Свойства периодических структур *a*-Si: H/*a*-SiN_{*x*}: H, полученных нитридизацией слоев аморфного кремния

© Д.И. Биленко, О.Я. Белобровая, Ю.Н. Галишникова, Э.А. Жаркова, Н.П. Казанова, О.Ю. Колдобанова, Е.И. Хасина

Научно-исследовательский институт механики и физики при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского, 410026 Саратов, Россия

(Получена 18 июля 1996 г. Принята к печати 3 июля 1997 г.)

Исследованы кинетика нитридизации слоев *a*-Si:H и свойства образующихся при нитридизации структур, а также слоев *a*-Si:H в них. Изменение сопротивления слоев *a*-Si:H в ходе нитридизации описано конкуренцией легирования, переноса и изменением толщины остающегося слоя *a*-Si:H. Экспериментальные и расчетные данные по зонному спектру сверхрешеток при толщинах слоев *a*-Si:H ~ 35 Å и *a*-SiN_x:H ~ 5 Å совпадают при описании моделью взаимодействующих квантовых ям при $m^* = (0.36 \pm 0.1)m_0$. Сопоставление свойств сверхрешеток, получаемых последовательным осаждением слоев и нитризацией слоев *a*-Si:H, показало, что последние могут обладать более высоким "структурным совершенством".

Свойства периодических структур определяются не только составом и толщинами слоев, но и свойствами интерфейсов между слоями [1-4]. Обычно используемые методы создания периодических структур основаны на последовательном осаждении слоев различных материалов [5,6]. Представляет интерес поиск и изучение новых возможностей создания периодических структур на основе получения нового вещества путем модификации состава ранее осажденного слоя, что может быть особенно полезным для формирования структур с пониженной размерностью, в частности, сверхрешеток (CP). Возможность получения многослойных структур a-Si: H/a-SiN_x: Н методом послойной нитридизации *a*-Si: Н в плазме NH₃ показана в работе [7]. Однако кинетика образования нитридизированных слоев, а также оптические, электрические, фотоэлектрические свойства структур с такими слоями практически не изучены.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов формирования и свойств нитридизированных слоев *a*-Si:H, а также периодических структур типа *a*-Si:H/*a*-SiN_x:H, полученных послойной частичной нитридизацией *a*-Si:H.

Структуры изготавливались путем чередования процессов плазмохимического осаждения аморфного кремния и последующей его модификации в плазме высокочистого газообразного аммиака. Температура подложки при нитридизации была порядка 300÷320°С, скорость потока аммиака 2 л/ч, давление в реакционной камере 25 Па. Высокочастотная мощность изменялась от 15 до 30 Вт. Газом — разбавителем служил гелий. Время нитридизации варьировалось от 1 до 60 мин, формировалось от 10 до 22 пар слоев. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния, а также оптически полированных кварца и стекла, покрытых плазмохимически осажденным a-SiN_x: H, с гребенчатыми электродами из напыленных слоев хрома. Образцы для исследования электрических и фотоэлектрических свойств при комнатной температуре имели дополнительные контакты из Al и Ni, последовательно напыленных, в виде гребенки поверх слоев или с перекрытием в специально созданных прорезях, проходящих через всю структуру.

Толщина слоев аморфного кремния в периодических структурах была менее 50 Å и находилась исходя из скорости осаждения, определенной в свою очередь при выращивании слоев порядка 400 ÷ 1200 Å из измерений *in situ* толщины *a*-Si: Н по интерференции лазерного излучения на длине волны $\lambda = 0.6328$ мкм. Точность такого способа определения была подтверждена изучением кинетики осаждения *a*-Si: Н и практическим совпадением (в пределах ± 2 Å) толщин слоев в решетках на уровне 80 ÷ 130 Å, найденных по скорости осаждения и по данным рентгеновского анализа методом полного внешнего отражения.

Оптические свойства (спектральные зависимости показателей преломления n_s и поглощения χ_s , коэффициент поглощения α), параметры зонной структуры слоев a-Si: H и толщина полученного нитридизированного слоя d_N в многослойных периодических структурах определялись в области фундаментальной полосы поглощения по спектральным зависимостям коэффициентов отражения и пропускания.

