# Метастабильность и релаксационные процессы в аморфном гидрогенизированном кремнии

© Б.Г. Будагян, А.А. Айвазов, М.Н. Мейтин, А.Ю. Сазонов, А.Е. Бердников\*, А.А. Попов\*

Московский институт электронной техники (Технический университет), 103498 Москва, Россия \* Институт микроэлектроники Российской академии наук,

150007 Ярославль, Россия

(Получена 14 января 1997 г. Принята к печати 13 февраля 1997 г.)

Проведено исследование кинетики структурной релаксации в аморфном гидрогенизированном кремнии *a*-Si:H, осажденном различными методами, с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Полученные экспериментальные результаты были использованы для анализа природы метастабильных состояний в *a*-Si:H и исследования связи между структурной релаксацией и светоиндуцированной метастабильностью (эффект Стеблера–Вронского).

### Введение

Аморфный гидрогенизированный кремний (*a*-Si:H) используется в настоящее время для изготовления фоточувствительных приборов (фотодетекторы, сенсоры и солнечные элементы). Однако широкому применению этого материала препятствует низкая стабильность его электронных свойств, вызванная релаксационными процессами [1].

Кроме того, преградой на пути промышленного изготовления приборов на основе a-Si: Н является низкая скорость осаждения материала "приборного" качества  $(1 \div 2 \text{ Å/c})$ . Увеличение скорости осаждения ведет к возникновению микроструктурных неоднородностей, которые вызывают релаксацию структуры и ухудшение электронных свойств. Однако роль микроструктурной неоднородности в настоящее время остается неоднозначной, хотя известно, что даже материал, полученный при оптимальных технологических параметрах, содержит неоднородности микроструктуры (микропоры, колонны, кластерированный водород) [2–4].

Для исследования процессов, протекающих в структуре неупорядоченных сплавов тетраэдрических полупроводников, в ряде работ применялись методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [5-8] и дифференциального термического анализа (ДТА) [9]. Эффективность этих методов была продемонстрирована при анализе релаксационных процессов в температурной области 100 ÷ 300°С [5,6,9] и эффузии водорода при  $T > 300^{\circ}$ С [5–9]. В то же время вопросы, касающиеся природы низкотемпературного экзотермического эффекта и знака (экзо- или эндоэффект) высокотемпературного эффекта, остаются открытыми. Различие в знаке высокотемпературного эффекта в сплавах *a*-Ge: H и *a*-CSiGe: H, как было показано, связано с различием в методике и аппаратуре ДСК, использованной для анализа [7]. С другой стороны, количественный анализ этих результатов [8] представляет трудности вследствие одновременного протекания нескольких процессов в одной и той же температурной области (эндотермическая эффузия водорода и экзотермическая перестройка структуры) [5,7].

В данной работе мы провели исследование кинетики структурной релаксации в *a*-Si:H, осажденном различными методами, с помощью ДСК. Полученные экспериментальные результаты были использованы для анализа природы метастабильных состояний в *a*-Si:H, для чего исследовалась связь между структурной релаксацией и светоиндуцированной метастабильностью (эффект Стеблера–Вронского) в пленках *a*-Si:H, полученных с помощью плазмохимического осаждения из газовой фазы при различных технологических параметрах.

# Эксперимент

Пленки *a*-Si: Н были получены с помощью разложения смесей (10%SiH<sub>4</sub> + 90%H<sub>2</sub>) и (5%SiH<sub>4</sub> + 95%He) в высокочастотном (13.56 МГц) тлеющем разряде при удельной мощности разряда 0.3 Вт/см<sup>2</sup> и температуре подложки  $T_s$  в диапазоне 200 ÷ 310°С. Пленки *a*-Si: Н с высокими скоростями роста были получены осаждением из чистого моносилана в низкочастотном тлеющем разряде (частота возбуждения 55 кГц) при мощности 200 Вт, температуре подложки 225°С и давлении в диапазоне 55–95 Па. После осажения пленки отжигались при температуре 240°С в течение 0.5 ч при давлении 10<sup>-3</sup> Па в целью удаления неконтролируемых примесей (О, N и С), содержание которых контролировалось с помощью оже-анализа по толщине пленки.

Пленки осаждались на подложки из стекла типа Corning 7059 для измерений эффекта Стеблера–Вронского, а также на подложки из монокристаллического кремния для ДСК и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Для измерений ДСК образцы массой 10 мг приготавливались в виде порошка механическим соскребанием пленок с подложки и затем помещались в герметичные алюминиевые ампулы.

