

# Наноструктурированные пленки $a\text{-Si:H}$ , полученные методом разложения силана в магнетронной камере

© О.А. Голикова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов, Е.В. Богданова

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

(Получена 29 февраля 2000 г. Принята к печати 1 марта 2000 г.)

## 1. Введение

В наших предыдущих работах [1,2] было показано, что метод разложения силана в магнетронной камере (magnetron assisted  $\text{SiH}_4$  decomposition: MASD) открывает широкие возможности контроля структуры и свойств получаемых пленок  $a\text{-Si:H}$ . Так, при постоянном содержании водорода ( $C_H$ ) величина микроструктурного параметра ( $R$ ) может варьироваться от нуля до единицы, т. е. в предельных случаях пленки содержат либо только моногидридные комплексы ( $\text{SiH}$ ), либо только дигидридные комплексы ( $\text{SiH}_2$ ). Существенно, что такие вариации  $R$  достигаются при высоких температурах осаждения, обеспечивающих низкие  $C_H$  (до 3 ат%). Это считается отличительной особенностью метода MASD [2].

В [1,2] основное внимание уделялось пленкам, имеющим  $R \cong 0$ : их электронные параметры соответствовали параметрам  $a\text{-Si:H}$  приборного качества. Однако пленки, имеющие высокие  $R = 0.65\text{--}1.0$  представляют самостоятельный интерес.

Действительно, в работе [3] было установлено, что в отличие от пленок, имеющих  $R \cong 0$  [4], пленки, имеющие  $R = 0.65\text{--}0.75$ , начинают кристаллизоваться при достаточно "мягких" воздействиях имплантации  $\text{Si}^+$  (энергия ионов 70 кэВ, доза  $D = 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ,  $T = 300 \text{ К}$ , последующий отжиг в вакууме  $(3\text{--}4) \cdot 10^{-6} \text{ Торр}$  при  $200^\circ\text{C}$  в течение 1 ч). Это означает, что исходные пленки с  $R = 0.65\text{--}0.75$  фактически являются наноструктурированными, хотя объемная кристаллическая фракция ( $X_c$ ) в них столь мала, что ее невозможно обнаружить известными методами [3,5]. По терминологии авторов [5], такие пленки находятся "на границе кристалличности" (on the edge of crystallinity). Именно эти кристаллы весьма малых размеров, образующиеся в пленке в процессе ее осаждения, и служат центрами кристаллизации при последующих внешних воздействиях. Действительно, после имплантации  $\text{Si}^+$  величина микроструктурного параметра становится равной единице: это наблюдается при увеличении  $X_c$ , когда  $\text{SiH}_2$ -комплексы в основном располагаются на границах нанокристаллов [6].

В то же время, судя по величине  $R = 1$ , MASD позволяет получать пленки с подобной структурой, сформированной и непосредственно в процессе их осаждения, т. е. без каких-либо внешних воздействий.

Задача настоящей работы — определение особенностей электропереноса в различных наноструктурированных пленках  $a\text{-Si:H}$ , полученных при использовании метода MASD.

## 2. Эксперимент и обсуждение результатов

MASD представляет собой комбинацию двух процессов: разложение силана в плазме  $dc$ -разряда (используется газовая смесь 25% $\text{SiH}_4$ –75% $\text{Ar}$ ) и магнетронного катодного распыления (sputtering) кристаллической  $\text{Si}$ -мишени.

Пленки получали при следующих технологических параметрах: анодном напряжении  $V_A = 500 \text{ В}$ , магнитном поле  $H = 500 \text{ Гс}$ , давлении газовой смеси  $P \cong 3 \text{ мТорр}$  и скорости ее прокачки  $r = 1 \text{ с.с.с.м}$ . Варьируемым технологическим параметром была температура осаждения:  $T_s = 300\text{--}390^\circ\text{C}$ . Скорость осаждения пленок составляла  $r = 0.8\text{--}1.2 \text{ \AA} \cdot \text{с}^{-1}$ , толщина пленок —  $d = 0.8\text{--}1.0 \text{ мкм}$ .

Рассмотрим особенности метода MASD с точки зрения возможностей получения наноструктурированных пленок  $a\text{-Si:H}$  (с включениями нанокристаллов  $\text{Si}$  в аморфной матрице).

