

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА ПРОВОДИМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В α -Si : H И α -Si_{1-x}N_x : H

А. А. Айвазов, Б. Г. Будагян, М. Н. Мейтин, О. Н. Становов

Московский институт электронной техники, 103498, Москва, Россия
(Получена 3.02.1992. Принята к печати 13.03.1992)

Проведены исследования влияния структурной неоднородности на проводимость и релаксационные процессы в пленках α -Si : H и α -Si_{1-x}N_x : H. Измерены температурные зависимости темновой проводимости образцов, полученных с различными скоростями охлаждения, и построены кривые релаксации. Определены параметры релаксационной кинетики (τ , τ_0 , E_r) для пленок α -Si : H и α -Si_{1-x}N_x : H. Показано, что микроструктурная неоднородность пленок оказывает существенное влияние на проводимость и релаксационные процессы. Увеличение содержания азота оказывает стабилизирующее воздействие на структуру материала и замедляет процессы релаксации в нем.

В настоящее время изучению релаксационных процессов в аморфных полупроводниках уделяется серьезное внимание, поскольку знание этих процессов позволяет судить о стабильности свойств получаемого материала и возможности его применения в приборных структурах. Согласно наиболее распространенным представлениям [1, 2], природа этих эффектов обусловлена генерацией избыточного числа носителей заряда и соответствующим смещением уровня Ферми под действием освещения (эффект Стеблера—Вронского) [3], электрического поля [4], закалок [5] и т. д. В то же время роль структурной неоднородности в метастабильных процессах и ее влияние на кинетику релаксации до настоящего времени недостаточно ясны. Однако известно, что даже в материале с хорошими электрофизическими свойствами, получаемом при оптимальных условиях осаждения, всегда присутствуют микронеоднородности в виде кластеризованных форм водорода, микрополостей и т. д. [6, 7].

В связи с этим в настоящей работе исследуется влияние структурной неоднородности на температурную зависимость темновой проводимости $\sigma_T(T)$ и кинетику релаксационных процессов в пленках α -Si : H и α -Si_{1-x}N_x : H.

Пленки α -Si_{1-x}N_x : H были получены методом ВЧ разложения газовой смеси состава (10% SiH₄ + 90% H₂) + NH₃ в плазме тлеющего разряда. Удельная мощность ВЧ разряда (13.56 МГц) составляла 0,3 Вт/см², давление в реакторе — 0,37 Тор, температура подложек — 220 °С. В качестве материала подложек использовался кварц. Как известно, одним из критических параметров процесса осаждения, определяющих структуру и свойства пленок α -Si : H, является мощность разряда. В связи с этим с целью получения материала со структурной неоднородностью мощность разряда превышала свое оптимальное (0,1 Вт/см²) значение. Часть полученных образцов подвергалась термообработке в вакууме (10⁻⁴ Тор) при $T = 220$ и 280 °С в течение 30 мин. Содержание азота в пленках определялось с помощью оже-электронной спектроскопии. Микроструктура анализировалась с помощью ИК спектроскопии. Полоса поглощения на 2020 см⁻¹ указывала на кластеризованные формы Si—H-связей, концентрирующихся, как правило, на границах зерен и в микрополостях [8]. Измерения $\sigma_T(T)$ проводились на образцах с копланарными алюминиевыми контактами, расстояние между которыми со-

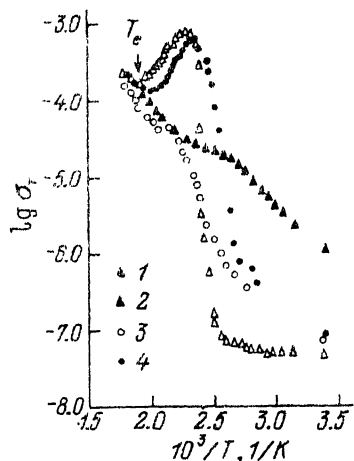


Рис. 1. Температурная зависимость темновой проводимости пленок $a\text{-Si}:\text{H}$: 1 — свежесозданная пленка, 2 — медленное охлаждение, 3 — быстрое охлаждение (закалка), 4 — пленка после длительной выдержки.

