

Особенности структуры пленок аморфного гидрированного кремния, осажденных методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле

© О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудрярова, М.М. Казанин

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 25 октября 1996 г. Принята к печати 31 октября 1996 г.)

Приводятся данные о содержании водорода и различных формах его связи с кремнием в пленках $a\text{-Si:H}$, осажденных методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле (MASD), в зависимости от условий осаждения: температуры, давления смеси 25% $\text{SiH}_4 + 75\% \text{Ar}$, скорости прокачки, введения в разрядную камеру сетки. Установлены корреляции между величиной фотопроводимости и особенностями структуры пленок.

1. Введение

В предыдущей работе [1] было впервые показано, что методом разложения силана на постоянном токе в магнитном поле (MASD) удается получить аморфный гидрированный кремний ($a\text{-Si:H}$) приборного качества при высоких температурах осаждения пленок ($T_s = 300\text{--}400^\circ\text{C}$). Конструкция установки для получения пленок была подробно описана в [1]. В настоящей работе приводятся результаты детального исследования структуры пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных указанным методом, в зависимости от T_s при направленных изменениях других условий осаждения: давления газовой смеси 25% $\text{SiH}_4 + 75\% \text{Ar}$, скорости ее прокачки, при введении в разрядную камеру сетки. Приводятся также данные о фотопроводимости пленок в зависимости от их структуры.

2. Эксперимент: методы, результаты и обсуждение

Методом протонов отдачи (ERD) определяли концентрационное распределение водорода по толщине пленки. Этот метод дает информацию об общем содержании как связанного с Si, так и не связанного в нем водорода. Для определения содержания связанного водорода анализировали полосу инфракрасного (ИК) поглощения при 630 см^{-1} .

Микроструктурный параметр находили следующим образом:

$$R = \frac{I_{2090}}{I_{2000} + I_{2090}},$$

где I_{2000} и I_{2090} — интенсивности полос поглощения при 2000 и 2090 см^{-1} . Как известно, этим частотам отвечают моногидридные (Si-H) и дигидридные (Si-H_2) комплексы соответственно. Для идентификации формы дигидридных комплексов SiH_2 или $(\text{SiH}_2)_n$ анализировались ИК спектры в окрестностях 875 см^{-1} , поскольку полоса поглощения при этой частоте отвечает форме

SiH_2 , а дублет (840, 890 см^{-1}) — форме $(\text{SiH}_2)_n$, т.е. цепочечной структуре дигидридов. Фотопроводимость пленок (σ_{ph}) измеряли при комнатной температуре, $h\nu = 2 \text{ эВ}$ и скорости генерации $G = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, причем σ_{ph} определяли их функцию положения уровня Ферми (E_F) в щели подвижности. Величину зазора $E_c - E_F$ (E_c — край зоны проводимости), как обычно, находили из соотношения $E_c - E_F = kT \ln \sigma_0 / \sigma_d$, где $T = 300 \text{ К}$, σ_d — темновая проводимость при этой температуре, $\sigma_0 = 150 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для ряда пленок проводились исследования коэффициента поглощения вблизи края фундаментального поглощения методом постоянного фототока (СРМ). Определялись плотность дефектов и параметр Урбаха.

На рис. 1 показано распределение концентрации водорода по толщине, типичное для исследованных пленок: видно, что распределение водорода достаточно равномерное. Отметим, что величины C_H , определенные методами ERD и ИК спектроскопии, совпадают с точностью 2–3 ат%.

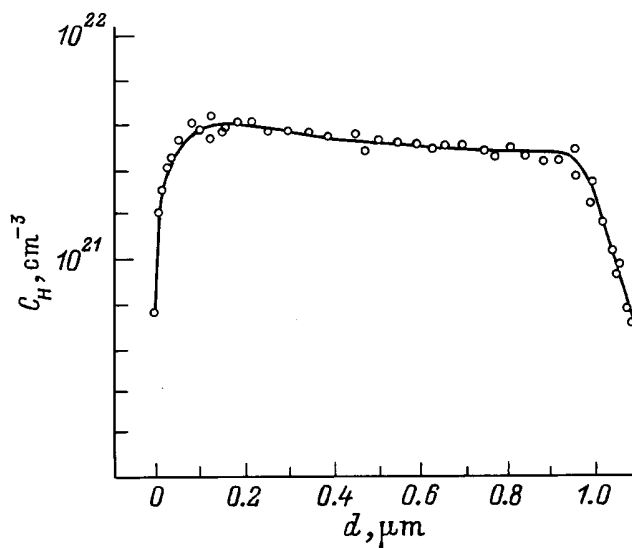


Рис. 1. Распределение водорода по толщине пленки d .

