

МОРФОЛОГИЯ, ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ В НЕОДНОРОДНЫХ СЛОЯХ $a\text{-Si} : \text{H}$

Х. Сулеман, В. А. Лигачев, В. А. Филиков

Московский энергетический институт, 105835, Москва, Россия
(Получена 27.07.1992. Принята к печати 18.09.1992)

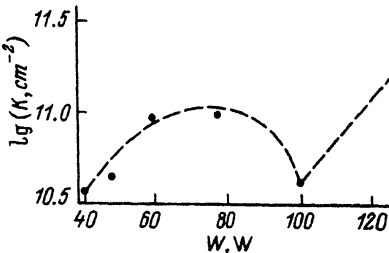
В рамках модели неоднородной (столбчатой) структуры анализируется взаимосвязь параметров морфологии, спектров плотности состояний и спектров времен релаксации пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением при различных значениях мощности разряда в атмосфере аргон—водород. Показано, что «соединительная ткань» является энергетическим барьером, разделяющим «столбы», составляющие основу материала. Высота барьера определена из данных метода постоянного фототока, а среднее время надбарьерного перехода рассчитано с использованием модели релаксатора Фрелиха. Обнаружено согласие между расчетными и экспериментальными параметрами, характеризующими процессы поляризации соединительной ткани в исследованных пленках.

При исследованиях взаимосвязи между условиями приготовления и электрофизическими параметрами неупорядоченных полупроводниковых материалов структура материала обычно предполагается однородной [1]. Между тем, уже более 10 лет известно, что пленки аморфных полупроводников на основе элементов IV группы могут иметь «столбчатую» структуру [2, 3]. В настоящей работе результаты исследований параметров неоднородной структуры методом электронной микроскопии используются для анализа взаимосвязи между условиями приготовления, спектрами плотности состояний $N(E)$ и поведением в переменном электрическом поле пленок аморфного гидрированного кремния $a\text{-Si} : \text{H}$, полученных ВЧ (13.56 МГц) ионно-плазменным распылением при различных значениях мощности ВЧ разряда W .

Все исследованные образцы $a\text{-Si} : \text{H}$ получены при постоянных значениях температуры подложки ($T_s = 250^\circ\text{C}$) и давления газовой смеси ($P = 10$ м Тор), состоящей из аргона и водорода в соотношении 7:1. Пленки осаждались в течение 180 мин на подложки из стекла (для оптических измерений), на полированные пластины кремния КДБ-10 (для исследований пропускания в ИК области), и на поликоровые пластины с предварительно нанесенными никелевыми электродами длиной 10 мм и межэлектродным расстоянием 1 мм [для исследований проводимости на постоянном и переменном токе, исследований $N(E)$]. Сразу после напыления пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ подвергались отжигу в течение 1 ч при значениях T_s и P , соответствующих условиям осаждения материала. Толщина полученных пленок d измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и рассчитывалась по характеристикам интерференционной картины на спектрах пропускания систем «пленка-подложка» в видимой и инфракрасной областях спектра. По мере увеличения W от 40 до 125 Вт толщина пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ возрастала от 0.12 до 1.18 мкм.

Экспериментальные спектры плотности состояний в щели подвижности $a\text{-Si} : \text{H}$ рассчитывались по данным метода постоянного фототока (МПФ) [4] с использованием специального алгоритма решения интегрального уравнения Вольтерра I рода [5]. Для нормирования полученных с помощью МПФ значений

Рис. 1. Рассчитанная по результатам электронно-микроскопических исследований зависимость десятичного логарифма средней поверхностной концентрации столбов K от мощности ВЧ разряда, при которой получены образцы.



коэффициента оптического поглощения использовались данные, рассчитанные из спектров отражения и пропускания [6] в области края поглощения материала. Оттененные висмутом коллодиевые реплики с поверхности исследованных пленок использовались для изучения морфологии материала. Эксперимент осуществлялся с использованием электронного микроскопа УЭМВ-100 К при ускоряющем напряжении 75 кВ и увеличении $6 \cdot 10^4$. Концентрация водорода в пленках в форме SiH- и SiH₂-комплексов определялась по результатам измерения спектров пропускания в ИК области с использованием стандартной методики [7]. Частотные зависимости параметров пленок a -Si:H исследованы в диапазоне 100 Гц—35 МГц с помощью цифрового автоматического моста переменного тока Р-5083 и Q-метра Е4-9. Измерения осуществлялись на сэндвич-структурах, формировавшихся следующим образом: к пленке a -Si:H, нанесенной на планарные никелевые электроды, прижималась непрозрачная полированная диэлектрическая пластина с алюминиевым покрытием, причем слой алюминия находился на той стороне пластины, которая прилегала к исследуемой пленке. Таким образом, создавалась система из двух последовательно соединенных сэндвич-структур, диэлектриком в которых являлась исследуемая пленка a -Si:H. Кроме исследования реплик с поверхности пленок, все описанные выше эксперименты проведены на воздухе при комнатной температуре образцов.