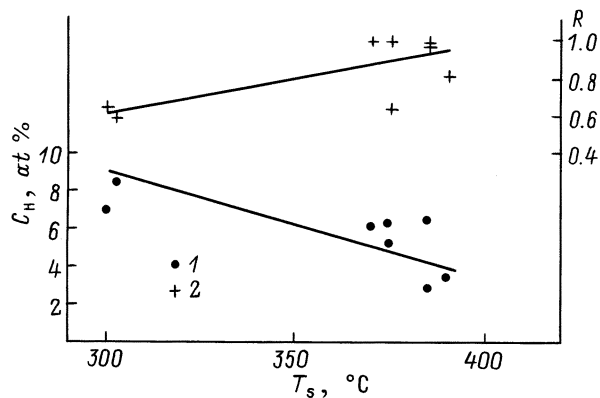
Во-первых, как это отмечалось в работе [7], исследования состава силан-аргоновой плазмы показали, что среди частиц различных  $\text{Si-H}$ -радикалов были обнаружены частицы нанокристаллов  $\text{Si}$  (с размерами до 2 нм), которые могут принимать участие в формировании структуры пленки.

Во-вторых, растущая пленка находится и под воздействием пучка частиц распыляемой мишени ( $\text{Si}$  атомов и ионов).

При достаточно высокой температуре осаждения подвижность всех этих частиц на поверхности растущей пленки возрастает. Отметим, что передача пленке энергии атомов и ионов  $\text{Ar}$ , отраженных от  $\text{Si}$ -мишени, фактически означает увеличение эффективной температуры осаждения. При этом тоже создаются условия образования нанокристаллов  $\text{Si}$  в аморфной матрице пленки.

Высокие температуры осаждения, с другой стороны, приводят к низкому содержанию водорода в пленках, что, по-видимому, является благоприятным фактором для роста нанокристаллов  $\text{Si}$ . Действительно, по мнению авторов [6], высокое содержание водорода ( $\sim 20 \text{ ат\%}$ ) приводит к образованию своеобразной "оболочки" вокруг растущих нанокристаллов, препятствуя увеличению их размеров.

Для определения зависимостей  $C_H$  и  $R$  от  $T_s$  при  $P \cong 3 \text{ мТорр}$  (рис. 1) использовались данные, приведенные в [2]. Видно, что  $R \cong 1$  достигается для пленок, осажденных при  $T_s = 370\text{--}390^\circ\text{C}$ . Согласно данным



**Рис. 1.** Зависимости содержания водорода ( $C_H$ ) и микроструктурного параметра ( $R$ ) от температуры осаждения пленок ( $T_s$ ). Давление газа 3 мТорр, скорость прокачки 1 с.с.с.м.

рамановской спектроскопии, объемная кристаллическая фракция ( $X_c$ ) в них не превышает 20%, а размеры нанокристаллов ( $d_{\text{Raman}}$ ) не превышают 5 нм. Поэтому эти двухфазные пленки по структуре представляют собой аморфную матрицу с распределенными в ней включениями нанокристаллов Si.

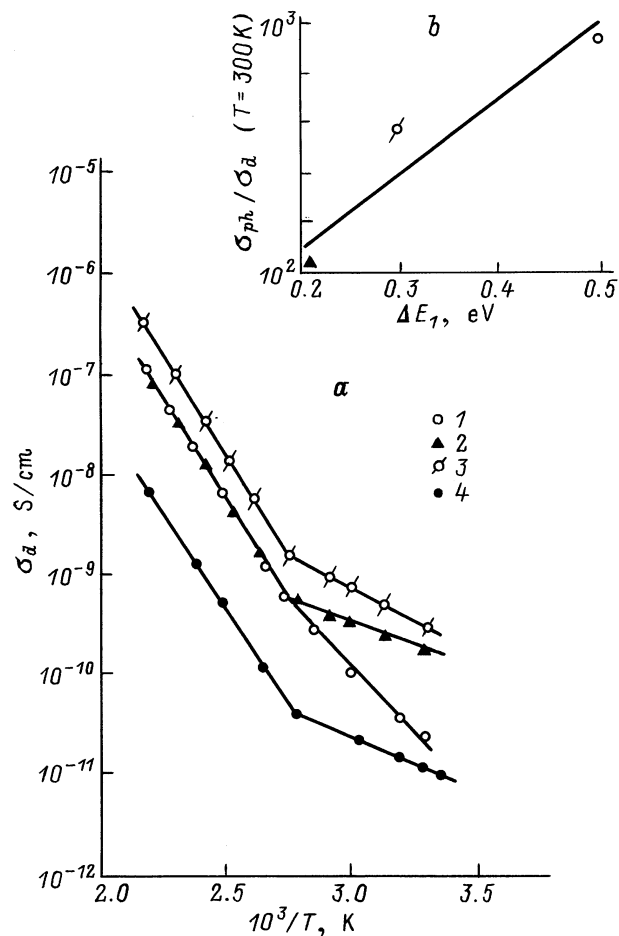
Действительно, как видно из рассмотрения температурных зависимостей темновой проводимости этих наноструктурированных пленок, наблюдаются две энергии активации  $\sigma_d$  ( $\Delta E_1$  и  $\Delta E_2$  — вблизи комнатной температуры и при повышенных температурах соответственно) (рис. 2, а). На этом рисунке представлены данные для пленок, имеющих близкие величины  $\Delta E_2$  (0.76–0.80 эВ). Тогда, если при повышенных температурах электроперенос определяется основной, высокоомной аморфной фазой, то при пониженных температурах становится заметным вклад в электроперенос второй, значительно более низкоомной фазы. При этом, так как  $\Delta E_2 \cong \text{const}$ , по величинам  $\Delta E_1$  можно непосредственно судить о влиянии второй фазы.