Задача определения n_s и χ_s осложнялась тем, что для их поиска необходимо знание толщин диэлектрических прослоек d_N , которые в исследуемых структурах могут составлять единицы ангстрем [7]. С этой целью была разработана методика на основе вычислительного эксперимента с использованием метода прямой оптимизации [8]. В качестве целевой функции выбрана сумма квадратов отклонений экспериментально полученных значений коэффициентов отражения и пропускания от расчетных. Область поиска параметра d_N определялась из дополнительных физических соображений, накладываемых на величины n_s , χ_s в коротковолновой области фундаментальной полосы поглощения. Данная методика позволяет определить показатели преломления и поглощения слоев a-Si:H и толщину нитридизированного слоя в периодических структурах с погрешностью $\pm 5\%$ и ± 1 Å, соответственно, и скорректировать толщину слоя a-Si:H, полученную по скорости осаждения. Расхождения между толщинами слоев a-Si:H, определенными в ходе процесса и по расчетам оптических свойств, находились в пределах единиц ангстрем.

По найденным спектральным зависимостям показателя преломления и коэффициента поглощения рассчитывались параметры зонной структуры слоев *a*-Si:H в решетках с нитридизированными прослойками: ширина запрещенной зоны E_g и характеризующий размытие краев зон параметр Урбаха E_0 . Концентрация связей SiH, SiN, NH, SiO и общая концентрация связанного водорода $C_{\rm H}$ в структурах с толщиной слоев *a*-Si:H более 1000 Å определялись по соответствующим полосам поглощения в инфракрасном диапазоне с учетом сечений поглощения соответствующих связей [9]. Для структур с толщинами слоев *a*-Si:H менее 1000 Å концентрация водорода находилась по зависимости $E_g(C_{\rm H})$, полученной в [10].

В ходе образования структур снималась зависимость сопротивления структуры от времени. Измерения сопротивления R проводились через определенный промежуток времени в процессе нанесения и нитридизации слоев a-Si: Н при выключении высокочастотного генератора. При используемом расположении контактов на подложке сопротивление в плоскости структуры определяется не только сопротивлением вдоль слоев a-Si:H, но и сопротивлением нитридизированных прослоек кремния в поперечном направлении R_N. По зависимости сопротивления структуры R от числа пар слоев М, используя модель проводимости, основанную на учете легирования переносом и рекуррентное соотношение, связывающее R с сопротивлениями слоев a-Si: Н и R_N [11], находили параметры многослойной периодической структуры: высоту потенциального барьера на границе с подложкой $e\varphi_0$, проводимость структуры с бесконечно большим числом пар σ_0 , эффективную толщину слоя обеднения в нитридизированных слоях кремния x_N и сопротивления $R_{\rm N}$.

На готовых структурах, в которых электроды замыкали слои *a*-Si:H, измерялись полевая и временна́я зависимости темновой проводимости и фотопроводимости, по которым определялись отношение $\sigma_{d,ph}/\sigma_d$ и остаточная фотопроводимость (ОФП). За меру ОФП принята величина $Q = (\sigma_{d,ph} - \sigma_{d0})/\sigma_{d0}$, в которой σ_{d0} — темновая проводимость перед фотовозбуждением, $\sigma_{d,ph}$ — темновая проводимость после фотовозбуждения при достижении долговременного стабильного значения [10]. Фотовозбуждающее излучение — близкое к излучению источника типа AM-1.

Контролируемое проведение процессов и исследования готовых слоев позволили получить новые сведения о кинетике процесса нитридизации и свойствах нитридизированных слоев кремния.



Рис. 1. Зависимость толщины образующего слоя *a*-SiN_{*x*} : Н от времени нитридизации.

