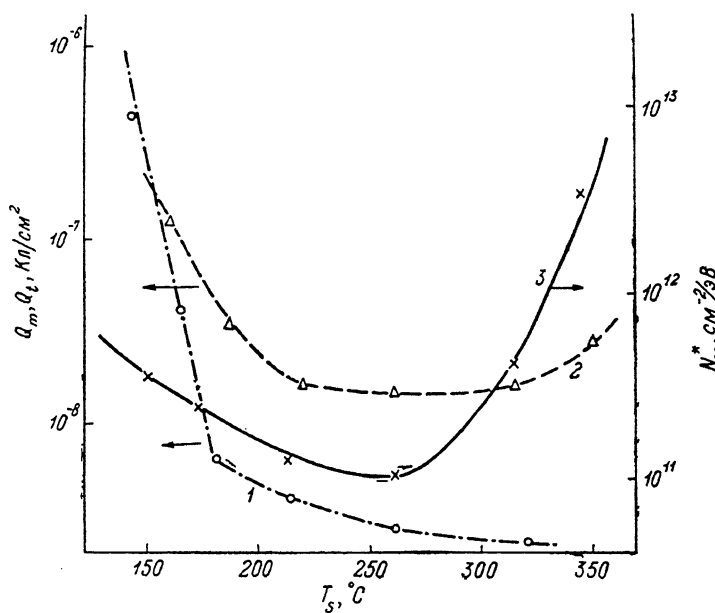


Рис. 2. Зависимости от температуры синтеза параметров границы раздела структур кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний.

1 — величина подвижного заряда  $Q_m(T_s)$ , 2 — локализованного заряда  $Q^+(T_s)$ , 3 — концентрация состояний на границе раздела.

К совершенно иному результату приводит облучение светом, поглощение которого происходит в основном на границе раздела  $c\text{-Si}$ — $a\text{-Si:H}$ : возрастает крутизна  $C-U$ -характеристики, в несколько раз уменьшаются напряжение плоских зон  $\Delta U_{pb}$  и значение активной компоненты проводимости (рис. 1, 3), возрастают интегральная фоточувствительность и напряжение начала инжекции в прямом смещении (рис. 4). Результаты расчетов показывают, что плотность состояний на границе раздела уменьшается во всем исследованном интервале энергий (рис. 3) на величину, примерно равную величине уменьшения концентрации локализованного заряда  $Q_i/e$ . Максимальное уменьшение плотности состояний и встроеного заряда наблюдалось при облучении образцов светом мощностью  $P \sim 0.1$  Вт/см<sup>2</sup> в течение  $t \sim 10$  мин. Использование более мощных световых потоков приводило к обратному результату, т. е.  $N_{ss}$  возрастало. Эффект не наблюдался на образцах со значительным гистерезисом вольт-фарядных характеристик, т. е. синтезированных при температурах  $T_s \leq 200$  °C. Полученное в результате облучения состояние стабильно во времени и не отжигается вплоть до  $T_a \leq 200$  °C. Более высокие температуры отжига приводили к возрастанию  $N_{ss}$  как на облученных, так и на исходных образцах, что, очевидно, связано с термической эффузией водорода [6, 7].

Сопоставление полученных результатов с независимыми данными о влиянии температуры синтеза  $T_s$  на концентрацию и формы вхождения водорода в  $a\text{-Si} : \text{H}$  дает возможность сделать выводы о структуре гетерограницы аморфный гидрированный кремний—кристаллический кремний. Так, зависимость от температуры синтеза концентрации локализованного заряда  $Q_i(T_s)$  практически повторяет известную зависимость от  $T_s$  концентрации оборванных связей  $N_{ДВ}$  (см., например, [7, 8]), т. е. локализованный заряд сосредоточен в  $a\text{-Si} : \text{H}$  на уровнях оборванных связей. В свою очередь зависимость от температуры синтеза величины подвижного заряда  $Q_m(T_s)$  коррелирует с соответствующей зависимостью полной концентрации водорода  $N_{\text{H}}(T_s)$  [8]. Этот факт свидетельствует о том, что подвижный заряд, дрейфующий в слоях  $a\text{-Si} : \text{H}$ , обусловлен наличием заряженных водородосодержащих комплексов. Вклад ионной проводимости в  $Y(U, \omega)$  становится существенным для образцов, синтезированных при  $T_s \leq 150^\circ\text{C}$ . В то же время зависимость от температуры синтеза концентрации состояний на границе раздела  $N_{ss}^*(T_s)$  отличается от соот-

