

ЗАВИСИМОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ МОНОГИДРИДНЫХ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ В АМОРФНОМ ГИДРИРОВАННОМ КРЕМНИИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ

В.О. Абрамов, А.С. Авилов, А.Н. Белоконов, В.А. Милев, А.В. Ширков

Методами вторично-ионной масс-спектрометрии, ИК спектроскопии и электронографии исследовано влияние термообработки на химическое состояние водорода в пленках аморфного гидрированного кремния (a-Si:H). Нагрев a-Si:H до температур 350–450 °С приводит к изменению параметров ближнего порядка и перераспределению водорода в химически связанное состояние с образованием моногидридных связей.

Аморфный гидрированный кремний (a-Si:H), обладающий рядом свойств, характерных для полупроводников, представляет собой новый материал для тонкопленочной полупроводниковой электроники. В аморфном сплаве кремния с водородом наблюдаются достаточно высокие значения времени жизни неосновных носителей и дрейфовой подвижности /1/, что открывает реальные перспективы использования этого материала для создания дешевых солнечных батарей для наземной энергетики и приборов нового типа в микроэлектронике. Водород, вводимый в пленку в процессе ее получения, не только насыщает оборванные связи, но и оказывает сильное влияние на механизмы генерации и рекомбинации носителей и их транспортные свойства /2/. Несмотря на многочисленные работы по изучению структуры и электрофизических характеристик слоев a-Si:H вопрос относительно химического состояния водорода в пленках остается открытым. Слабо изучены механизмы эффузии водорода при термической обработке, причем отсутствие прямых экспериментальных данных по этому вопросу иногда приводило авторов к противоположным выводам /3, 4/. К настоящему времени практически отсутствуют данные, касающиеся изменения параметров сетки атомов аморфного кремния в результате температурного воздействия. Целью настоящей работы является исследование влияния термической обработки на структуру пленок и на химическое состояние водорода в пленке.

Образцы a-Si:H толщиной 0,5 мкм изготавливали разложением моносилана в тлеющем ВЧ разряде при температуре подложки 230 °С. Содержание водорода и комплексов SiH в пленках определялось с помощью масс-спектропии вторичных ионов на установке LAS-600. Химическое состояние водорода в пленках изучалось также методом ИК спектроскопии на спектрометре "ПЕРКИН-ЭЛМЕР-577", а изменение структуры пленок — методом дифракции электронов на электронографе ЭМР-100.

Электронографические исследования проводились в режиме "на отражение" с использованием фильтра для неупруго рассеянных электронов. На основании данных электронографии проводился расчет функций радиального распределения атомной плотности (ФРП). При этом учет основного фона рассеяния аморфных пленок и нормировка осуществлялись с помощью предложенного в работе /5/ метода, ложные пики исключались варьированием верхнего предела интегрирования функции угла рассеяния.

На рис. 1 показана типичная функция радиального распределения атомной плотности для исходного образца. Радиус первой координационной сферы у таких пленок составляет 2,4 Å, а координационное число равно 3,4. По данным ИК спектроскопии химически связанный водород в пленке в основном находится в форме SiH, а концентрация комплексов SiH₂ пренебрежимо мала.

Термическая обработка приводила к заметным изменениям ФРП исследованных пленок, наблюдалось увеличение координационного числа. На кривой 2 рис. 1 показана ФРП образца, подвергнутого термической обработке при температуре 450 °С в течение четырех часов. Величина координационного числа составляет 3,8. Появление первых кристаллических включений в пленках наблюдалось, когда температура обработки превышала 550 °С.

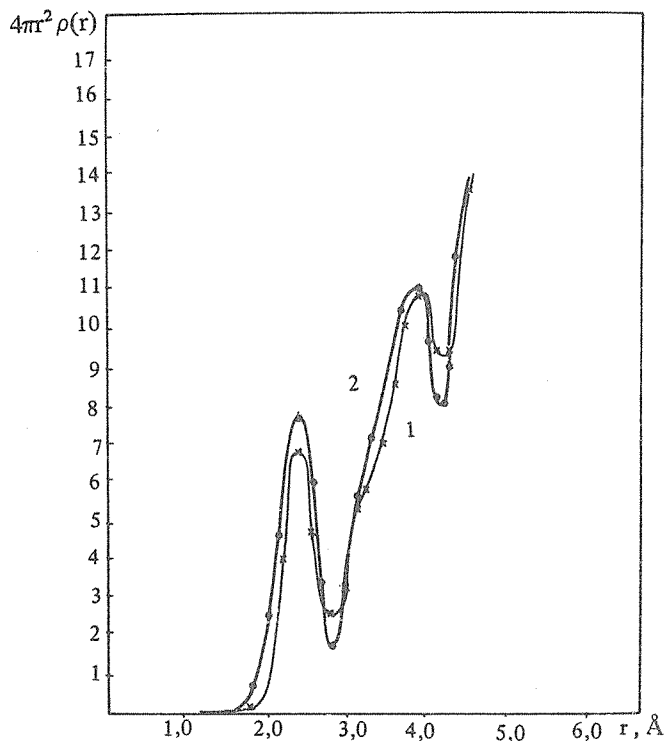


Рис. 1. Функция радиального распределения α -Si:H для исходного образца (x) и для обработанного при 450 °C в течение четырех часов (o).

