

02;05;11;12

©1995

ПЕРЕНОС ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ ТОНКИЙ СЛОЙ АМОРФНОГО КРЕМНИЯ НА НИКЕЛЕ

И.Е.Габис, А.А.Курдюмов, А.В.Самсонов

Исследование взаимодействия аморфного кремния с водородом представляет большой интерес: от концентрации внедренного водорода зависят его электронные и оптические свойства [1,2]. Однако детально взаимодействие в системе α -Si:H на уровне физических процессов исследовано неудовлетворительно из-за больших методических трудностей. Нами развит метод концентрационных импульсов водорода, позволяющий исследовать его перенос через двухслойные мембраны [3,4], получая информацию о каждом слое в отдельности. В данной работе аморфный кремний нанесен из ВЧ плазмы SiH_4 в виде пленки толщиной 300 нм на никелевую фольгу толщиной 0.15 мм, что позволяет обойти упомянутые трудности. Эксперименты проводились на автоматизированном комплексе, подробно описанном в [5]. Напуск водорода и создание импульсов его концентрации в подповерхностной области путем включения-выключения диссоциатора (раскаленная вольфрамовая нить) проводились на свободной от кремния стороне мембраны.

Покрытие представляет собой компактный слой, не обладающий вследствие своей аморфности особенностями, характерными для поликристаллов типа границ зерен, способных представлять облегченные пути для диффузии водорода. Возможность рекристаллизации кремния находи-

лась под постоянным контролем и происходила в наших условиях в районе 550°C . После рекристаллизации свойства образца необратимо менялись: величины стационарных потоков и скорости их установления увеличивались в несколько раз. В связи с этим верхняя граница диапазона исследованных температур 500°C . Активное выделение газов из образца при его первом нагреве происходило после превышения 300°C . Выделяемые компоненты — вода, окись углерода и водород. При исследовании переноса водорода с нижней стороны мы были ограничены температурой 350°C , поскольку при более низких проникающий поток слишком мал.

Нанесение слоя аморфного кремния кардинально изменило характер переноса водорода по никелевой мембране: проникающий поток уменьшился по величине, а кинетика его изменения при включении и выключении диссоциатора сильно замедлилась. Попытки обработки результатов экспериментов, полученных методом концентрационных импульсов, с использованием моделей для двухслойных мембран [4] приводили к вырождению в гомогенные модели. Фазовые сдвиги концентрационных волн, внесенные слоем кремния, намного превосходили те, что были получены на исходной никелевой мембране. Все это свидетельствовало о пренебрежимо малом "диффузионном сопротивлении" никелевой подложки по сравнению со слоем аморфного кремния.

В такой ситуации при подаче водорода при давлении p на свободную от кремния поверхность мембраны и установлении стационарного потока градиент концентрации по никелю также пренебрежимо мал, и можно считать, что возле границы раздела Ni-Si концентрация водорода в никеле $C_{\text{Ni}} = \Gamma_{\text{Ni}}\sqrt{p}$, где Γ_{Ni} — равновесная растворимость водорода в никеле. Пусть $C(x)$, $x \in [0, l]$ — объемная концентрация водорода в аморфном кремнии, $x = l$ соответствует границе Ni-Si, $x = 0$ — свободной выходной поверхности Si. Для стационарного потока водорода через слой аморфного кремния справедливо выражение

$$J = D \cdot (C(l) - C(0)) / l, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии водорода по аморфному кремнию. На границе Ni-Si проникающий поток J определяется балансом потоков, переносимых из никеля в кремний $\nu_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}}$ и обратно $\nu_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}}$

$$J = \nu_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} - \nu_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}}. \quad (2)$$

Поскольку заранее не известно, в какой форме водород диффундирует в кремнии, рассмотрим две модели, соответ-

ствующие переносу диффузанта в диссоциированной и молекулярной формах для стационарного потока. Будем для общности предполагать затрудненный переход водорода из объема кремния в вакуум через выходную поверхность. Будем также считать, что концентрации диффузанта низки по сравнению с диффузатом.