На рис. 1 приведена зависимость средней поверхностной концентрации K столбов на поверхности полученных пленок от мощности разряда W . Немонотонное изменение K связано [8] с переходом от режима неполной ($\tau_c^n > \tau_a^n$) к режиму полной ($\tau_c^n < \tau_a^n$) конденсации SiH₂-комплексов на поверхности пленок в процессе их осаждения (здесь τ_c^n — среднее время движения SiH₂-комплексов на поверхности пленки до их захвата, а τ_a^n — среднее время жизни указанных комплексов до реиспарения). В критической области ($\tau_c^n = \tau_a^n$) среднее время движения SiH₂-комплексов $\tau = (\tau_c^n \tau_a^n) / (\tau_c^n + \tau_a^n)$ — наибольшее из возможных при данных условиях, что приводит к формированию пленок a -Si:H с относительно высоким средним размером столбов $R = (\pi K)^{-1/2}$ (и локальным минимумом значения $\lg K$ при $W = 100$ Вт, см. рис. 1). В исследованных образцах a -Si:H средний размер столбов R изменялся в пределах 140—290 Å, а погрешности в определении R составляли ± 20 Å. Существенно больше неоднозначность в оценке расстояния между столбами: 30—100 Å.

На рис. 2 приведены спектры $N(E)$, полученные с использованием МПФ. Как обычно, в пленках a -Si:H, полученных ВЧ распылением, наблюдается два пика плотности состояний: первый — имеющий энергию E_1 на 1.2—1.3 эВ ниже дна зоны проводимости E_c , и второй — с энергией E_2 , соответствующей $E_c - E = 1.5—1.7$ эВ. В пленках со столбчатой структурой присутствие первого пика $N(E)$ обусловлено оборванными связями, находящимися между столбами в соединительной ткани [5, 9]. Поскольку энергия соединительной ткани выше энергии потолка валентной зоны E_v в столбах (рис. 2); то такие пленки можно рассматривать [9] как неоднородную систему, состоящую из областей основного материала со средними размерами R , изолированных друг от друга потенциальными барьерами высотой $E_b = E_1 - E_v$.

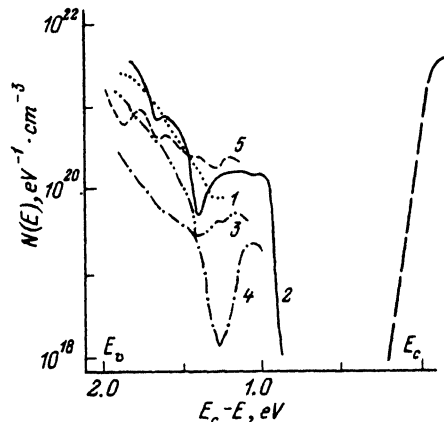


Рис. 2. Рассчитанные с использованием МПФ [4, 5] спектры плотности состояний в щели подвижности пленок $a\text{-Si:H}$, полученных при различных значениях мощности ВЧ разряда W , Вт: 1 — 40, 2 — 48, 3 — 60, 4 — 77, 5 — 100.

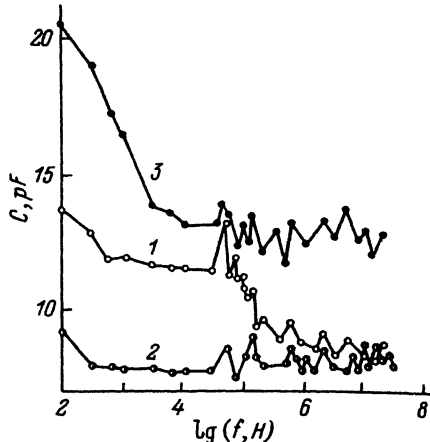


Рис. 3. Частотные зависимости емкости трех наиболее характерных образцов из исследованной серии. Образцы приготовлены при следующих значениях мощности ВЧ разряда W , Вт: 1 — 40, 2 — 77, 3 — 125.