Количественные измерения ДСК проводились по методу теплового потока на микрокалориметре Du Pont DSC 910 при постоянной скорости нагрева из диапазона  $5 \div 50^{\circ}$ С/мин в температурном интервале от 20 до 570°С в атмосфере Ar. Перед каждым анализом снималась

кривая нагрева пустой ампулы, которая потом использовалась в качестве базовой линии.

Спектры ИК пропускания пленок *a*-Si: Н измерялись на двухлучевом спектрометре SPECORD М-80. Для расчета концентрации связанного водорода использовалась полоса поглощения 630 см<sup>-1</sup> [10]. Структурная неоднородность пленок оценивалась с помощью микроструктурного параметра

$$R = \frac{I_{2100}}{I_{2000} + I_{2100}} \,,$$

где  $I_{2000}$  и  $I_{2100}$  — интегралы интенсивности поглощения в полосах 2000 и 2100 см<sup>-1</sup>.

Измерение эффекта Стеблера–Вронского проводилось на структурах с алюминиевыми копланарными электродами, нанесенными на поверхность пленки *a*-Si:H и отожженными при 200°C в течение 0.5 ч. Отсутствие влияния контактов и поверхностного изгиба зон на результаты измерений подтверждалось линейностью вольтамперных характеристик образцов. Образцы освещались He–Ne-лазером ( $\lambda = 633$  нм), интенсивность падающего излучения составляла 10<sup>17</sup> фотон/(см · с). Величина приложенного электрического поля составляла 10 В/см. Кинетика генерации дефектов измерялась при температурах 80 ÷ 150°C при продолжительности облучения 2 ч.

# Результаты

Кривые ДСК для пленок *a*-Si:H, осажденных при различных параметрах, представлены на рис. 1. Как видно, на кривых отмечается низкотемпературный экзотермический эффект (НТЭ), начинающийся от 100°С. При



**Рис. 1.** Кривые ДСК для пленок *a*-Si:H, полученных разложением в тлеющем разряде смесей:  $1 - [SiH_4 + H_2]$ ,  $2 - [SiH_4 + He]$ ,  $3 - [SiH_4]$ , 55 кГц. Линии соответствуют моделированию низко- и высокотемпературных экзотермических эффектов.



**Рис. 2.** Кривые ДСК для пленок *a*-Si: H, осажденных из газовой смеси 10%SiH<sub>4</sub> + 90%H<sub>2</sub>, при скоростях нагрева в °С/мин: *1* — 5, *2* — 10, *3* — 20, *4* — 50.



**Рис. 3.** Кривые ДСК для пленок *a*-Si:H, осажденных из газовой смеси 5%SiH<sub>4</sub> + 95%He, при температурах подложки  $T_{s_2}$  °С/мин: I = 20, 2 = 175, 3 = 305.

более высоких температурах наблюдаюся два высокотемпераутрных экзотермических эффекта (ВТЭ) при 320 и 420°С для пленок *a*-Si:H, осажденных из моносилана, разбавленного гелием, и один ВТЭ около 420°С для прочих пленок *a*-Si:H.

На рис. 2 показаны кривые ДСК для *a*-Si:H, осажденного из газовой смеси (90%H<sub>2</sub> + 10%SiH<sub>4</sub>), полученные при различных скоростях нагрева: 5, 10, 20 и 50°С/мин. Все эти кривые содержат относительно малый НТЭ в температурной области  $120 \div 280^{\circ}$ С и сильный ВТЭ при  $420 \div 430^{\circ}$ С. Увеличение скорости нагрева увеличивает температуру начала эффекта (см. табл. 1), что свидетельствует о его кинетической природе. Величина интегральной теплоты, выделяющейся в области НТЭ, слабо

**Таблица 1.** Зависимость температуры начала  $T_{st}$  и интегральных величин теплоты Q термических эффектов в пленках *a*-Si:H, осажденных из газовой смеси (90%H<sub>2</sub> + 10%SiH<sub>4</sub>), от скорости нагрева

Скорость	$T_{st}$ ,	°C	<i>Q</i> , Дж/г			
нагрева,	Тип эффекта					
°С/мин	НТЭ	ВТЭ	НТЭ	ВТЭ		
5	80	310	18.2	84.6		
10	90	325	18.3	65.7		
20	100	350	24	62.0		
50	115	375	24.9	58.0		

возрастает со скоростью нагрева, что согласуется с зависимостью сигнала ДСК от скорости нагрева. Уменьшение величины интегральной теплоты в области ВТЭ связано со сдвигом области ВТЭ к температурам, превышающим предел измерения использованного оборудования.

