

©1995 г.

## О ВСТРАИВАНИИ АЗОТА В СЕТКУ АМОРФНОГО ГИДРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

*Н. С. Жданович*

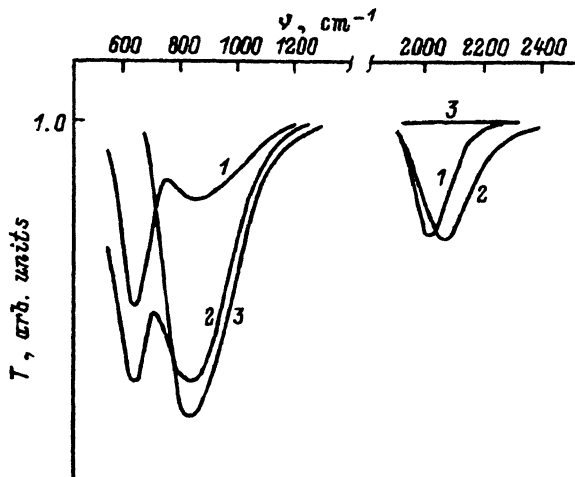
Физикотехнический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Получена 2 февраля 1995 г. Принята к печати 8 февраля 1995 г.)

С помощью измерения инфракрасных спектров пропускания исследовано встраивание атомов азота в пленки аморфного гидрированного кремния, выращенные при высокой температуре подложки распылением в высокочастотной плазме мозаичной мишени. Предлагается модель, объясняющая наблюдаемые особенности спектров, и анализируются факторы, влияющие на встраивание азота в кремниевую сетку.

Среди технологических примесей, всегда присутствующих в значимых концентрациях в кремнии как кристаллическом, так и аморфном, примесь азота не является наиболее изученной. Гигантское число работ посвящено кислороду и его влиянию на свойства материала. Большое внимание привлекает к себе углерод в кремнии. Влияние азота на свойства кремния изучено в меньшей степени и не всегда учитывается должным образом, хотя материалы с большим содержанием азота типа  $Si_xN_y$  изучаются весьма активно.

Недостаточное внимание к азоту, как важной технологической примеси, реализовалось, на взгляд автора настоящей работы, при выращивании легированных пленок аморфного гидрированного кремния при высокой температуре подложки ( $T_s$ ) распылением в высокочастотной плазме мозаичной (Si + легирующая примесь) мишени (технологические детали см., например, в [1]).

Измерение инфракрасных (ИК) спектров пропускания таких пленок показало, что во многих из них присутствует не наблюдающаяся в спектрах обычных пленок  $a$ -Si:H широкая полоса поглощения с максимумом около  $850 \text{ см}^{-1}$ , резко отличающаяся по полуширине от изгибных деформированных мод групп  $SiH_2$  и  $SiH_3$  в аморфном гидрированном кремнии ( $845$  и  $890 \text{ см}^{-1}$ ,  $862$  и  $907 \text{ см}^{-1}$ ). На рисунке показано пропускание ( $T$ ) пленок, легированных Ду вышеуказанным способом, в области  $600$ – $1200$  и  $1900$ – $2400 \text{ см}^{-1}$  и для сравнения приведен спектр



Пропускание легированных Dy пленок аморфного гидрированного кремния (1, 2) и нитрида кремния (3), нанесенных на подложки из *c*-Si. Измерения проводились при 300 К. Содержание Dy в пленках *a*-Si:H:Dy составляет ориентировочно 0.5 (1) и 0.05 (2) ат%. Масштаб для кривых 1 и 2 подобран так, чтобы скомпенсировать разницу в толщине пленок.

пленки аморфного нитрида кремния. Аналогия в пропускании в области 700–1200  $\text{см}^{-1}$  очевидна и напрашивается вывод, что в ряде экспериментов по выращиванию *a*-Si:H, легированного Dy, в силу каких-то причин имело место встраивание в растущую пленку большого количества атомов азота. Следует отметить, что такая полоса появлялась при легировании *a*-Si:H вышеуказанным способом и другими примесями, например Ag. Интенсивность этой полосы, как видно из рисунка, зависит от количества легирующей примеси и растет с ее концентрацией. Эти факты могут быть объяснены, если предположить, что в ряде экспериментов произошло встраивание в растущую пленку существенно большего, чем обычно, количества атомов азота, что и дало наблюдаемые в ИК спектре отличия от спектра обычного *a*-Si:H.

Рассмотрим подробнее, какие факторы способствовали встраиванию азота в кремниевую сетку. Это, в первую очередь, высокая  $T_s$ . Как правило, для появления указанной полосы  $T_s$  должна была достигать 650 К, хотя при очень медленном росте пленки (и большой длительности рабочего процесса) широкая полоса поглощения с максимумом около 850  $\text{см}^{-1}$  наблюдалась и при  $T_s \approx 590$  К. Эти наблюдения согласуются с данными работы [2], где при изменении  $T_s$  от 323 до 723 К состав пленок, выращенных методом стимулированного электронным пучком газофазного осаждения (ЕBCVD) из смеси  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ , меняется от  $\text{SiO}_x$  до  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Причем пленки нитрида кремния получались только при  $T_s \gtrsim 623$  К, т. е. при  $T_s \approx 623$  К и выше происходило преимущественное встраивание азота в растущую пленку, а при более низких  $T_s$  предпочтительнее было встраивание кислорода.