1. Кинетика процесса нитридизации аморфного кремния на начальной стадии может быть аппроксимирована параболическим законом с начальным временем запаздывания (рис. 1). Была получена эмпирическая зависимость:

$$d_{\rm N}^2 = 210t_{\rm N} - 600,\tag{1}$$

где $d_{\rm N}$ — толщина слоя *a*-SiN_x: Н в Å, $t_{\rm N}$ — время нитридизации в минутах. Соотношение (1) справедливо для толщин нитрида кремния, меньших 50 Å, что соответствует времени нитридизации, меньшему 15 мин. Относительная погрешность описания кинетики соотношением (1) в этой области менее 10%. В дальнейшем скорость нитридизации аморфного кремния уменьшается, а толщина образовавшегося слоя нитрида кремния стремится к насыщению.

Полученные данные свидетельствуют о том, что скорость нитридизации аморфного кремния определяется скоростью массопереноса азотсодержащих частиц или исходного материала в объеме образующегося нитридного слоя. По мере роста пленка нитрида кремния становится препятствием для движения частиц, и при достижении определенной толщины процесс нитридизации практически прекращается. Природа времени запаздывания образования нитрида кремния при нитридизации в настоящее время не выяснена.

2. Установлено, что нитридизация может изменять свойства остающегося слоя аморфного кремния. Эти изменения тем существеннее, чем длительнее нитридизация и меньше толщина остающегося слоя. Это проявляется в ряде свойств, связанных с разупорядочением и потерей водорода. Толщины слоев *a*-Si: Н перед нитридизацией варьировались от 70 до 300 Å. По мере увели-



Рис. 2. Концентрация водорода и ширина запрещенной зоны в оставшемся после нитридизации слое *a*-Si: Н в зависимости от времени нитридизации.

чения времени нитридизации изменяются все свойства *a*-Si:H: уменьшается амплитуда максимума коэффициента отражения в области межзонных переходов, при этом максимум отражения сдвигается в область низких частот; растет величина параметра E_0 и уменьшается величина E_g . Зависимость $E_g(t_N)$ представлена на рис. 2, на котором также дана зависимость концентрации водорода в слоях *a*-Si:H от времени нитридизации. Как видно, C_H в *a*-Si:H уменьшается от 15 до 3 ÷ 4% через 45 мин нитридизации, и материал приближается по свойствам к негидрированному аморфному кремнию. Уход водорода ведет к разупорядоченности сетки *a*-Si:H, что проявляется в росте E_0 (до ~ 0.22 эВ) и соответственно в росте концентрации оборванных связей.

3. Характерной особенностью снятой при нитридизации *in situ* зависимости сопротивления (R) слоя a-Si:H от времени является прохождение сопротивления через минимум с дальнейшим ростом и насыщением (рис. 3). Резкое, на 1–2 порядка, уменьшение сопротивления структуры наблюдается при осаждении 2-го слоя a-Si:H на нитридизированный 1-й слой.

Возможным объяснением наблюдаемого минимума сопротивления структуры при нитридизации может быть конкуренция двух явлений: уменьшения сопротивления слоя *a*-Si:H за счет его легирования переносом из образующегося нитрида кремния [5] и возрастание сопротивления слоя *a*-Si:H вследствие уменьшения его толщины при преобразовании части слоя *a*-Si:H в нитрид кремния. С учетом этого и выражения для проводимости периодической структуры [5,11] зависимость проводимости одного слоя *a*-Si:H σ в ходе его нитридизации от времени может быть представлена как

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-e\varphi_0/kT\right)$$

$$\times \exp\left(-\frac{d_N^{1/2}(t_N)\left[d_n(t_N) + d_s(t_N)\varepsilon_N/\varepsilon_s\right]^{1/2}}{x_N}\right),$$

$$d_s(t_N) = d_{s0} - d_N(t_N), \qquad (2)$$

где $d_s(t_N)$, $d_N(t_N)$ — толщины слоев *a*-Si: H и нитрида кремния при нитридизации в соответствии с (1); d_{s0} исходная толщина слоя *a*-Si: H перед процессом нитридизации; ε_N , ε_s — диэлектрические проницаемости нитрида кремния и аморфного кремния.