Кривые ДСК *a*-Si:H, осажденного из газовой смеси (95%He + 5%SiH<sub>4</sub>), полученные при скорости нагрева 10°С/мин, показаны на рис. 3. Данные кривые представлены после вычитания базовой линии. По сравнению с рис. 2 особенностями данных кривых является следующее: а — НТЭ однородно распределен в темпераутрной области выше 100°С, б — имеется два ВТЭ максимума при 315 и 420°С.

#### Обсуждение и модель

Низкотемпературный экзотермический эффект при температурах выше 100°С обнаруживался ранее в различных сплавах: *a*-Ge:H [5], *a*-Si:H [8], *a*-SiC:H [6], *a*-SiGe:H и *a*-CSiGe:H [7], *a*-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H [9], а также в негидрогенизированных *a*-Si и *a*-Ge [5]. Во всех этих случаях образцы характеризовались структурной неоднородностью, а в некоторых случаях и ясно различимой островковой структурой, наблюдаемой с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [5,9].

Структурная неоднородность исследованных нами пленок, осажденных из разбавленного водородом моносилана, была выявлена в предыдущей работе с помощью ПЭМ [9]. Как показано в литературе, возникновение неоднородностей (микропор и т.д.) в a-Si: Н связано с вторичными реакциями в плазме и с доминирующей ролью радикалов SiH<sub>2</sub> в процессе роста пленки [11]. В работе [12] было показано, что микроструктура пленок, осажденных при сильном разбавлении моносилана гелием, также является неоднородной. Наконец, неоднородность микроструктуры пленок a-Si:H, осажденных из этих смесей, подтверждается высоким значением параметра R (табл. 2), полученного из данных ИК спектроскопии. Таким образом, присутствие НТЭ на кривых ДСК наших образцов также связано со структурной неоднородностью пленок.

Характерной особенностью такой микроструктуры является высокая доля внутренних границ, содержащих

слабые связи Si–Si и водородные кластеры типа SiH<sub>2</sub> или SiH [5,9]. Плотность слабых связей Si–Si, расположенных на внутренних границах, составляет согласно нашим расчетам  $(4\pm1)\cdot10^{20}$  см<sup>-3</sup> в пленках *a*-Si:H, осажденных из разбавленного водородом моносилана [9]. В этой работе было также показано, что релаксация слабых связей Si–Si ведет к возникновению НТЭ. Аналогичные результаты были получены для *a*-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H [9] и для пористого Si [13]. Таким образом, низкотемпературный экзотермический эффект является свойством широкого класса неупорядоченных материалов, а его появление связано с существованием неравновесных слабых связей Si–Si в неоднородной пленке.

Высокотемпературный экзотермический эффект наблюдался в аморфных сплавах Si и Ge в температурной области, соответствующей эффузии водорода, что подтвержадется экспериментами по эффузии газа (gas evolution, GE) [5,14]. Мы рассчитали энергию активации этого эффекта в пленках *a*-Si:H, осажденных из разбавленного водородом моносилана, согласно уравнению [15]

$$\frac{d\left[\ln(r_h/T_{\max}^2)\right]}{d(1/T_{\max})} = -\frac{E}{R},\tag{1}$$

где  $r_h$ ,  $T_{\text{max}}$ , R и E — скорость нагрева, температура максимума эффекта, универсальная газовая постоянная и энергия активации соответственно. С этой целью область ВТЭ кривых ДСК, показанных на рис. 1, была выделена, и базовые линии для них были вычтены. Величина энергии активации оказалась равна 1.68 эВ, что соответствует величине энергии активации диффузионно контролируемой эффузии водорода (1.5 эВ) из нелегированного *a*-Si:H [14]. Таким образом, температура максимума ВТЭ и температура его начала характеризуют формы связывания водорода в пленке [5,14].