Обоснованность такой модели следует проверить независимыми экспериментальными методами. Представляется целесообразным анализировать поведение материала в переменном электрическом поле с различными частотами f . При этом можно ожидать резкого изменения интенсивности надбарьерных переходов носителей заряда в пленках при уменьшении f ниже некоторого порогового значения, при котором длительность полупериода переменного напряжения становится больше среднего времени надбарьерных переходов. Такое пороговое значение частоты внешнего электрического поля несложно обнаружить по изменению диэлектрической проницаемости пленок. На рис. 3 приведены экспериментальные частотные зависимости емкости конденсаторов с пленками $a\text{-Si:H}$ в качестве диэлектриков, а на рис. 4 — спектры времен релаксации для этих же образцов, рассчитанные по методике [9] из интегрального уравнения Дебая:

$$\int_0^{\infty} \frac{Y(\tau) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = \frac{C(\omega) - C_{\infty}}{C_c - C_{\infty}}, \quad (1)$$

где τ — время релаксации ($\tau = 1/2\pi f$), ω — круговая частота ($\omega = 2\pi f$), C_c — низкочастотная (в предельном случае — статическая) емкость, а C_{∞} — высокочастотная (оптическая) емкость системы. Данные на рис. 3 и 4 свидетельствуют о существенных отличиях в характеристиках процессов поляризации пленок, осажденных при разных значениях W . В частности, характерные времена наиболее интенсивных процессов релаксации лежат в областях: $\sim 10^{-5}$ с — для образца, полученного при $W = 40$ Вт; 10^{-2} – 10^{-3} с — для образца, полученного при $W = 125$ Вт; в экспериментально неисследованной области времен, превышающих 10^{-2} с — для образца, напыленного при $W = 77$ Вт. Воспользуемся моделью релаксатора Фрелиха (рис. 5, а, б) для интерпретации результатов исследований пленок в переменном электрическом поле напряженностью F эквивалентно поведению диполя с расстоянием между зарядами z и временем релаксации t , определяемым средним временем надбарьерного перехода носителей заряда:

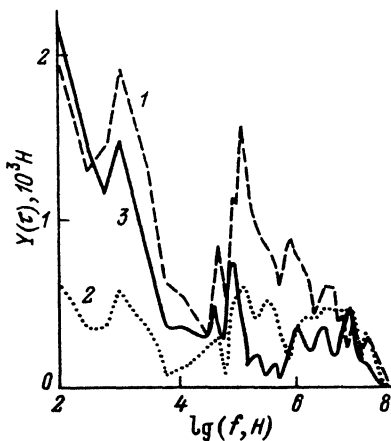


Рис. 4. Рассчитанные по методике [9] частотные зависимости времени релаксации для трех наиболее характерных образцов из исследованной серии. Образцы приготовлены при следующих значениях мощности ВЧ разряда W , Вт: 1 — 40, 2 — 77, 3 — 125.

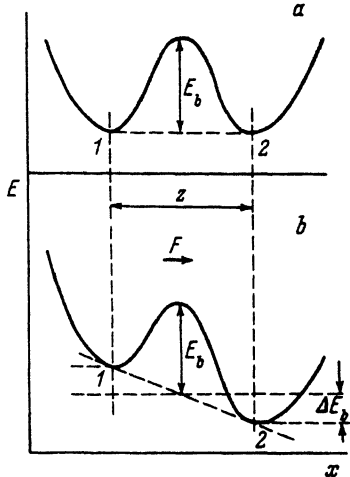


Рис. 5. Энергетическая модель релаксатора Фрелиха в отсутствие поля (а) и во внешнем электрическом поле напряженности F (б).

$$t = \frac{1}{6\nu_0} \exp(E_b/kT) \cdot [\text{ch}(ezF/2kT)]^{-1}, \quad (2)$$

где коэффициент $1/6$ учитывает, что под действием внешнего электрического поля надбарьерные переходы носителей заряда происходят преимущественно в одном из шести возможных пространственных направлений; ν_0 — фононная частота, k — постоянная Больцмана. В случае слабых электрических полей ($ezF \ll 2kT$) гиперболический косинус мало отличается от единицы, и формула (2) становится более простой. Отметим, что используя соотношение (2), мы принимаем неизменными толщину потенциального барьера z и диэлектрическую проницаемость материала соединительной ткани. Как предполагалось в [9], высота барьера E_b равна разности энергий, соответствующих максимуму пика плотности состояний и потолку валентной зоны. Для исследованных в работе образцов эта разность колеблется в пределах $0.50 - 0.80$ эВ (рис. 2). Тогда при разумном (для материала внутри столбов) значении $\nu_0 = 5 \cdot 10^{12}$ Гц и комнатной температуре образцов ($T = 300^\circ\text{C}$), получаем, что среднее время надбарьерных переходов в исследованных нами образцах должно изменяться в диапазоне: $8.7 \cdot 10^{-6} \leq t \leq 0.97$ с. Очевидно, что указанный диапазон включает в себя область характерных времен релаксации, выявленную экспериментальными исследованиями. Таким образом, подтверждена обоснованность применения модели релаксатора Фрелиха для оценки характерных времен релаксации пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ со столбчатой структурой.