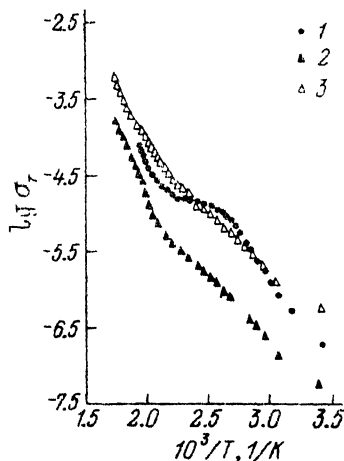


Рис. 2. Температурная зависимость темновой проводимости пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x:\text{H}$: x . 1 — 0, 2 — 0.06, 3 — 0.08.

ставило 0.6 мм. Толщина пленок составляла 0.6 мкм. Измерения температурных зависимостей темновой проводимости проводились в диапазоне 25—250 °C при скорости нагрева образца 4 град/мин.

На рис. 1 представлены зависимости $\lg \sigma_T (1/T)$ для пленок $a\text{-Si}:\text{H}$. Измерения $\sigma_T(T)$ проводились для свежесозданной пленки образцов, полученных при медленном и быстром охлаждении, а также образца после длительной выдержки в темноте.

Характеристическая температура T_c , указывающая на начало термического равновесия [5], для нелегированного $a\text{-Si}:\text{H}$ оказалась равной 200 °C. Зависимости $\lg \sigma_T (1/T)$ для свежесозданного образца и пленки после длительной выдержки демонстрировали характерный изгиб в области температур до T_c . В то же время кривая $\lg \sigma_T (1/T)$ для медленно охлажденного образца не проявляла никаких особенностей. Наиболее примечательным является тот факт, что ход температурной зависимости проводимости для пленок после закалки воспроизводит ход зависимости для образца после выдержки, за тем исключением, что характерный изгиб проявляется слабее.

Следует отметить, что $\sigma_{300} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и энергия активации $E_a = 0.68$ эВ, определенные из области равновесия, соответствовали пленкам с хорошими электрическими свойствами, получаемыми при оптимальных, стандартных условиях [5].

Поведение $\sigma_T(T)$ для образцов $a\text{-Si}:\text{H}$, $a\text{-Si}_{0.94}\text{N}_{0.06}:\text{H}$ и $a\text{-Si}_{0.92}\text{N}_{0.08}:\text{H}$ представлено на рис. 2. Видно, что введение в $a\text{-Si}:\text{H}$ добавки азота уменьшает величину изгиба в области температур до T_c , а при $x = 0.08$ этот эффект практически не наблюдается. В то же время увеличение содержания азота в пленке приводит к смещению T_c в область более низких температур и к уменьшению значений E_a и σ_0 (см. таблицу). Уменьшение T_c при соответствующем смещении уровня Ферми к зоне проводимости, согласно моделям [2], связано с увеличением коэффициента диффузии водорода при легировании. Зависимость σ_0 от E_a подчиняется известному правилу Мейера—Нелделя:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp(\gamma E_a), \quad (1)$$

Параметры релаксационной кинетики (τ , τ_0 , β , E_r), энергия активации проводимости E_σ , предэкспоненциальный множитель σ_0 и характеристическая температура T_e для пленок α -Si $_{1-x}$ N $_x$: N

Параметры	$x = 0.00$	$x = 0.06$	$x = 0.08$
τ_{250} , с	135	575	1900
τ_{200} , с	1800	4800	4950
τ_{150} , с	5500	—	—
β_{250}	0.66	1.1	1.0
β_{200}	1.3	1.6	0.85
β_{150}	1.3	—	—
E_r , эВ	1.025	0.838	0.295
τ_0 , с	$3.16 \cdot 10^{-9}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	1.998
E_σ , эВ	0.68	0.54	0.56
σ_0 , Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$	1554	69.02	72.98
T_e , °C	200	180	170

причем $\sigma_{00} = 3 \cdot 10^{-4}$ Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$ и $\gamma = 25$ эВ $^{-1}$, что находится в хорошем соответствии с приведенными в литературе значениями [9].