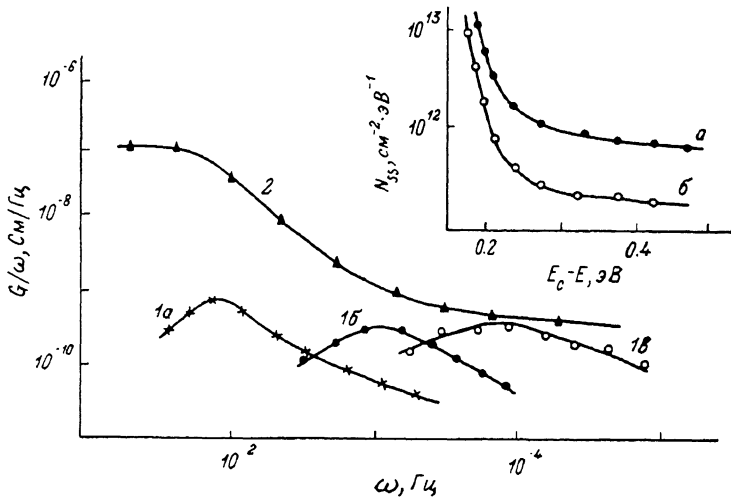


Рис. 3. Частотная зависимость приведенной проводимости структур  $c\text{-Si}-a\text{-Si} : \text{H}$  при разных напряжениях смещения.

У, В: 1а — 0,5, 1б — 1, 1с — 1,6. На вставке показаны рассчитанные зависимости плотности состояний на границе раздела: а — для исходной структуры, б — облученной He—Ne-лазером. В результате облучения структур He—Cd-лазером (кривая 2 на частотной зависимости) концентрация состояний на границе раздела с временами релаксации  $\tau_r \leq 10^{-9}$  с возрастает в 100—150 раз.

ответствующей температурной зависимости эффективности пассивации оборванных связей [7, 8]. Это дает основание предположить, что оборванная связь кремния является не единственным типом электрически активных дефектов в области гетерограницы ( $c\text{-Si}$ )—( $a\text{-Si} : \text{H}$ ). Другими активными дефектами, по нашему мнению, могут быть трехцентровые связи типа  $\text{Si}-\text{H}-\text{Si}$ , представления о которых были использованы для объяснения особенностей фотоэлектрических характеристик и низкотемпературной эффузии водорода из слоев  $a\text{-Si} : \text{H}$  [8]. Указанные центры считаются амфотерными [9], а их зарядовое состояние (как и в структурах типа МДП) определяется положением уровня Ферми в кристаллической подложке.

Мы считаем, что, используя представления о трехцентровых связях (ТСВ), можно объяснить характер фотоиндуцированных изменений параметров гетерограницы кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний. Как известно, наличие водорода в цепочке кремниевых атомов приводит к деформации соседних с ТСВ  $\text{Si}-\text{Si}$ -связей [10, 11]. Следовательно, неравновесные носители тока (например, дырки, находящиеся в кулоновском поле центра типа  $D^-$ ) могут захватиться на более мелкий уровень растянутой  $\text{Si}-\text{Si}$ -связи и тем самым инициировать формирование двух эквивалентных конфигураций для атома водорода (справа и слева относительно атома кремния), как это показано в [12]. Перемещение водорода между такими конфигурациями происходит