Дополнительные экспериментальные свидетельства в пользу использованных нами моделей неоднородных пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ можно получить из анализа взаимосвязи морфологии исследованных образцов и высокочастотных значений емкости конденсаторов C_{ω} , диэлектриками в которых служат слои $a\text{-Si} : \text{H}$ (рис. 3). Как мы только что показали, характерное время надбарьерных переходов носителей заряда в неоднородных пленках превышает 10^{-6} с, так что при частотах внешнего электрического поля $f \gg 10^6$ Гц надбарьерные переходы практически отсутствуют, и пленки $a\text{-Si} : \text{H}$ можно рассматривать как совокупность множества конденса-

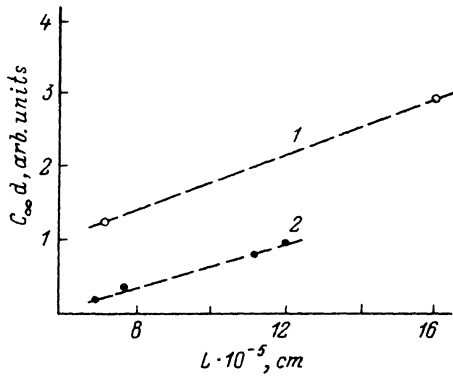


Рис. 6. Зависимость нормированной высокочастотной емкости конденсаторов с пленками α -Si : H в качестве диэлектрика от периметра столбов L , рассчитанной из данных на рис. 1. Пленки получены в режимах полной (1) и неполной (2) конденсации SiH_2 -комплексов.

торов, обкладками которых являются столбы, а диэлектриком — соединительная ткань. Емкость такой системы конденсаторов должна быть прямо пропорциональна площади обкладок, которая для пленки единичной толщины численно равна периметру столбов L , занимающих единичную площадь, и обратно пропорциональна толщине соединительной ткани z . Величины z и L могут в принципе быть определены из анализа результатов электронно-микроскопических исследований поверхности пленок. Однако из полученных нами данных установить количественную зависимость параметра z от условий приготовления образцов не представлялось возможным, и мы считали его величиной постоянной. В соответствии с [5] периметр столбов на единичной площади поверхности пленки дается формулой $L = 2(\pi K)^{1/2}$. На рис. 6 представлена зависимость произведения параметров $C_{\infty} d$ от периметра L . График зависимости представляет собой два почти параллельных отрезка прямой, причем один из них соответствует пленкам α -Si : H, полученным в режиме полной конденсации SiH_2 -комплексов, а второй — пленкам, полученным в режиме неполной конденсации указанных комплексов. Такое различие зависимостей может быть вызвано изменением толщины соединительной ткани при резком увеличении концентрации SiH_2 -комплексов в пленках, или изменением диэлектрической проницаемости соединительной ткани. Линейный характер зависимости является экспериментальным свидетельством в пользу предположения, что нормированная высокочастотная емкость конденсаторов с неоднородными пленками α -Si : H в качестве диэлектриков, определяется поляризацией соединительной ткани.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Дж. Займан. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем, 592. М. (1982).
- [2] J. C. Knights, R. A. Lujan. Appl. Phys. Lett., 35, 214 (1979).
- [3] R. Messier, R. C. Ross. J. Appl. Phys., 53, 6220 (1982).
- [4] M. Vanecsek, A. Abraham, O. Stika et al. Phys. St. Sol. (a), 83, 617 (1984).
- [5] В. А. Лигачев, В. А. Филиков. ФТП, 25, 133 (1991).
- [6] А. В. Раков. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. 176. М. (1975).
- [7] C. J. Fang, K. J. Gruntz, L. Ley et al. J. Non-Cryst. Sol., 35-36, 255 (1980).
- [8] V. A. Ligachov. Werke zum 35. Int. Wissenschaftl. Koll. Ilmenau. DDR. Heft 4, 56 (1990).
- [9] В. А. Лигачев, В. А. Филиков. ФТТ. 33, 3292 (1991).
- [10] Г. Фрелих. Теория диэлектриков, 251. М. (1960).