Соотношения (1), (2) по экспериментальным зависимостям сопротивления *a*-Si: Н в ходе нитридизации от времени позволили определить значения параметров $e\varphi_0$, x_N , σ_0 . Расчет проводился по критерию наименьших квадратов относительных отклонений экспериментальных значений сопротивления от расчетных при вариации величин искомых параметров в широком диапазоне значений. На рис. 3 вместе с экспериментальными приведены и расчетные временные зависимости сопротивления *a*-Si: Н в ходе нитридизации. На вставке рис. 3 показана



Рис. 3. Зависимость сопротивления структуры a-Si:H/нитридизированный слой/a-Si:H от времени в процессе осаждения и нитридизации слоев. Толщины d_{s0} 1-го и 2-го слоев a-Si:H: I - 70Å/300Å; 2 - 70Å/1600Å. Стрелками отмечены начало и конец нитридизации. На вставке — зависимость сопротивления двухслойной структуры a-Si:H/нитридизированный слой от d_N согласно (I); сплошная линия — расчетная.

зависимость сопротивления двухслойной структуры от толщины растущего слоя нитрида кремния. Среднеквадратичные относительные отклонения экспериментальных значений от расчетных не превышают 9.5%, что свидетельствует о хорошем соответствии принятой модели реальному процессу. Таким образом были определены значения параметров структуры: $e\varphi_0 = (0.20 \pm 0.01)$ эB, $x_{\rm N} = (50 \pm 1)$ Å, $\sigma_0 = (8.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹ · см⁻¹.

4. Данные при комнатной температуре показали, что в двуслойных структурах *a*-Si:H/*a*-SiN_{*x*}:Н получены совершенные границы между слоями при длительности нитридизации первого слоя *a*-Si:H не более 10 мин. В этих структурах усредненное удельное сопротивление $\rho_T \simeq 7 \cdot 10^8$ Ом · см, фотопроводимость $\sigma_{\rm ph}/\sigma_d \simeq 10^5$ при использовании источника AM-1 и практически нулевая остаточная фотопроводимость ($Q \simeq 0.01$). Увеличение времени нитридизации первого слоя *a*-Si:H, вероятно, приводит к разупорядочению границы и изменению свойств материала, что проявляется в увеличении остаточной фотопроводимости до $Q = 1 \div 2$ и согласуется с возрастанием параметра Урбаха до $E_0 \simeq 0.2 \div 0.25$ эВ по сравнению с $E_0 \simeq 0.1 \div 0.15$ при $t_N \simeq 3$ мин.

Изучение кинетики нитридизации слоев *a*-Si: Н позволило выбрать режимы получения многослойных периодических структур при послойной частичной нитридизации *a*-Si: H.

Проведенные исследования оптических и электрофизических свойств периодических структур в ходе их образования и после изготовления позволили установить следующее.

1. Толщина нитридизированных прослоек в периодических структурах, определенная по спектрам пропускания и отражения, составляет $5 \div 6$ Å при времени нитридизации 3 мин.

2. Оптические свойства многослойных периодических структур при толщине слоя *a*-Si: Н менее 40 Å описываются моделью сверхрешетки со взаимодействующими квантовыми ямами. Проведено сопоставление результатов расчетов, выполненных по моделям изолированных квантовых ям и с учетом коллективного взаимодействия по Кронигу-Пенни [11-13], с экспериментальными данными структур с толщинами слоев диэлектрических барьеров $5 \div 10$ Å и толщинами слоев *a*-Si:H 35 Å. На экспериментальных зависимостях коэффициента поглощения α в координатах $\alpha h \omega$ от $h \omega$, описываемых кусочно-линейной функцией, наблюдаются характерные для СР точки излома линейных участков, соответствующие энергиям переходов E_i [14]. Варьируя значения эффективной массы m^* и высоты барьера V, удалось получить весьма хорошее согласие между расчетными и экспериментальными данными. При $m^* = (0.36 \pm 0.1)m_0$ и $V = (1.20\pm0.05)$ эВ расчетные значения E_i составляют 1.98, 2.3 и 2.6 эВ, а экспериментальные 1.98, 2.26 и 2.64 эВ соответственно.