В работе [6], где пленки получали методом PECVD при сильном разбавлении  $\text{SiH}_4$  водородом, было показано, что величина фоточувствительности при комнатной температуре ( $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ ) падала по мере роста вклада в электроперенос кристаллической фазы. Приведенные на рис. 2, б данные согласуются с данными [6] (пленки 1–3). Что касается величины фотопроводимости пленок (1–3), то при комнатной температуре они порядка  $10^{-8}$  Си/см (измерения проводились при энергии падающего света  $\varepsilon = 2$  эВ и скорости генерации фотоносителей  $G \cong 10^{19}$  см $^{-3}$ ·с $^{-1}$ ). В интервале температур 200–300 К  $\sigma_{\text{ph}}$  возрастала с  $\Delta E$  порядка сотых эВ.

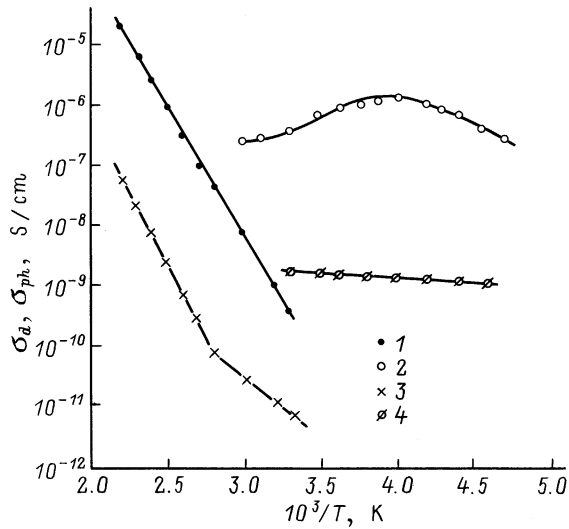
Отметим, что сравнение величин  $\sigma_d$  и  $\sigma_{\text{ph}}$ , как и их энергии активации для PECVD-пленок [6] и рассмотренных выше MASD-пленок, не было бы корректным, поскольку содержание водорода в них отличается ( $C_H \cong 20$  ат% и 5–6 ат% соответственно), что не может не сказаться как на сопротивлении границ между аморфной и кристаллической фазами, так и величинах  $\sigma_{\text{ph}}$ .

На рис. 2, а представлена также температурная зависимость темновой проводимости одной из пленок после ионной имплантации кэВ-ионами  $\text{Si}^+$  [3]. До имплантации она имела  $C_H = 7$  ат% и  $R = 0.75$ . После имплантации данная пленка содержала 5.6 ат% водорода и имела  $R = 1$ , т.е. в указанных отношениях она не отличалась от пленок (1–3) (рис. 2, а). На кривой  $\lg \sigma_d(1/T)$  для нее так же наблюдаются два наклона:  $\Delta E_1 = 0.3$  эВ,  $\Delta E_2 = 0.75$  эВ. Однако, во-первых, величина  $\sigma_d$  этой пленки занижена, а, во-вторых, фотопроводимость для нее наблюдать не удается. Мы относим эти особенности за счет влияния не полностью отожженных радиационных дефектов.