На кривых ДСК пленок *a*-Si:H, осажденных из моносилана, разбавленного Не (рис. 3), выделяются два экзотермических максимума: при 315 и 420°С, что подтверждает наличие различной микроструктуры водорода в этих пленках. Эффузия водорода является эндотермическим процессом [16], хотя в наших экспериментах наблюдается экзотермический эффект. Это противоречие объясняется экзотермической структурной перестройкой

**Таблица 2.** Концентрация водорода  $N_{\rm H}$ , микроструктурный параметр R, температура начала  $T_{st}$  и интегральная теплота Q термических эффектов *a*-Si: H, осажденного из SiH<sub>4</sub>, разбавленного H<sub>2</sub> и He (скорость нагрева 10 °С/мин)

Разбав- пенный	N <sub>H</sub> ,	R	T <sub>st</sub> , °C         Q, Дж/г           Тип эффекта					
aT%	ат%		НТЭ	ВТЭ		НТЭ	ВТЭ	
145				1	2		1	2
$H_2$	14.0	0.25	90	-	325	18.3	-	65.7
He	16.4	0.56	130	240	345	7.0	26.2	58.4
He	7.2	0.20	140	240	345	5.2	7.9	19.2
He	7.7	0.19	115	240	360	13.2	28.9	43.1

кремниевой сетки после выхода водорода [1,3], протекающей в том же температурном диапазоне. Таким образом, наблюдаемый в *a*-Si:H, эффект является суперпозицией эндотермической реакцией, сопровождающих эффузию водорода из этого материала.

Вышеприведенные результаты, демонстрирующие связь между микроструктурой и релаксационными процессами, были использованы для исследования природы метастабильности в *a*-Si:H. В основе исследования лежали следующие положения: а возникновение НТЭ связано с установлением равновесия между слабыми связями Si–Si и оборванными связями, б — НТЭ наблюдается в той же температурной области, что и эффект Стеблера–Вронского (ЭВС). Установление равновесия между слабыми связями Si–Si и оборванными связями в присутствии свободных носителей заряда рассматривалось согласно следующему механизму [17]:

$$e + h + (\text{Si-Si})_{\text{weak}} \Leftrightarrow 2D^0,$$
 (2)

где e — электрон, h — дырка,  $(Si-Si)_{weak}$  — слабая связь кремния,  $D^0$  — нейтральный дефект (оборванная связь кремния).

Эта реакция предполагалась ответственной за возникновение как светоиндуцированного, так и термического эффектов в нелегированном *a*-Si:H, включая генерацию и отжиг дефектов. Учитывая, что реакция (2) является также причиной структурной релаксации, мы провели моделирование НТЭ на кривых ДСК с целью вычисления параметров кинетики данного процесса.

Согласно известным моделям [17,18], кинетика отжига метастабильных дефектов следует закону растянутой экспоненты:

$$[N_s(t) - N_s(\infty)] / [N_s(0) - N_s(\infty)] = \exp[-(t/\tau)^{\beta}],$$
  
$$T = \text{const}, \qquad (3)$$

где  $N_s(t)$ ,  $N_s(0)$ ,  $N_s(\infty)$  — концентрации метастабильных дефектов во время t, в начальный момент и в равновесном состоянии,  $\tau$  — характеристическое время. Параметр дисперсии  $\beta = T/T_0$ , где  $T_0 = 600$  K [17].

Мы предположили, что величина интегральной теплоты, выделившейся в НТЭ, определяется тепловым эффектом  $Q_s$  реакции (2) и изменением плотности метастабильных дефектов  $\Delta N_{s0}(T) = [N_s(0) - N_s(\infty)]$  при T = const:

$$Q(T) \sim Q_s \Delta N_{s0}(T). \tag{4}$$

Элементарное изменение теплоты dQ(T) при изменении температуры dT определяется скоростью нагрева v = dT/dt и дифференциалом  $d\Delta N_{s0}(T)$ , который управляется кинетикой метастабильного отжига, следовательно, из (4) следует

$$dQ(T)/dT \sim d\Delta N_{s0}(T)/dT.$$
 (5)

Таким образом, этот подход позволяет описать вклад релаксационных процессов в экзотермический эффект

ДСК, что может быть использовано для моделирования НТЭ на кривых ДСК. Величина  $d\Delta N_{s0}(T)$  может быть оценена с использованием итерации

 $\langle d\Delta N_{s0}(T_1)\rangle = N_1 - N_0$ 

и

$$N_1 - N_{\infty} = \left(N_0 - N_{\infty}\right) \exp\left[-\left(dt/\tau_1\right)^{\beta_1}\right], \qquad (6)$$