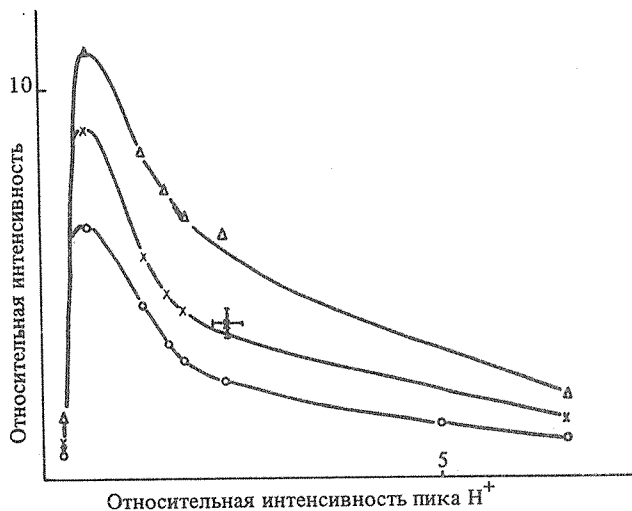


Рис. 2. Зависимость интенсивности пиков 29^+ (Δ), 30^+ (x) и 31^+ (o) от интенсивности пика H^+ . Для одной из точек указаны погрешности.

Термическая обработка при различных температурах и временах выдержки приводит к уменьшению количества ионов водорода, распыляемых при бомбардировке образцов ионами аргона, по сравнению с исходными образцами. При этом различные сочетания температуры и времени обработки могут привести к одинаковому уменьшению распыляемых ионов водорода. Представляется интересным выяснить динамику происходящего одновременно с этим изменения количества моногидридных связей в термически обработанных образцах. Оценка содержания в α -Si:H моногидридных связей может быть проведена по относительным амплитудам пиков, соответствующих массовым числам комплексов SiH. Поскольку кремний

имеет три изотопа с массовыми числами 28, 29 и 30, представляется возможным одновременно проводить оценку содержания комплексов SiH по трем пикам, соответствующим массовым числам 29, 30 и 31. Учитывая, что амплитуда пиков для изотопов кремния с массовыми числами 29 и 30 не может зависеть от термообработки, и пренебрегая вкладом комплексов SiH₂, приходим к выводу, что изменение амплитуды пиков 29,30 и 31 может быть связано только с изменением содержания моногидридных связей в a-Si:H.

На рис. 2 приведены значения амплитуд таких пиков в зависимости от амплитуды пика ионов водорода, распыляемых с поверхности термически обработанных образцов. Обработка при температуре 350 — 450 °С приводит к увеличению амплитуд пиков с массовыми числами 29, 30 и 31 по мере уменьшения количества ионов H⁺. На рис. 2 для наглядности экспериментальные точки, относящиеся к каждому массовому числу, соединены плавными кривыми. Кривые проходят через максимум и имеют резкий спад при температуре обработки, превышающей 450 °С. При этом концентрация водородных ионов становится близкой к нулю, что соответствует практически полному выходу водорода из пленок.

Наблюдаемые зависимости подтверждают предположение авторов работы [6] о наличии в микропорах пленки a-Si:H в исходном состоянии не связанного с кремнием водорода, а также свидетельствуют об изменении химического состояния водорода при термообработке.

Характер зависимости может быть объяснен на основе следующей модели. Не связанный с кремнием водород при термообработке диффундирует в твердое тело и в дальнейшем либо связывается с кремнием, либо покидает пленку, достигая поверхности. Оба процесса идут одновременно, но при температуре меньше 400 °С преобладает первый, причем его эффективность возрастает с повышением температуры. Это соответствует более пологому склону кривых (правее максимума). Однако при дальнейшем увеличении температуры (выше 450 °С в данном случае) происходит разрушение моногидридных связей и водород практически полностью покидает пленку (крутые участки кривых). При этом происходит заметное возрастание количества связей Si-Si, что отражается в увеличении первого координационного числа на ФРП.

Таким образом, нагрев a-Si:H до температуры 350—450 °С приводит к изменению параметров ближнего порядка расположения атомов, однако пленки при этом остаются аморфными. При термической обработке в этом интервале температур происходит перераспределение содержащегося в микропорах водорода в химически связанное состояние с образованием моногидридных связей. Дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению моногидридных связей и полной эффузии водорода из пленки. При этом в аморфных пленках еще не наблюдается появление кристаллических включений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А б р а м о в В.О. Вестник Московского университета, сер. 3, физика, астрономия, 24, № 4, 60 (1983).
2. Аморфные полупроводники, под ред. Бродски. М., Мир, 1982, с. 419.
3. Reimer J.A., Vaughan R.W., Knights J.C. Phys. Rev. Lett., 44, N 3, 193 (1980).
4. Tsai C.C., Fritzsche H. Solar Energy Materials, 1, N 1, 29 (1979).
5. Васин О.И., Гладышева Г.И., Дагман Э.Е. Кристаллография, 28, № 3, 446 (1983).
6. Lohneysen H.V., Schink N.Z., Beyer W. Phys. Rev. Lett., 52, N 3, 549 (1984).

Институт общей физики
АН СССР

Поступила в редакцию 4 декабря 1987 г.