1. Диссоциированная форма. Для этого случая

$$\nu_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} = k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} C_{\text{Ni}} = k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} \Gamma_{\text{Ni}} \sqrt{p}, \quad (3)$$

$$\nu_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} = k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} C(l), \quad (4)$$

где $k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}}$ и $k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}}$ — константы скоростей перехода через межфазовую границу в соответствующих направлениях. Для $x = 0$

$$J = bC(0)^2, \quad (5)$$

где b — константа скорости ассоциативного переноса из объема кремния в газовую фазу. Используя выражения (1–5), можно получить соотношение между проникающим потоком водорода и его давлением в газовой фазе на входной стороне мембраны в виде

$$AJ + B\sqrt{J} = \sqrt{p}, \quad (6)$$

где $A = (lk_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} / (Dk_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}}) + 1/k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}}) / \Gamma_{\text{Ni}}$ и $B = k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} / (k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} \Gamma_{\text{Ni}} \sqrt{b})$.

Видно, что при низких давлениях водорода со стороны напуска и, соответственно, малых потоках $J \sim p$, в то время как при высоких $J \sim \sqrt{p}$.

2. Молекулярная форма. В этом случае скорость ассоциативного перехода диффузанта из слоя никеля в слой аморфного кремния равна

$$\nu_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} = k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} C_{\text{Ni}}^2 = k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} \Gamma_{\text{Ni}}^2 p. \quad (7)$$

Для скорости переноса водорода из объема кремния в вакуум на выходной стороне мембраны имеем реакцию первого порядка:

$$J = bC(0). \quad (8)$$

Используя выражения (1), (2), (4), (7) и (8), можно получить зависимость

$$AJ = p, \quad (9)$$

где $A = k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} (l/D + 1/k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}} + 1/b) / (k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} \Gamma_{\text{Ni}}^2)$. Таким образом, при переносе водорода в молекулярной форме пропорциональность между давлением и потоком должна выполняться при любых величинах проникающего потока.

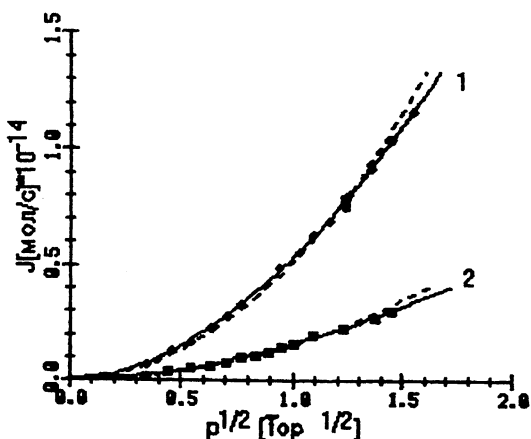


Рис. 1. Изотермы проницаемости через аморфный кремний на никеле.

1 — $T = 450^\circ\text{C}$, 2 — $T = 350^\circ\text{C}$.

Серия изотерм проницаемости, то есть зависимостей $J = f(p)$ для стационарного потока, зарегистрированных при различных температурах мембраны в диапазоне $350\text{--}500^\circ\text{C}$, позволила установить, что справедлива первая модель, а именно перенос водорода по слою аморфного кремния осуществляется в диссоциированной форме. Иллюстрацией этому утверждению могут служить приведенные на рис. 1 две изотермы для температур 350 и 450°C в координатах $J = f(\sqrt{p})$. Крестиками обозначены экспериментальные точки, сплошные линии соответствуют наилучшему приближению по модели 1, пунктирные — по модели 2.

Можно заметить также, что из формы изотерм следует существенное влияние скорости ассоциативного переноса водорода из объема кремния в газовую фазу на проникающий поток. При отсутствии такого влияния мы имели бы классическое граничное условие $C(0) = 0$, реализующееся при $b \rightarrow \infty$, при этом из формулы (6) следует пропорциональность $J \sim \sqrt{p}$, что соответствовало бы пунктирной зависимости на графиках рис. 1.