где  $N_0$  — начальная концентрация метастабильных дефектов при температуре  $T^*$ ;  $N_1$  — концентрация метастабильных дефектов и  $\tau_1$  — время релаксации при температуре  $T_1 = T^* + dT$ ,  $\beta_1 = T_1/T_0$ . Равновесная концентрация дефектов  $N_{\infty}$  при данной температуре определяется из закона действующих масс, примененного к реакции (2) (уравнение (5) из [17]), и в темноте (условие, при котором проводились наши исследования по методу ДСК) записывается как

$$N_{\infty}/(N_t - N_{\infty}) = 4\exp(-F/kT), \qquad (7)$$

где  $N_t$  — плотность слабых связей Si–Si перед преобразованием в дефекты, а  $F = 2(E_d - E_{\tau}) = 0.8$  эВ определяет разницу в энергии между состояниями дефектов  $E_d$  и слабых связей  $E_{\tau}$ .

Концентрация метастабильных дефектов  $N_i$  при температуре  $T_i$  описывается выражением

$$N_{i+1} - N_{\infty} = (N_i - N_{\infty}) \exp\left(-(dt/\tau_i)^{\beta_i}\right), \qquad (8)$$

где  $\tau_i = \tau_0 \exp(E_\tau/kT_i)$ , и  $\beta_i = T_i/T_0$ . Для моделирования НТЭ использовалось значение  $\tau_0 = 10^{-10}$  с, соответствующее дисперсивной диффузии водорода. Как видно, энергия активации  $E_\tau$  определяет положение максимума эффекта. Таким образом, данная модель демонстрирует корреляцию между термическими эффектами и параметрами релаксационной кинетики.

Данный подход был использован также для моделирования ВТЭ, который рассматривался как результат структурной релаксации после эффузии водорода [9]. Таким образом, полный спектр ДСК представлялся как суперпозиция вкладов НТЭ и ВТЭ. Модельные кривые различных пленок представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными. Следует отметить, что расчеты для ВТЭ дали величину  $E_{\tau} = 0.7$  эВ, что значительно ниже величины, рассчитанной из эксперимента. Это означает, что ВТЭ не может быть полностью описан данной моделью, так как она не учитывает собственно эффузию водорода.

Результаты измерений ЭСВ (как зависимости фотопроводимости,  $\sigma_{\rm ph}(t)$ , так и темновой проводимости,  $\sigma_d(t)$ ) для пленок *a*-Si:H, осажденных при различных параметрах, подгонялись к виду, описываемому законом растянутой экспоненты [19] с помощью метода наименьших квадратов, откуда были получены параметры генерационной кинетики метастабильных дефетов:

$$\left[\sigma(t) - \sigma(\infty)\right] / \left[\sigma(0) - \sigma(\infty)\right] = \exp\left[-(t/\tau)^{\beta}\right], \quad (9)$$

где  $\sigma(t)$ ,  $\sigma(0)$ ,  $\sigma(\infty)$  — проводимость в момент t, в начальном и равновесном состояниях, соответственно

Условия изготовления	r <sub>g</sub> , Å/c	N <sub>Н</sub> ат%	R	$E_{ au}^{ ext{gen}}, artheta  ext{B} \ (egin{array}{c} \mathcal{A} \mathcal{C} \mathcal{B} \end{pmatrix}$	$\begin{matrix} E_{\tau}^{\mathrm{ann}}, \Im \mathrm{B} \\ (\Im \mathrm{C} \mathrm{B}) \end{matrix}$	$\langle E_{ au}^{\mathrm{ann}} angle,$ $\mathbf{\mathfrak{s}B}$ (HT $\mathbf{\mathfrak{S}}$ )	$\sigma_{ m ph}/\sigma_d$ $T=300{ m K}$
Разбавленный H <sub>2</sub>	2.0	14.0	0.25	0.088	1.138	0.960	$1 \cdot 10^4$
Разбавленный Не	2.0	7.2	0.20	0.034	0.964	0.990	$8 \cdot 10^3$
Разбавленный Не	1.0	11.0	0.39	0.155	1.235	1.198	$1 \cdot 10^{3}$
55 кГц	11.3	12.3	0.16	0.086	1.046	0.950	$6 \cdot 10^3$
55 кГц	10.1	16.4	0.26	0.107	1.057	0.965	$1 \cdot 10^4$
55 кГц	10.0	26.6	0.30	0.141	1.071	1.010	$8 \cdot 10^3$