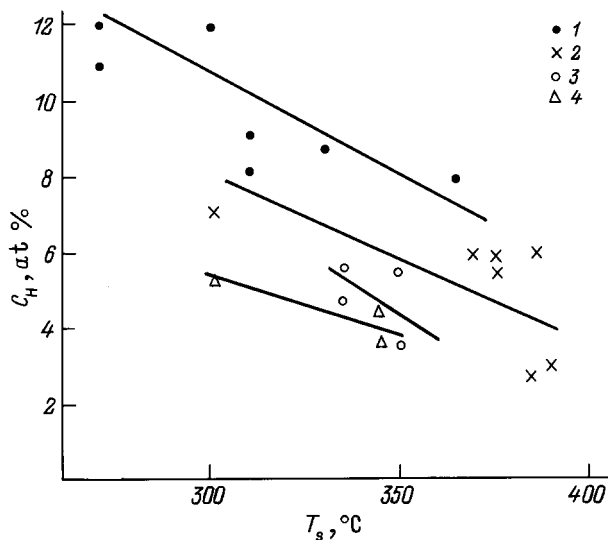


Рис. 2. Зависимость содержания водорода от температуры осаждения пленки: 1 — $P = (7-8) \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.; 2 — $P = (2.5-3.5) \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.; 3 — $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 3$ s.c.c.m.; 4 — при введении сетки в камеру $P = 7 \cdot 10^{-3}$ Тор, $r = 1$ s.c.c.m.

На рис. 2 приведены данные о содержании водорода в пленках в зависимости от температуры их осаждения. Во всех экспериментах величина анодного напряжения была 500 В, величина приложенного магнитного поля составляла 500 Гс. Давление газовой смеси изменяли в пределах $P = (2.5-7.5) \cdot 10^{-3}$ Тор, а скорость ее прокачки $r = 1-3$ стандартных кубических сантиметра в минуту (s.c.c.m.). Ряд экспериментов проводился при условии введения в разрядную камеру сетки, находящейся под потенциалом держателя подложки. Сетка располагалась на расстоянии 15 мм от держателя, расстояние мишень-сетка составляло 35 мм [1]. Данные, представленные на рис. 2, показывают, что при $T_s = \text{const}$ величины C_H могут варьироваться в значительных пределах.

Минимальное содержание водорода в пленках $a\text{-Si:H}$, осажденных методом MASD при $T_s = 300-400^\circ\text{C}$, находится на том же уровне, что и в пленках, осажденных методом тлеющего разряда в стандартных реакторах ($f = 13.56$ МГц) при использовании не разбавленного силана [2-4], а также методом каталитического разложения силана на горячей вольфрамовой нити [5]. В то же время пленки $a\text{-Si:H}$, осажденные методом тлеющего разряда в высокочастотном реакторе ($f = 70$ МГц), при тех же T_s содержат примерно вдвое больше водорода [6]. Такая же картина наблюдается, когда при осаждении пленок методом тлеющего разряда используются разбавленные силан-аргоновые или силан-гелиевые смеси [3,4]. Повышенное содержание водорода отмечается и в пленках $a\text{-Si:H}$, осажденных методом удаленной силан-водородной плазмы [7]. В отличие от вышесказанного использование сильно разбавленной силан-аргоновой смеси не приводит к увеличению C_H в

пленках, осажденных методом MASD. Это, несомненно, следует рассматривать как преимущество данного метода как с экологической, так и с экономической точек зрения. Действительно, минимизация C_H , существенная с точки зрения повышения стабильности $a\text{-Si:H}$ под влиянием внешних воздействий, достигается при сравнительно малом расходе дорогостоящего, токсичного и взрывчатого силана.

На рис. 3 показано, как условия осаждения пленок влияют на микроструктурный параметр R . При максимальном давлении газовой смеси $R = 0.7$ во всем интервале изменения температуры осаждения, т. е. доля комплексов SiH_2 велика (кривая 1). В ИК спектрах наблюдаются дублеты ($840, 890 \text{ см}^{-1}$), т. е. для структуры характерны цепочки $(\text{SiH}_2)_n$.