Исследования кинетики релаксационных процессов в пленках α -Si: N и α -Si $_{1-x}$ N $_x$: N проводились в диапазоне температур $T = 80$ — 250 °C. Образцы нагревали до $T = 280$ °C, отжигали в течение 30 мин, а затем закаляли со скоростью ~ 10 град/с. После этого образцы нагревали до температур 250, 200, 150 °C и измеряли зависимость проводимости от времени. Измерения при более низких температурах были затруднены вследствие сложного характера поведения релаксационных кривых, обусловленного микроструктурной неоднородностью материала.

Результаты эксперимента, представленные в форме

$$[\sigma(t) - \sigma(\infty)] / [\sigma(0) - \sigma(\infty)], \quad (2)$$

где $\sigma(t)$ — проводимость в момент времени t , $\sigma(0)$ — проводимость в начальный момент времени, $\sigma(\infty)$ — равновесная проводимость, показаны на рис. 3. Полученные кривые хорошо описываются законом «растянутой экспоненты» [5]

$$\Delta \sigma(t) / \Delta \sigma(0) = \exp[-(t/\tau)^\beta]. \quad (3)$$

Время релаксации τ является термически активируемой величиной, причем

$$\tau = \tau_0 \exp(E_r/kT). \quad (4)$$

Значение энергии активации $E_r = 1.025$ эВ для α -Si: N соответствует данным, полученным другими исследователями [6]. Обращают на себя внимание необычно высокие значения параметров $\beta > 1$ по сравнению с известными из литературы результатами. Значения параметров релаксационной кинетики τ , β , E_r , τ_0 для пленок α -Si $_{1-x}$ N $_x$: N приведены в таблице.

Как видим, в образцах α -Si $_{1-x}$ N $_x$: N наблюдается увеличение времен релаксации τ . Этот факт не может быть объяснен в рамках существующих представлений о влиянии изменения положения уровня Ферми при легировании на кинетику релаксации [2, 6]. Увеличение τ связано с возрастанием предэкспоненциального множителя τ_0 и указывает на повышение термической стабильности материала.

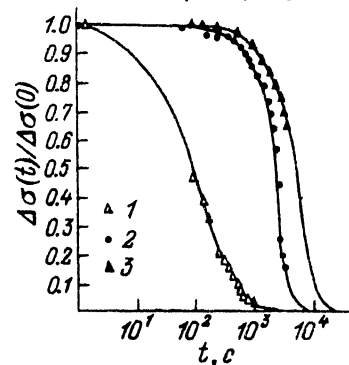


Рис. 3. Кривые релаксации для α -Si: N. T , °C: 1 — 250, 2 — 200, 3 — 150.

Таким образом, полученные нами результаты на образцах с ярко выраженной структурной неоднородностью значительно отличаются от тех, которые наблюдаются в образцах без видимой микроструктуры [5]. Аналогичный ход температурной зависимости проводимости наблюдался также в работе [10] на образцах $a\text{-Si} : \text{H}$ с колончатой структурой. Однако предложенная для их интерпретации модель не объясняет обратного характера поведения кривых.

Такое поведение темновой проводимости с температурой мы объясняем диффузией водорода в структурно неоднородной сетке $a\text{-Si} : \text{H}$. Микропустоты и границы зерен, обычно присутствующие в структурно неоднородных пленках, являются эффективными протяженными ловушками для водорода и носителей заряда. Это обстоятельство определяет как кинетику процесса установления термического равновесия в материале, так и электронный транспорт.