**Таблица 3.** Концентрация водорода  $N_{\rm H}$ , микроструктурный параметр R, параметры генерации и отжига метастабильных дефектов и фоточувствительность пленок *a*-Si: H, осажденных при различных параметрах

Примечание. ЭСВ — эффект Стеблера-Вронского, НТЭ — низкотемпературный экзотермический эффект.

au — характеристическое время и  $\beta$  — параметр дисперсии. Характеристическое время au было термически активированным:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\tau / kT), \tag{10}$$

где  $E_{\tau}$  — энергия активации характеристического времени генерации дефектов. Учитывая, что реакция (2) является причиной ЭСВ (равновесие сдвигается в сторону более высокой плотности дефектов под влиянием светоиндуцироваанных избыточных свободных носителей), рассчитывались величины энергии активации отжига  $E_{\tau}^{ann}$  согласно [17] как  $E_{\tau}^{ann} + F = F_g + E_{\tau}^{gen}$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны,  $E_{\tau}^{gen}$  — энергия активации генерации.

Энергии активации генерации  $E_{\tau}^{\text{gen}}$  и отжига  $E_{\tau}^{\text{ann}}$  метастабильных дефектов, а также энергия активации  $\langle E_{\tau}^{\text{ann}} \rangle$ , полученная из моделирования НТЭ на кривых ДСК для пленок *a*-Si: H, осажденных при различных параметрах, представлены в табл. 3. Скорость роста пленок  $r_g$ , общее содержание водорода  $N_{\text{H}}$ , микроструктурный параметр *R* и фоточувствительность,  $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ , измеренная на длине волны  $\lambda = 633$  нм (T = 300 K), представлены там же. Как следует из таблицы, все образцы обладают хороший фоточувствительностью вне зависимости от величины



**Рис. 4.** Зависимости энергий активации характеристических времен генерации и отжига от микроструктурного параметра R для исследованных образцов:  $I - E_{\pi}^{ann}$ ,  $2 - \langle E_{\pi}^{ann} \rangle$ ,  $3 - E_{\pi}^{gen}$ .

Физика и техника полупроводников, 1997, том 31, № 12

микроструктурной неоднородности (параметр R). Кроме того, величины энергии активации коррелируют с параметром R и с общим содержанием водорода  $N_{\rm H}$  для каждого типа процесса осаждения.

На рис. 4 показана зависимость величины энергии активации от микроструктурного параметра R. Как видно, величины  $E_{\tau}^{ann}$ , рассчитанные из измерений ЭСВ, близки к соответствующим величинам  $\langle E_{\tau}^{\mathrm{ann}} \rangle$ , оцененным по данным ДСК. Этот результат, а также зависимость изменения этих параметров от R показывают общую природу отжига светоиндуцированных дефектов и НТЭ. Следовательно, реакция (2) может использоваться для описания генерации светоиндуцированных дефектов (ЭСВ) и термического эффекта, соответствующего процессу релаксации, на кривых ДСК. Из рис. 4 видно, что кинетика реакции (5) контролируется водородной микроструктурой. Увеличение *R* ведет к увеличению энергии активации, что связано с замедлением диффузии водорода [19]. Большая стабильность пленок, осажденных из моносилана, разбавленного He, при  $T_s = 300^{\circ}$ C в разряде 55 кГц, предположительно связана с образованием SiH<sub>2</sub> или кластеров типа SiH на внутренних границах зерен микропустотах, порах и т.д., которые играют роль центров захвата при дисперсивной диффузии водорода. В этом случае увеличение микроструктурного параметра R ведет к замедлению диффузии водорода и к увеличению энергии активации характеристического времени. Также следует отметить, что пленки, осажеднные в тлеющем разряде при 55 кГц и при высоких скоростях роста, обладают хорошими оптоэлектронными свойствами и высокой фотопроводимостью.

#### Заключение

Мы показали следующее:

 дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) является эффективным методом выявления структурной неоднородности в неупорядоченных материалах;

— низкотемпературный экзотермический эффект (НТЭ) вызван релаксацией слабых связей Si;

 высокотемпературный эффект вызван эффузией водорода и последующией релаксацией микроструктуры. Этот анализ может быть использован для характеризации водородной микроструктуры и степени разупорядочения кремниевой сетки.

Предложен метод расчета параметров кинетики структурной релаксации из данных ДСК.