При минимальном давлении газовой смеси величина R увеличивается с увеличением T_s , достигая единицы (кривая 2). Для этих пленок нельзя говорить о наличии цепочечной структуры $(\text{SiH}_2)_n$: в ИК спектрах наблюдается полоса поглощения при 2100 см^{-1} при отсутствии полос поглощения в области $800-900 \text{ см}^{-1}$. Это может быть вызвано рядом причин: присутствием примесей (кислорода, азота и углерода), которые, обладая большей электроотрицательностью, чем кремний, могут вызвать сдвиг полосы поглощения 2000 см^{-1} в область больших волновых чисел, либо наличием связей водорода с кремнием, которые покрывают поверхность пор или зерен. Увеличение скорости прокачки газовой смеси и введение в разрядную камеру сетки обеспечивают дальнейшее варьирование микроструктурного параметра (кривые 3 и 4). При этом дигидридные комплексы, если они существуют в пленке, находятся в форме SiH_2 .

Таким образом, при $T_s = \text{const}$ величина R может направленно изменяться в широких пределах. При высоких температурах осаждения пленок $a\text{-Si:H}$ другими

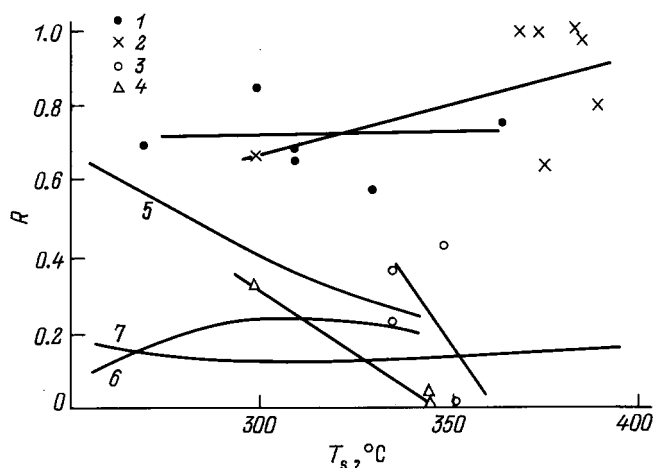


Рис. 3. Микроструктурный параметр в зависимости от температуры осаждения пленки: 1-4 — то же, что и на рис. 2; 5, 6 — данные работы [3]; использование не разбавленного SiH_4 и смеси 40% $\text{SiH}_4 + 60\%$ He соответственно; 7 — данные работы [6].

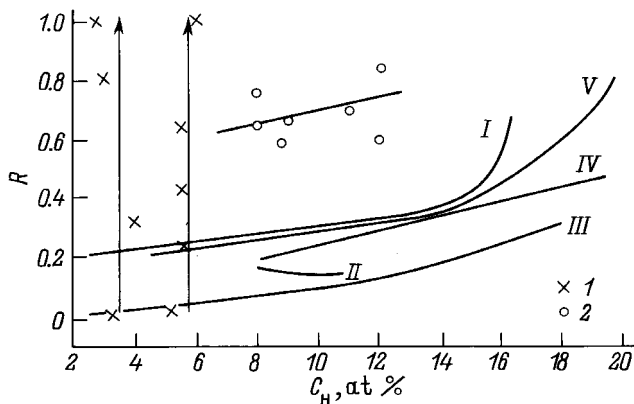


Рис. 4. Зависимость микроструктурного параметра от содержания водорода в пленке. Точками обозначены наши данные для пленок, содержащих комплексы SiH и SiH + SiH₂ (1), цепочки (SiH₂)_n (2); стрелками — их вариации при C_H = const. Кривые из работ: I — [3], II — [6], III — [5], IV — [8], V — [9].

методами такая картина не наблюдается. В качестве примеров на рис. 3 приводятся данные из работ [3] и [6]: при T_s = 300–400°C величины R приближаются к нулю.

На рис. 4 представлена зависимость микроструктурного параметра R от содержания водорода в пленках a-Si:H по данным настоящей работы и ряда других работ. Видно, что, по данным [3,6–9], возрастание R происходит одновременно с возрастанием содержания водорода. Наиболее высокие величины R (до 0.8) наблюдаются для пленок a-Si:H, осажденных методом тлеющего разряда при T_s = 260°C и использовании силан-гелиевых смесей [3] и методом магнетронного распыления при T_s = 260°C и вариациях парциального давления водорода в его смеси с аргонном [9]. Следует отметить, что скорости осаждения пленок в [3,9] достигали 1.5 нм/с. В противоположность вышесказанному, методом MASD можно получить пленки a-Si:H с низким содержанием водорода, имеющие высокие R и содержащие дигидридные комплексы как в форме SiH₂, так и в форме (SiH₂)_n (рис. 4). Кроме того, эти пленки осаждаются со скоростями не выше 0.2 нм/с. Таким образом, можно говорить о своеобразии процесса осаждения и структуры рассматриваемых пленок a-Si:H.