3. В решетках a-Si:H/a-SiN_x:H с нитридизированными слоями аморфного кремния (CP)_N, так же как



Рис. 4. Зависимость сопротивления сверхрешеток *a*-Si:H/*a*-SiN_x:H от числа пар слоев в процессе формирования слоев. Кружками отмечены слои *a*-SiN_x:H. Структуры: $I - \text{кварц}/(\text{CP})_{\text{N}}$ ($d_s = 55$ Å, $d_{\text{N}} = 5$ Å); $2 - \text{стекло}/(a\text{-SiN}_x:\text{H})_p/(\text{CP})_{\text{N}}$ ($d_s = 35$ Å, $d_{\text{N}} = 5$ Å); $3 - \text{кварц}/(a\text{-SiN}_x:\text{H})_p$ /(CP)_N ($d_s = 35$ Å, $d_{\text{N}} = 5$ Å); $4 - \text{кварц}/(\text{CP})_p$ ($d_s = 30$ Å, $d_{\text{N}} = 50$ Å).

и в решетках с плазмохимически осажденными слоями, (СР)_р [6], наблюдается явление легирования переносом, что проявляется при измерении сопротивления in situ (рис. 4). При образовании сверхрешеток a-Si: H/a-SiN_x: H, в которых слои нитрида кремния получались путем нитридизации a-Si: Н или плазмохимического осаждения слоев, сопротивление структуры монотонно уменьшается (рис. 4, кривые 1, 4). При чередовании получения слоев нитрида кремния путем плазмохимического осаждения и путем нитридизации a-Si: Н возникает немонотонность изменения сопротивления растущей структуры (рис. 4, кривые 2, 3). Это может быть связано с тем, что сочетание различных способов получения нитрида кремния в СР приводит к возникновению на соседних границах раздела иной асимметрии встроенных полей, чем при одинаковых слоях нитрида кремния. Изменения асимметрии интерфейсного заряда, как было показано нами ранее [4], может привести к существенному (на несколько порядков величины) изменению сопротивления слоев *a*-Si: H. Кроме того, изменяются эффекты легирования переносом и уменьшается толщина слоя *a*-Si: Н при его нитридизации. Совокупность указанных явлений и может быть причиной наблюдаемых в начале роста скачков сопротивления.

4. Сопротивление структуры, снятое после каждого процесса выращивания и нитридизации слоя *a*-Si:H, позволило определить ее параметры. Для структур, зависимости R(M) которых приведены на рис. 4, при температуре осаждения и нитридизации по 6 первым

парам слоев были получены следующие наборы параметров: $e\varphi_0 = 1.02$, 0.84, 0.45 эВ; $\sigma_0 = 1.2 \cdot 10^{-2}$, $2.2 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$; $x_N = 12$, 11, 19 Å; $R_N = 5.3 \cdot 10^5$, $1.6 \cdot 10^7$, $5.2 \cdot 10^6$ Ом. Среднеквадратичные относительные отклонения экспериментальных значений R от расчетных по этим параметрам составляют $4 \div 9\%$. Проводимость нитридизированных прослоек кремния в условиях нитридизации, рассчитанная по параметру R_N , соответствует $\sigma_N \simeq 4.5 \cdot 10^{-10} \div 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$, что согласуется с результатами работы [15] по температурной зависимости электропроводности нитрида кремния. Электропроводность полученных диэлектрических прослоек на $4 \div 5$ порядков меньше проводимости первого, самого высокоомного, слоя *a*-Si: H в структуре, $\sigma_{s1} \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$.

Таким образом, проведенные измерения сопротивления структуры подтверждают образование при послойной нитридизации *a*-Si:Н периодической структуры с диэлектрическими прослойками.