Из совместного анализа ДСК и эффекта Стеблера– Вронского обнаружено, что генерация светоиндуцированных дефектов и НТЭ на кривых ДСК имеют общую природу и описываются реакцией между слабыми связями и оборванными связями. Скорость этой реакции как в прямом, так и в обратном направлении управляется водородной микроструктурой, а величина ее уменьшается с увеличением микроструктурного параметра *R*.

Данная работа осуществлялась при финансовой поддержке INTAS (проект 94-4352), а также в рамках гранта № 670 в области электроники и радиотехники и гранта № 85 ГР-96 в области фундаментальных проблем электротехники и электроэнергетики Министерства общего и профессионального образования Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] S.R. Wronski. Sol. St. Techn. **31**, 113 (1988).
- [2] J.B. Boyce, S.E. Ready, M. Stutzmann, R.E. Norberg. J. Non-Cryst. Sol., 114, 211 (1989).
- [3] S.M. Lee, S.J. Jones, Yu.-M. Li, W.A. Turner, W. Paul. Phil. Mag. B, 61, 547 (1989).
- [4] P. Roca i Cabarrocas, Z. Djebbour, J.P. Kleider, C. Longeaud, D. Mencaraglia, J. Sib, I. Bouizem, M.L. Theye, G. Sardin, J.P. Stoquert. J. Phys. I, 2, 1979 (1992).
- [5] W. Paul, S.J. Jones, W.A. Turner. Phil. Mag. B, 63, 247 (1991).
- [6] F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso, V. Rigato, G. DellaMea.
   J. Non-Cryst. Sol., **128**, 133 (1991).
- [7] L. Battezzati, F. Demichelis, C.F. Pirri, E. Tresso. Physica B, 176, 73 (1992).
- [8] N. Sridhar, D.D.L. Chung, W.A. Anderson, J. Coleman. In: *Amorphous Silicon Technology-1995*, ed. by E.A. Schiff et al. (MRS Symp. Proc., Pittsburgh) **377**, 319 (1995).
- [9] A.A. Aivazov, B.G. Budaguan, A.Yu. Sazonov. Physica B, 193, 195 (1994).
- [10] M. Cardona. Phys. St. Sol. (B), **118**, 463 (1983).
- [11] A. Canillas, J. Campmany, J.L. Andujar, E. Bertran. Thin. Sol. Films, 228, 109 (1993).
- [12] J.C. Knights, K.A. Lujan, M.P. Rosenblum, R.A. Street, D.K. Biegelsen, J.A. Reimer. Appl. Phys. Lett., 38, 331 (1981).
- [13] B.G. Budaguan, A.A. Aivazov, A.Yu. Sazonov. In: *Amorphous Silicon Technology-1996*, ed. by M. Hack et al. (MRS Symp. Proc., Pittsburgh) **420**, 635 (1996).
- [14] W. Beyer, H. Wagner. J. Appl. Phys., 53, 8745 (1982).
- [15] H.E. Kissinger. Anal. Chem., **32**, 1702 (1957).
- [16] S.J. Jones, S.M. Lee, W.A. Turner, W. Paul. MRS Symp. Proc., 149, 45 (1989).
- [17] G. Schumm. Appl. Phys. Lett., 66, 2706 (1995).
- [18] B.G. Budaguan, O.N. Stanovov, M.N. Meytin. J. Non-Cryst. Sol., 163, 297 (1993).
- [19] J. Kakalios, W.B. Jackson. In: *Amorphous Silicon and Related Materials*, ed. by H. Fritzsche (World Scientific, New Jersey, 1988) p. 207.

Редактор Т.А. Полянская

# Metastability and relaxation processes in amorphous hydrogenated silicon

B.G. Budaguan, A.A. Aivazov, M.N. Meytin, A.Yu. Sazonov, A.E. Berdnikov\*, A.A. Popov\*

Moscow Institute of Electronic Technology (Technical University), 103498 Moscow, Russia \* Institute of Microelectronics, Russian Academy of Sciences, 150007 Yaroslavl', Russia

**Abstract** Kinetics of structural relaxation of an amorphous hydrogenated silicon (a-Si:H) deposited by different techniques was studied by means of differential scanning calorimetry. The results obtained were used for the analysis of nature of metastable states in a-Si:H and for investigation of connection between structural relaxation and light-induced metastability (Staebler–Wronski effect).

E-mail: mictech@orgland.ru (Budaguan)