Представлялось интересным исследовать, как особенности структуры пленок, полученных методом MASD, влияют на их электронные свойства и в первую очередь на фотопроводимость. На рис. 5 представлены данные о величине произведения ημτ, определенной из σ_{ph}, как функции E_c–E_F (η — квантовый выход, μ — подвижность, τ — время жизни электронов). Различными символами показаны данные для пленок, содержащих цепочки (SiH₂)_n, комплексы SiH + SiH₂, а также только комплексы SiH. На рис. 5 также представлены результаты исследований a-Si:H, полученного в ряде Европейских центров: Филиппс Университете (ФРГ). Политехнической школе (Франция), BARI (Италия), PATRAS (Греция) [10]. Пленки были осаждены методом тлеющего

разряда, но при различных условиях (конструкции реактора, температуре, составе газовой смеси и др.). Согласно [10], кривая на рис. 5 показывает границу области, отвечающей a-Si:H приборного качества. Рассмотрим, как ей соответствуют данные для пленок, осажденных методом MASD при T_s = 300–400°C. Пленки a-Si:H, имеющего E_c–E_F = 0.7–0.78 эВ, независимо от их структуры (SiH или (SiH₂)_n "попадают" в эту область, за исключением тех пленок, у которых R = 1 (рис. 5): сильное снижение ημτ для них, по-видимому, является следствием повышенного содержания примесей (азота, кислорода). Подчеркнем, что такой a-Si:H по величине E_c–E_F близок к "собственному" [11]. Несколько выпадают из рассматриваемой области некоторые пленки "псевдолегированного" a-Si:H, имеющего E_c–E_F < 0.7 эВ.

На рис. 6 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения, измеренного методом постоянного фототока (СРМ), для пленок собственного и псевдолегированного a-Si:H, осажденных методом MASD. По этим данным определялись: величина плотности дефектов N_D, методом, предложенным в [12], а также величина параметра Урбаха, ε_u. Для собственного и псевдолегированного a-Si:H N_D = 8 · 10¹⁵ см⁻³ и 5 · 10¹⁶ см⁻³, а ε_u = 50 и 60 мэВ. Следует отметить, что N_D и ε_u для собственного a-Si:H соответствуют аналогичным величинам, известным для пленок, осажденных методом тлеющего разряда. Что касается псевдолегированного a-Si:H, то при E_c–E_F = const эта параметры для пленок, осажденных методом MASD, оказываются завышенными, чем и объясняется некоторое снижение величины ημτ (рис. 5). Существенно, что рассматриваемые пленки имеют высокие R = 0.7–0.8 и дигидридные

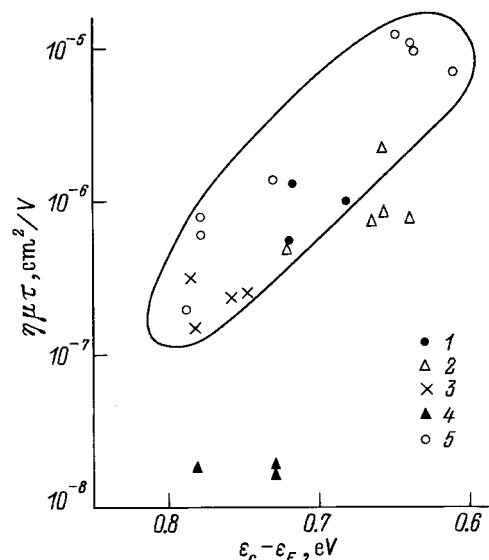


Рис. 5. Зависимость произведения ημτ от положения уровня Ферми в щели подвижности. Данные настоящей работы для пленок, содержащих: 1 — SiH (R = 0); 2 — SiH + SiH₂ (R = 0.3–0.8); 3 — (SiH₂)_n (R = 0.6–0.8); 4 — для пленок, имеющих R = 1; 5 — данные Европейских научных центров.

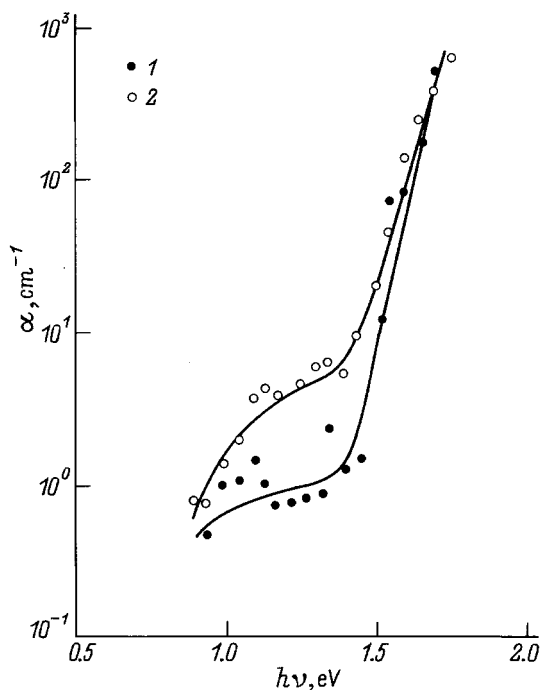


Рис. 6. Спектральные зависимости коэффициента поглощения для пленок, осажденных методом MASD: 1 — собственный $a\text{-Si:H}$, 2 — псевдодопированный $a\text{-Si:H}$.