Исследования по методу концентрационных импульсов не только подтвердили справедливость модели переноса водорода по аморфному кремнию в диссоциированной форме, но позволили и существенно ее уточнить. Во-первых, был обнаружен обратимый захват диффузанта, не проявляющий себя в измерениях стационарных потоков. При этом урав-

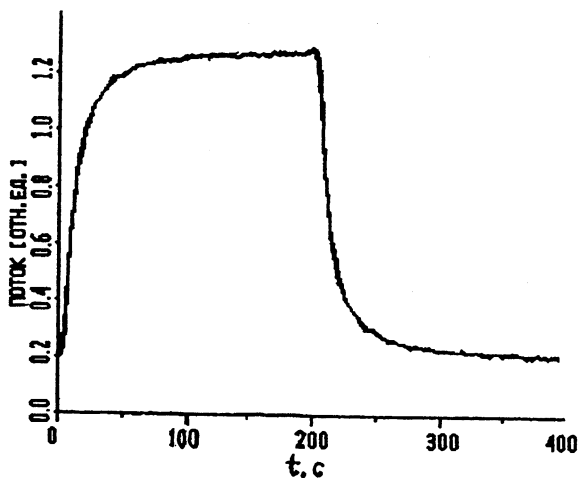


Рис. 2. Экспериментальная и модельная кривые МКИ для системы α — Si-Ni.

нение переноса водорода по слою кремния может быть записано в виде

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - k_t C + k_d C_t, \quad x \in [0, l], \quad (10)$$

где k_t и k_d — константы скорости захвата диффузанта ловушками и выхода из ловушек соответственно, а концентрация захваченного водорода C_t определяется выражением

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = k_t C - k_d C_t, \quad x \in [0, l]. \quad (11)$$

Во-вторых, оказалось, что в исследованном диапазоне температур наблюдается локальное равновесие между концентрациями водорода в никеле и кремнии:

$$C(l) = Q_{\text{Ni-Si}} C_{\text{Ni}}, \quad (12)$$

где $Q_{\text{Ni-Si}} = k_{\text{Ni} \rightarrow \text{Si}} / k_{\text{Si} \rightarrow \text{Ni}}$ — константа равновесия, то есть скорости обмена диффузантом на границе Ni-Si очень велики по сравнению с проникающим потоком (см. формулу (2)). На рис. 2 для примера приведены экспериментальная, полученная при $T = 673$ К, период следования импульсов — 400 секунд, и наложенная на нее модельная кривые.

Выражения (10-11), а также граничные условия (5) и (12) представляют собой граничную задачу, описывающую перенос водорода в слое аморфного кремния, давшую отличное совпадение экспериментальных и модельных кинетических кривых. Результаты экспериментов, обработанные в

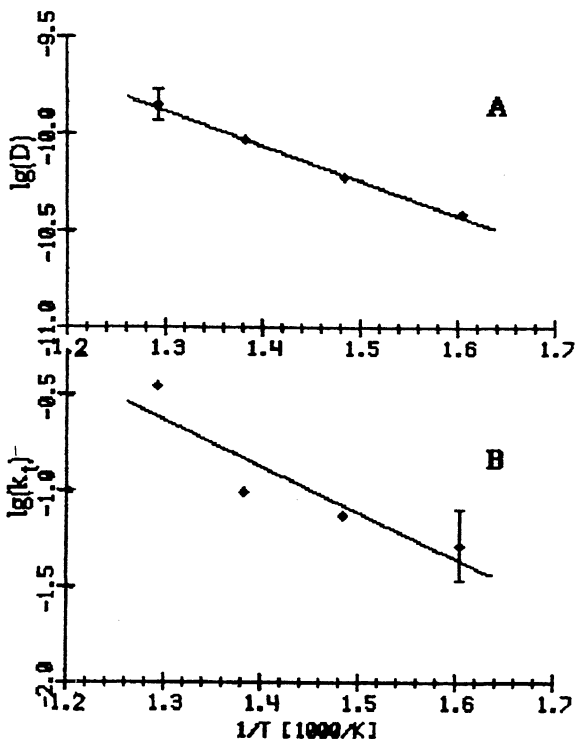


Рис. 3. Аррениусовские зависимости коэффициента диффузии (А) и константы скорости выхода из ловушек (В).

соответствии с данной моделью, показали, что константа скорости захвата k_t не зависит от температуры и равна

$$k_t = 0.055 \pm 0.015 \text{ с}^{-1}. \quad (13)$$

Коэффициент диффузии D и константа скорости выхода из ловушек k_d дали аррениусовские зависимости, приведенные на рис. 3. Соответствующие предэкспоненциальные множители и энергии активации равны:

$$D_0 = (2.9 \pm 0.9) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}, \quad E_D = (34 \pm 5) \text{ кДж/моль}, \quad (14)$$

$$k_{d_0} = (340 \pm 200) \text{ с}^{-1}; \quad E_d = (93 \pm 15) \text{ кДж/моль}. \quad (15)$$

Таким образом, в аморфном кремнии перенос происходит в диссоциированной форме, а захват, по-видимому, осуществляется на "оборванные" Si-связи.