5. При комнатной температуре сверхрешетки с нитридизацией *a*-Si: H при 10 парах слоев и общей толщине слоев *a*-Si: H примерно 400 Å имели усредненное удельное сопротивление $\rho_T \sim 10^7 \div 10^8$ Ом · см, что примерно в 100 раз ниже, чем ρ_T однородного слоя *a*-Si: H такой же толщины. Полученные (CP)_N обладают незначительной остаточной фотопроводимостью $Q \simeq 0.05 \div 0.2$ по сравнению с Q от 0.2 до нескольких единиц для (CP)_p [6]. Это наряду с малыми значениями E_0 показывает, что сверхрешетки, полученные нитридизацией чередующихся слоев *a*-Si: H, находятся на более высоком уровне с точки зрения структурного совершенства по сравнению со сверхрешетками, получаемыми обычным последовательным осаждением слоев.

Таким образом, применение нитридизации слоев *a*-Si: Н позволяет получать сверхрешетки, в которых толщины разделительных слоев меньше длины волны электрона, что приводит к эффектам коллективного взаимодействия. При этом степень структурного совершенства может быть достаточно высокой, что отображается в описании экспериментальных данных на основе приближения эффективной массы. Полученные результаты расширяют возможности получения СР с различными функциональными и физическими свойствами.

Авторы благодарны Н.В. Лыковой и В.Ю. Смирнову за помощь в проведении экспериментов.

Список литературы

- R.A. Street, M.J. Thompson, N.M. Jonson. Phil. Mag. B, 51, 1 (1985).
- [2] C.B. Roxlo, B. Abeles, P.D. Persans. J. Vac. Sci. Technol. B, 4, 1430 (1986).
- [3] P.V. Santos, M. Hundhausen, L. Ley, C. Viczian. J. Appl. Phys., 69, 778 (1991).
- [4] D. Bilenko, Y. Galishnikova, A. Jarkova, O. Coldobanova, E. Khasina. Proc. Int. Semicond. Dev. Res. Symp. (Charlottesville, 1995).

- [5] T. Thedje, B. Abeles. Appl. Phys. Lett., 45, 179 (1984).
- [6] Д.И. Биленко, Ю.Н. Галишникова, Э.А. Жаркова, О.Ю. Колдобанова, Е.И. Хасина. ФТП, 28, 2171 (1994).
- [7] Y. Hazama, K. Yamada, S. Miyazaki, M. Hirose, J. Non-Cryst. Sol., 114, 777 (1989).
- [8] Т. Шул. Решение инженерных задач на ЭВМ (М., Мир, 1982).
- [9] Л.А. Балагуров. ФТП, 20, 45 (1986).
- [10] В.В. Краснопевцев. Итоги науки и техники. Сер. Электроника, 14, 213 (1982).
- [11] Д.И. Биленко, Ю.Н. Галишникова, Э.А. Жаркова, О.Ю. Колдобанова, И.И. Николаева. Письма ЖТФ, 15, 64 (1989).
- [12] Т. Андо, А. Фаулер, Ф. Стерн. Электронные свойства двумерных систем (М., Мир, 1985).
- [13] К. Зеегер. Физика полупроводников (М., Мир, 1977).
- [14] K. Hattori, T. Mori. Phys. Rev. Lett., 80, 825 (1988).
- [15] B. Dunnett, D.L. Jones, A.D. Stewart. Phil. Mag. B, 53, 159 (1986).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of a-Si: H/a-SiN $_x$: H periodic structures, made by nitridization of a-Si: H layers

D.I. Bilenko, O.Ya. Belobrovaja, Y.N. Galishnikova, E.A. Jarkova, N.P. Kazanova, O.Yu. Koldobanova, E.I. Khasina.

Saratov State University, 410026 Saratov, Russia

Abstract Kinetics of *a*-Si:H layer nitridization and properties of thus forming structures having *a*-Si:H in their interior are investigated. Changes in *a*-Si:H layers resistance are described in terms of the competition of transfer doping and decrease in the thickness of *a*-Si:H layer remaining. Experimental and calculated superlattice energy-band diagrams data for 36 Å *a*-Si:H and 5 Å *a*-SiN_x:H layer thicknesses coincide while employing a quantum wells interacting model for the effective mass value $m^* = (0.36 \pm 0.1)m_0$.

Comparison of properties of superlattices obtained by a succession of layer deposition and by nitridization of *a*-Si:H layers has shown, that the latter can possess a higher level of "structure quality".