Рассмотрим теперь особенности электропереноса в наноструктурированных пленках с  $R < 1$ , находящихся на границе кристалличности. На рис. 3 представлены температурные зависимости темновой проводимости и фотопроводимости одной из таких пленок в сравнении с теми же зависимостями, определенными для пленки,



**Рис. 2.** а — температурные зависимости темновой проводимости наноструктурированных пленок, имеющих  $R = 1$ , полученных в процессе осаждения (1–3) и после имплантации  $\text{Si}^+$  (4); б — отношение величины фотопроводимости к величине темновой проводимости ( $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_d$ ) при  $T = 300$  К в зависимости от  $\Delta E_1$  — энергии активации  $\sigma_d$  при пониженных температурах.



**Рис. 3.** Температурные зависимости темновой проводимости (1, 3) и фотопроводимости (2, 4) пленок, имеющих  $R = 0.65$  и  $R = 1$  соответственно.

имеющей после осаждения  $R = 1$ . В данном случае выбраны пленки, имеющие при высоких температурах близкие энергии активации темновой проводимости, равные  $\Delta E \cong 0.90$  эВ. Видно, что если для пленки с  $R = 0.65$   $\Delta E = 0.90$  эВ наблюдается также и при пониженных температурах, то для пленки с  $R = 1$ , как и для других подобных по структуре пленок (рис. 2, а), при пониженных температурах наблюдается вторая, более низкая энергия активации (0.42 эВ). Таким образом, если вклад в электроперенос второй, кристаллической фазы для пленки с  $R = 0.65$  не заметен, то для пленки с  $R = 1$  он, напротив, весьма существен (рис. 3). Фотопроводимость этой пленки при комнатной температуре еще ниже, чем других, описанных выше пленок с подобной структурой ( $\sigma_{ph} \cong 10^{-9}$  Си/см), по-видимому, вследствие более низкого содержания водорода (3 ат%).

По характеру температурных зависимостей фотопроводимости пленки с  $R = 0.65$  и  $R = 1$  тоже отличаются: для первой из них видна область температурного гашения фотопроводимости (ТГФ), для второй, как и для других пленок с  $R = 1$ ,  $\sigma_{ph}$  постоянно и слабо возрастает при повышении температуры (рис. 3).

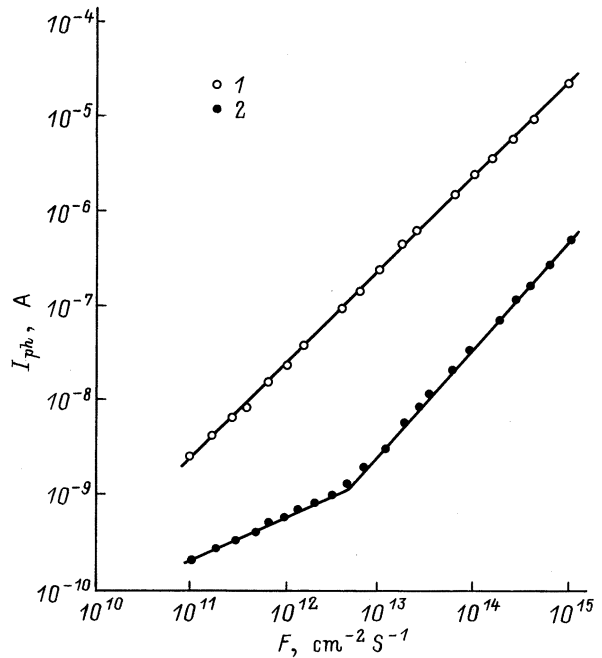
ТГФ, наблюдаемое для ряда полупроводниковых материалов, часто объясняют в рамках известной модели Роуза [8], предполагающей существование двух уровней рекомбинации фотоэлектронов с резко различными величинами сечений захвата ( $S_{n1} \gg S_{n2}$ ), причем уровень 1 находится вблизи середины щели подвижности, а уровень 2 — вблизи края валентной зоны. Тогда при достаточно больших величинах потока падающего света ( $F$ ) наблюдается суперлинейность люксамперных характеристик (ЛАХ),  $I_{ph} \sim F^n$ , где  $n > 1$ . В случае  $\alpha$ -Si:H, находящегося "на границе кристаллическости", ЛАХ такого типа при  $F = 10^{13} - 10^{15}$  см<sup>2</sup>/с действительно наблюдается, в отличие от линейных ЛАХ  $\alpha$ -Si:H с повышенной фоточувствительностью [9,10] (рис. 4).