Полученные данные о коэффициенте диффузии водорода хорошо согласуются с результатами работы [6], выполненной на аморфном кремнии, и расчета [7], приведенных в обзоре [8]. В нем же упоминаются и результаты, свидетельствующие о возможном захвате водорода в кремнии. Однако общий разброс результатов по коэффициенту диффузии водорода в кремнии, приведенных в обзоре, достигает 5 порядков величины, поэтому совпадение с некоторыми из них может носить случайный характер.

Величина предэкспоненциального множителя для коэффициента диффузии водорода в аморфном кремнии оказалась на несколько порядков величины меньше, чем в металлах (для них характерна величина 10^{-3} см²/с). Ясно, что и сам механизм диффузионного переноса в полупроводнике иной. В то время как в металлах водород присутствует в решетке в виде экранированного протона, возмущающего равновесную плотность электронного газа (также как и упругие взаимодействия в ионном остове), в рассматриваемом полупроводнике подобная экранировка представляется маловероятной из-за дефицита собственных свободных носителей тока: по оценкам, концентрация водорода в слое кремния $\sim 10^{18} - 10^{19}$ см⁻³, в то время как концентрация свободных электронов на один-два порядка ниже [2].

Более реалистичной может быть следующая модель. Равновесное положение атома водорода — в междоузлии, как и у металлов, однако из-за дефицита свободных носителей тока упругая релаксация внесенного возмущения затруднена. В связи с этим затрудненной оказывается и диффузионная миграция диффузанта. Для того, чтобы произошел перескок из одного равновесного положения в другое, необходимо наличие в ближайшей окрестности свободных носителей тока, способствующих локальной упругой релаксации. Таким образом, на микроуровне измеренный коэффициент диффузии водорода в аморфном кремнии можно представить как произведение собственно коэффициента диффузионной миграции на вероятность локальной экранировки. Из данных по эффективной плотности состояний в зоне проводимости $\sim 10^{19}$ см³ [1] получим оценку для предэкспоненты для вероятности такой экранировки $\sim 10^{-4}$, что может объяснить низкую величину предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии водорода.

Есть, однако, и аргументы против данной модели: энергия активации диффузии в данном случае должна включать в себя энергию активации генерации свободных носителей тока — 0.87 эВ ≈ 80 кДж/моль, в то время как она уступает этому значению более чем в два раза. С другой стороны,

внедрившийся в междоузлие водород, упруго деформируя ближайшую окрестность, должен являться ловушкой для электронов. Этому есть и экспериментальные подтверждения: в обзоре [1] приводятся результаты, свидетельствующие о росте плотности состояний вблизи дна зоны проводимости при увеличении концентрации внедренного при изготовлении пленки водорода сверх некоторого оптимального уровня. Концентрация же электронов, захваченных на эти уровни, должна иметь уже иную энергетiku.

Авторы признательны М.М.Мездрогиной за изготовление образцов и консультацию.

Список литературы

- [1] *Аморфные полупроводники* / Под ред. М.Бродски. М.: Мир, 1982. 419 с.
- [2] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 2. 658 с.
- [3] *Габис И.Е., Ермаков А.В.* ФХММ. 1989. В. 4. С. 64-69.
- [4] *Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А. и др.* // ФХММ. 1991. В. 4. С. 18-22.
- [5] *Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А.* // Вестн. СПбГУ. 1993. Сер. 4. В. 2. № 11. С. 77-79.
- [6] *Corbett J.W., Peak D. et al.* // A.S.I. NATO. 1986. Ser. B. V. 136. P. 61-79.
- [7] *Capizzi A., Mitiga A.* // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 50. P. 918-920.
- [8] *Aucouturier M., Chevalier J.* // Ann. Chim. Fr. 1989. V. 14. P. 117-131.

Научно-исследовательский институт
физики Санкт-Петербургского
государственного университета

Поступило в Редакцию
16 декабря 1994 г.