практически безактивационно [11]. Таким образом, захват неравновесных носителей на уровне комплексов дефектов трехцентровая связь—растянутая связь может инициировать безотрывный перенос водорода вдоль цепочки из кремниевых атомов. Этот процесс может приводить к залечиванию близко расположенной оборванной связи кремния в результате образования Si—H-связи или к образованию устойчивого комплекса Si—H<sub>2</sub>—Si, если взаимодействуют два трехцентровых образования. В обоих случаях локализованные состояния удаляются из щели подвижности  $a\text{-Si} : \text{H}$  [10, 11]. Особенностью предлагаемой модели является то, что перезарядка локализованных состояний и миграция водорода не сопровождаются генерацией дефектов типа оборванной связи (в отличие, например, от [12, 13]). Понятным становится и тот факт, что уменьшение концентрации локализованного заряда сопутствует уменьшению концентрации состояний на границе раздела, поскольку могут аннигилировать пары дефектов трехцентровая связь—оборванная связь. В то же время облучение структур зонным светом не может не сопровождаться генерацией метастабильных дефектов, что хорошо известно как эффект Стеблера—Вронского в объеме  $a\text{-Si} : \text{H}$  [14]. Действительно, при использовании света с  $\lambda=440$  нм [который практически не доходит до граница раздела ( $c\text{-Si}$ )—( $a\text{-Si} : \text{H}$ )] либо при увеличении мощности красного света ( $P \geq 0.25$  Вт/см<sup>2</sup>) эффект дефектообразования превалирует. Следовательно, процесс залечивания дефектов менее эффективен, чем фотоиндуцированное дефектообразование, и может наблюдаться лишь тогда, когда свет поглощается вблизи границы раздела кристаллический кремний—аморфный гидрированный кремний. Это заставляет предположить, что ТСВ сосредоточены в основном вблизи границы раздела, которая, как известно [8, 15], характеризуется развитой внутренней поверхностью в виде полостей, микротрещин и т. д. В силу стерических ограничений не всегда возможна реконструкция пар оборванных кремниевых связей, и на внутренней поверхности таких полостей может быть сосредоточено избыточное количество дефектов, в частности ТСВ. Авторы благодарны П. Дж. Ле Комберу за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. И. Хамакава. М., 1986. 376 с.
- [2] Amorphous silicon and related materials-review volume / Ed. by H. Fvitzsche, World Scient. Int. Publ., 1989. 1152 p.
- [3] Зи С. Физика полупроводниковых приборов. Т. 1. М., 1984. 453 с.
- [4] Nicolian E. H., Goetzberger A. // Bell. Syst. Techn. J. 1967. V. 46. N 6. P. 1055—1133.
- [5] Ендриховский С. А., Ройзин Я. О., Свиридов В. Н., Цыбесков Л. В. // ФТП. 1989. Т. 23. В. 3. С. 444—449.
- [6] Wang D., Wei H., Tang C., Shanks H. R. // Proc. Int. Conf. Amorph. Silicon. Mater. and Devices. Palo-Alto. California, 1987. P. 223—228.
- [7] Стрит Р., Бигельсон Д. Физика аморфного гидрогенизированного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М., 1988. В. 2. С. 247—325.
- [8] Найтс Дж. Физика аморфного гидрогенизированного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. 1987. В. 1. С. 13—80.
- [9] Аллан Д., Джоунопулос Дж. Физика аморфного гидрогенизированного кремния / Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. 1988. В. 2. С. 13—86.
- [10] Eberhart M. E., Johnson K. H., Adler D. A. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. N 5. P. 3138—3143.
- [11] Adler D. A. // Proc. Amorphous Mater. Proc. Lect. Ser. Fundam. Amorph. Mater. and Devices. Blomfield Hill. Michigan, 1983. P. 5—103.
- [12] Перухов А. Г., Фойгель М. Г. // ФТП. 1987. Т. 21. В. 2. С. 257—262.
- [13] Stutzman M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 11. P. 9735—9739.
- [14] Staebler P. L., Wronski C. R. // Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. N 1. P. 292—295.
- [15] Nemanich R. J. et al. // J. Non-Cryst. Sol. 1983. V. 56-60. N 1. P. 513—516.

Одесский государственный университет  
им. И. И. Мечникова

Получена 8.06.1990  
Принята к печати 31.10.1990