Говоря о двух различных уровнях рекомбинации фотоэлектронов, следует, по-видимому, иметь в виду рекомбинацию через уровни оборванных Si-Si-связей, находящихся в аморфной матрице и на границах нанокристаллов. Однако этот вопрос, как и вопрос о причинах различий ЛАХ при  $F < 10^{13}$  см<sup>2</sup>/с (рис. 4), требует дополнительного изучения.

Рассмотрим теперь кинетику фотопроводимости наноструктурированных пленок  $\alpha$ -Si:H, имеющих  $R = 0.65$ , под действием света (мощность потока  $W = 100$  мВт/см<sup>2</sup>, длина волны  $\lambda < 0.9$  мкм, время освещения 5 ч.  $T = 300$  К) в сравнении с кинетикой фотопроводимости пленок "стандартного"  $\alpha$ -Si:H, имеющих величины  $R$ , близкие к нулю. Если  $\sigma_{ph} \sim t^{-\gamma}$ , то параметр  $\gamma$  характеризует скорость деградации фотопроводимости.

В работе [11] для стандартного  $\alpha$ -Si:H было показано, что величина  $\gamma$  возрастает по мере сдвига уровня Ферми от середины щели подвижности в сторону зоны проводимости. Так, для двух пленок, осажденных при  $T_s = 300^\circ\text{C}$ , имеющих  $C_H = 8-9$  ат% и  $R = 0$ , величины энергии активации темновой проводимости равны 0.84 и 0.75 эВ, а величины  $\gamma$  равны 0.20 и 0.46 соответственно. В то же время для "собственного"  $\alpha$ -Si:H, когда  $\Delta E \cong 0.85$  эВ, но величины  $C_H$  различны,  $\gamma$  уменьшается при уменьшении  $C_H$  (до 0.1, когда  $T_s \cong 300^\circ\text{C}$  и  $C_H = 4$  ат%).

В отличие от вышесказанного величины  $\gamma$ , определенные для наноструктурированных пленок  $\alpha$ -Si:H с  $R = 0.65$ , оказываются "нечувствительными" к изменениям как  $C_H$ , так и  $\Delta E$ : в любом случае  $\gamma \cong 0$ , т.е. эффект Стаблера-Вронского фактически отсутствует. Если, как это принято в настоящее время, образование мета-



**Рис. 4.** Люксамперные характеристики наноструктурированных пленок  $\alpha$ -Si:H ( $\lambda = 630$  нм,  $T = 300$  К) по данным [9] (1) и по данным настоящей работы (2).

Параметры пленок ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ,  $\Delta E = 0.9\text{ эВ}$ )

Материал пленки	$a\text{-Si:H}$ приборного качества	Наноструктурированный $a\text{-Si:H}$ (настоящая работа)	Наноструктурированный $a\text{-Si:H}$ [7,9,10]
$\sigma_d$ , Си/см ( $T = 300\text{ К}$ )	$10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$10^{-9}$
$\sigma_{ph}$ , Си/см ( $T = 300\text{ К}$ , $\lambda = 630\text{ нм}$ , $G = 10^{19}\text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ )	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-5}$
$\sigma_{ph}/\sigma_d$	$1.5 \cdot 10^4$	$10^3$	$6 \cdot 10^4$
ТГФ	Нет	Есть	Есть
Показатель степени ЛАХ ( $T = 300\text{ К}$ , $\lambda = 630\text{ нм}$ , $F = 10^{11} - 10^{15}\text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ )	0.9	0.42 и 1.15 до и после $F = 4 \cdot 10^{12}\text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	1.0
Показатель степени в выражении $\sigma_{ph} \sim t^{-\gamma}$ при засветке, 300 К	0.1	соответственно 0.0	$\gamma = 0.6$ и $\gamma \rightarrow 0$ до и после $t = 3.5 \cdot 10^3\text{ с}$ соответственно
$N_D$ , $\text{см}^{-3}$ (СРМ)	$3 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{16}$	$1.6 \cdot 10^{16}$
$E_u$ , мэВ (СРМ)	53	63	62
$C_H$ , ат%	4	5.6	8.3
Основные моды инфракрасного поглощения, $\text{см}^{-1}$	2000 ( $R = 0$ )	2090, 2000 ( $R = 0.65$ )	2000, 2030

стабильных дефектов (оборванных связей) под действием интенсивной засветки происходит при неизменном участии диффузии водорода, то полученный результат находит свое объяснение. Действительно, в пленках с  $R = 0.65$ , находящихся на границе кристалличности, во-первых, больше половины водорода содержится в составе  $\text{SiH}_2$ -комплексов. Во-вторых,  $\text{SiH}_2$ -комплексы расположены на границах нанокристаллов, содержание которых в пленках так мало, что они, находясь далеко друг от друга, тем самым затрудняют диффузию водорода.