комплексы в них находится в форме SiH_2 . Отметим также, что в [8] установлены корреляции между величинами микроструктурного параметра R и параметра Урбаха ϵ_u для пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных методом тлеющего разряда, и что данные для пленок, осажденных методом MASD, соответствуют результатам [8].

3. Заключение

Метод разложения силана на постоянном токе в магнитном поле (MASD) обладает рядом привлекательных черт с точки зрения как техники, так и физики аморфного гидрированного кремния, так как он позволяет:

— получить пленки $a\text{-Si:H}$ при $T_s = 300\text{--}400^\circ\text{C}$ с низким содержанием водорода, используя сильно разбавленную силан-аргоновую смесь;

— варьировать содержание водорода в пленках при $T_s = \text{const}$, направлено изменяя другие условия осаждения;

— варьировать величину микроструктурного параметра R в широких пределах при низких содержаниях водорода, что не удастся при использовании других методов;

— при $T_s = \text{const}$ ($T_s = 300\text{--}400^\circ\text{C}$) получать пленки, содержащие дигидридные комплексы в форме SiH_2 или $(\text{SiH}_2)_n$.

Исходя из вышесказанного эти пленки рассматривались нами как новые объекты для исследования взаимосвязи структуры и электронных свойств $a\text{-Si:H}$ и

была установлена корреляция между величиной $\eta\mu\tau$ и различными формами связи водорода в пленке. Показано, что пленки собственного $a\text{-Si:H}$ могут содержать как только комплексы SiH , так и только комплексы $(\text{SiH}_2)_n$.

Работа была поддержана грантом INTAS N 931916.

Авторы благодарят координатора программы В. Фуса за предоставление данных о параметрах пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в ряде Европейских центров, а также сотрудников группы А.И. Косарева (IP2) за плодотворное сотрудничество.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **30**, 1879 (1996).
- [2] G. Ganguly, A. Matsuda. Phys. Rev. B, **47**, 3661 (1993).
- [3] P. Morin, Roca i Cabarrocas. MRS Proc., **336**, 281 (1994).
- [4] О.А. Голикова, М.М. Казанин, О.И. Коньков, В.Х. Кудоярова, Е.И. Теруков. ФТП, **30**, 405 (1996).
- [5] A.H. Mahan, J. Carapella, B.P. Nelson, R.S. Crandall. J. Appl. Phys., **69**, 6728 (1991).
- [6] U. Kroll, J. Meier, M. Goetz, A. Howling, J.-L. Dorier, J. Dutla, A. Shah, Ch. Hillenstein. J. Non-Cryst. Sol., **164–166**, 59 (1993).
- [7] N.M. Johnson, P.V. Santos, C.E. Nebel, W.B. Jackson, R.A. Street, K.S. Stevens, J. Walker. J. Non-Cryst. Sol., **137/138**, 235 (1991).
- [8] D. Caputo, G. de Cesare, F. Irrera, F. Palma, M.C. Rossi, G. Conte, G. Nobile, G. Fameli. J. Non-Cryst. Sol., **170**, 278 (1994).
- [9] N. Beldi. J. Non-Cryst. Sol., **164–166**, 309 (1993).
- [10] W. Fuhs (private communication).
- [11] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **29**, 1128 (1995).
- [12] K. Pierz, W. Fuhs, H. Mell. Phil. Mag., B, **63**, 123 (1991).

Редактор В.В. Чалдышев

Characteristics of structure of amorphous hydrogenated silicon films deposited by magnetron assisted silane decomposition

O.A. Golikova, A.N. Kuznetsov, V.Kh. Kudoyarova, M.M. Kazanin

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

Abstract Hydrogen content and hydrogen-silicon forms have been investigated in the $a\text{-Si:H}$ films deposited by the magnetron assisted silane decomposition (MASD) as functions of temperature, gas (25% SiH_4 + 75% Ar) pressure, gas flow rate, and as results of grid introduction. Correlations between photoconductivity and structural peculiarities of the films were established.