Если и в рассматриваемых в настоящей работе пленках высокая  $T_s$  провоцировала ускоренное встраивание азота в кремниевую сетку, то источником азота, как и кислорода, служила несомненно остаточная атмосфера в рабочей камере, и в случае ухудшения по каким-то причинам вакуумирования камеры в ряде технологических режимов могло иметь место встраивание существенно большего количества атомов азота, чем обычно. Такая возможность косвенно подтверждается тем, что в работе [2], например, при остаточном давлении газа в камере  $10^{-3}$  Тор при низкой  $T_s$  (323 К) из смеси газов  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ , не содержащих заметного количества  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ , получались пленки  $\text{SiO}_x$

вместо нитрида кремния. Таким образом, остаточная атмосфера действительно может явиться источником существенного изменения состава пленки, хотя чаще всего это проявляется в повышенном содержании кислорода в полученных пленках.

Зависимость наблюдаемого эффекта от количества вводимой примеси при отсутствии зависимости от рода примеси связана, на взгляд автора, с тем, что атомы с большим ковалентным радиусом, такие как атомы  $Du$  и  $Ag$ , создают напряжения сжатия в окружающей матрице, тем большие, чем больше концентрация примеси, и встраивание в сетку связей  $Si-N$ , удельный объем которых ниже, чем связей  $Si-Si$  и  $Si-O$ , уменьшает эти напряжения и понижает внутреннюю энергию системы. Аналогичным действием обладают связи  $Si-C$ , и в ряде случаев углерод, попадающий в систему, может играть ту же роль, что и азот в рассматриваемых здесь пленках. Такой эффект наблюдался, например, при имплантации кремниевых пластин ионами кислорода [3].

Встраивание связей  $Si-N$ , понижающих напряжения сжатия в пленках, естественно, препятствуют процессу микрокристаллизации, который легко идет в тех пленках, где происходит преимущественное встраивание атомов кислорода из остаточной атмосферы. Вследствие этого исследование рассматриваемых здесь пленок с помощью электронной микроскопии показало отсутствие заметной кристаллической фазы [4].

Если сравнить приведенные здесь спектры легированных  $Du$  пленок с приведенными в работе [5] спектрами пленок  $a-SiN_x:H$  ( $x$  менялось от 0.05 до 0.54), полученных  $dc$ -магнетронным распылением, то, рассматривая соотношение интенсивности полос поглощения 640 и 850  $cm^{-1}$ , положение и форму полосы поглощения в области 2000–2200  $cm^{-1}$ , можно сделать вывод, что содержание азота в пленке с максимальным содержанием  $Du$  велико и пленка близка к составу  $SiN_x$  с  $x \approx 0.2$ . Такие пленки уже вряд ли можно считать аморфным кремнием. Согласно [6], условная граница между  $a-Si:H$  и  $a-SiN_x:H$  должна быть проведена на уровне  $x \approx 0.15$ .

Таким образом, следует соблюдать осторожность при сравнении свойств нелегированных пленок  $a-Si:H$  и пленок, легированных  $Du$  вышеуказанным способом, ибо это могут оказаться разные материалы, свойства которых различаются скорее за счет встраивания заметного количества азота, чем собственно легирования диспрозием. Азот может здесь не только (или не столько) играть роль рекомбинационного центра в виде комплексов  $N-O$ , но и явиться одной из составляющих аморфной матрицы ( $a-SiN_x:H$ ), которая при некоторых значениях  $x$  существенно более однородна и стабильна, чем при других значениях [6], что может оказаться основной причиной наблюдаемого улучшения свойств пленок.

Не исключено также, что с компенсацией внутренних напряжений кремниевой сетки благодаря встраиванию примесных атомов, создающих напряжения противоположного знака, могут быть связаны и наблюдавшиеся в [7] особые точки на кривых зависимости от концентрации примеси (фосфора) содержания водорода в пленке и показателя преломления.

Автор выражает признательность М.М. Мездрогиней за предоставление пленок для измерения ИК спектров.

## Список литературы

- [1] А.Р. Регель, В.А. Васильев, М.М. Мездрогина, Ф.С. Насрединов, П.П. Серегин, У.С. Турсунов, В.Б. Тураев. Неорг. матер., **27**, 890 (1991).
- [2] В.-R. Zhang, Z. Yu, G.J. Collins, T. Hwang, W.H. Ritchie. J. Vac. Sci. Techn. A, **7**, 176 (1989).
- [3] В.И. Соколов, И.Л. Шульпина, С.А. Гончаров, Н.С. Жданович. Электрон. техн., сер. 6, Материалы, вып. 7 (261), 6 (1991).
- [4] А.Ф. Бардамид, В.И. Гопиенко, Ш. Дугужев, Н.С. Жданович, Г.С. Куликов, М.М. Мездрогина, С.В. Першеев. Тез. докл. Всес. сем. «Аморфные гидрированные полупроводники и их применение» (Л., 1991), с. 55.
- [5] T.Druessedau, St. Jaeger, H. Fiedler, H. Sobota, V. Riedle, R. Boettcher, A. Witzmann. J. Non-Cryst. Sol., **127**, 165 (1991).
- [6] А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, А.Ю. Сазонов. Неорг. матер., **29**, 932 (1993).
- [7] М.С. Аблова, С.А. Гончаров, Н.С. Жданович. Тез. докл. Всес. сем. «Аморфные гидрированные полупроводники и их применение» (Л., 1991), с. 47.

Редактор В.В. Чалдышев

## On nitrogen atoms incorporation into the network of an amorphous hydrogenated silicon

*N.S. Zhdanovich*

A.F. Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021, St.Petersburg, Russia

Nitrogen atoms incorporation into amorphous hydrogenated silicon films grown by a high frequency plasma sputtering of a mocaic target at a high temperature of substrate has been studied using infrared transmittance spectroscopy. A model is proposed to account for the spectrum features. Factors that influence the incorporation of nitrogen into silicon network have been analyzed.

---