### 3. Заключение

Результаты сопоставления свойств различных наноструктурированных пленок, исследованных в настоящей работе, показывают, что наиболее интересными из них являются пленки, находящиеся на границе кристалличности.

Во-первых, они легко кристаллизуются и поэтому могут рассматриваться как базовый материал для производства пленок поликремния ( $pc$ ), перспективного для ряда практических приложений, в частности, в фотовольтаических приборах, полевых транзисторах и интегральных схемах [12], а также для гибридных  $a$ -/ $pc$ -приборов большой площади [13].

Во-вторых, несколько уступая по своим электронным параметрам пленкам  $a\text{-Si:H}$  приборного качества, они имеют и определенное преимущество: высокую стабильность под воздействием интенсивной засветки, что является чрезвычайно важным при использовании материала в фотовольтаических приборах. Однако наноструктурированные пленки  $a\text{-Si:H}$ , осажденные методом MASD, по величине фоточувствительности ( $\sigma_{ph}/\sigma_d$ ) сильно уступают наноструктурированным пленкам, осажденным методом PECVD как из неразбавленного силана [8,9], так и из его смесей с  $\text{H}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  [7].

В таблице приведены некоторые данные, характеризующие пленки стандартного  $a\text{-Si:H}$  приборного качества и наноструктурированные пленки  $a\text{-Si:H}$ , полученные методами MASD и PECVD. Пленки осаждались при равной температуре ( $T_s = 380^\circ\text{C}$ ) и имели одинаковую энергию активации темновой проводимости ( $\Delta E = 0.9\text{ эВ}$ ), т. е. положение уровня Ферми в щели подвижности относительно края зоны проводимости во всех случаях было одним и тем же, но структурные и электронные свойства пленок оказывались весьма различными. Определение причин этих различий не входит в задачу настоящей работы и несомненно потребует дальнейших исследований в области технологии и физики наноструктурированных пленок.

### Список литературы

- [1] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **30**, 1879 (1996).
- [2] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **31**, 816 (1997).
- [3] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, И.Н. Петров, Э.П. Домашевская, В.А. Терехов. ФТП, **34**, 86 (2000).
- [4] О.А. Голикова. ФТП, **33**, 464 (1999).
- [5] A.H. Mahan, W. Beyer, L.M. Williamson, J. Yang, S. Guha. ICAMS-18 Abstracts (USA, 1999) p. 147.
- [6] Yu. He, Ch. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu. J. Appl. Phys., **75**, 797 (1994).
- [7] P. Roca i Cabarrocas. MRS Symposia Proc., **507**, 1855 (1998).
- [8] A. Rose. *Concept of Photoconductivity and Allied Problems* (Interscience, N. Y., 1963).
- [9] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **33**, 110 (1999).
- [10] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **33**, 336 (1999).
- [11] О.А. Голикова, М.М. Казанин, В.Х. Кудоярова. ФТП, **32**, 484 (1998).
- [12] K. Pangal, J.C. Sturm, S. Wagner. MRS Symposia Proc., **507**, 277 (1998).

- [13] P. Mei, J.B. Boyce, D.K. Folk, G. Anderson, J. Ho, J. Lu, M. Hack, R. Lujan. MRS Symposia Proc., **507**, 3 (1998).

*Редактор В.В. Чалдышев*

### **Nanostructured $a\text{-Si:H}$ films obtained by magnetron-assisted silane decomposition**

O.A. Golikova, M.M. Kazanin, A.N. Kuznetsov,  
E.V. Bogdanova

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

**Abstract** Investigations of nanostructured  $a\text{-Si:H}$  films obtained by the MASD technique under variations of the deposition temperature ( $T_s = 300\text{--}390^\circ\text{C}$ ) have been carried out. Among these films, those "on the edge of crystallinity" are of particular interest. They display a trend crystallization. Besides, despite having somewhat poorer electron transport as compared to that of the "standard"  $a\text{-Si:H}$  of the device-grade, they are preferable because of their higher stability of the photoconductivity under light exposure.