Водород в структурно неоднородных пленках, как правило, вследствие особенностей механизмов роста локализуется вблизи границ и внутренних поверхностей [6]. С увеличением температуры увеличение коэффициента диффузии водорода приводит к заполнению ловушек, обусловленных дефектами на границах, и дополнительной эмиссии носителей заряда. Этим объясняется резкий скачок проводимости у свежесаженной пленки при $T > 140^\circ\text{C}$ (рис. 1). Дальнейшее увеличение температуры приводит к высвобождению ловушек и однородному распределению водорода в объеме материала. В результате устанавливается квазихимическое равновесие между слабыми связями $\text{Si}-\text{Si}$ и дефектами типа D^0 . Температура, при которой этот процесс идет с малыми временами релаксации, соответствует характеристической температуре T_c .

При быстром охлаждении в материале закаляется структура с однородным распределением водорода. В результате внутренние поверхности оказываются свободными от водорода и величина проводимости аналогична той, что получена для свежесаженных образцов. Меньшая величина изгиба объясняется однородным распределением водорода и его меньшим количеством вблизи ловушек. Тем не менее наличие этого эффекта связано с пассивацией закаленных в объеме материала дефектов.

При медленном охлаждении атомы водорода успевают заполнить ловушки, и величина проводимости при комнатной температуре выше, чем для всех остальных случаев. Более того, отсутствует резкий скачок проводимости на кривой $\lg \sigma (1/T)$, связанный с пассивацией дефектов на границах зерен.

В процессе длительного хранения при комнатной температуре атомы водорода высвобождаются из ловушек, но из-за низкой подвижности локализуются в пространстве вблизи них. В результате воспроизводится ход температурной зависимости проводимости свежесаженных образцов.

В соответствии с данной моделью величина низкотемпературной энергии активации темновой проводимости определяется термической эмиссией носителей заряда с границ зерен, которые создают локализованные состояния вблизи края зоны проводимости. Таким образом, измеряемые в эксперименте времена релаксации при $T > 150^\circ\text{C}$ связаны с пассивацией закаленных после высокотемпературной обработки дефектов. При более низких температурах на диффузию водорода существенное влияние оказывают ловушки на границах. В этом случае поведение релаксационных кривых обуславливается процессами пассивации дефектов как в объеме материала, так и на его внутренних поверхностях.

Введение небольших добавок азота приводит к смещению уровня Ферми к зоне проводимости и к уменьшению величины T_c . С другой стороны, возрастает энергия выхода водорода из границ и с микрополостей вследствие образования более прочных связей $\text{N}-\text{H}$. В связи с этим времена релаксации, связанные с диффузией водорода из межзеренных границ, возрастают. Упрочнение структуры внутренних границ приводит в свою очередь к исчезновению скачка проводимости на кривых $\lg \sigma (1/T)$.

Таким образом, микроструктурная неоднородность пленок оказывает существенное влияние на диффузию водорода и соответственно на проводимость и релаксационные процессы в $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$: H в области температур до T_c . Увеличение содержания азота оказывает стабилизирующее воздействие на структуру материала и замедляет процессы релаксации в ней.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] K. Winer. Phys. Rev. B., 41, 12150 (1990).
- [2] W. B. Jackson. Phys. Rev. B, 41, 1059 (1990).
- [3] D. L. Staebler, C. R. Wronski. Appl. Phys. Lett., 31, 292 (1977).
- [4] G. Krotz, J. Wind, G. Muller. J. Non-Cryst. Sol., 114, 663 (1989).
- [5] R. Meaudre, M. Meaudre, P. Jensen, G. Cuiraud. Phil. Mag. Lett., 57, 315 (1988).
- [6] Amorphous Silicon and Related Materials (ed. by H. Fritzsche), 207. N. Y., (1988).
- [7] S. M. Lee, S. J. Jones, Yu.-M. Li, W. A. Turner, W. Paul. Phil. Mag. B, 61, 547 (1989).
- [8] N. Kniffer, B. Schroeder, J. Geiger. J. Non-Cryst. Sol., 58, 153 (1983).
- [9] T. Drusedau, R. Bindemann. Phys. St. Sol. B, 136, K61 (1986).
- [10] А. А. Андреев, М. С. Аблова, Т. А. Сидорова, Е. А. Казакова. Изв. АН СССР. Неорг. матер., 25, 946 (1989).

Редактор В. В. Чалдышев
