

Влияние термообработки на структуру и свойства пленок $a\text{-Si:H}$, полученных методом циклического осаждения

© В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, В.Н. Неведомский*, А.П. Сазанов, А.А. Ситникова*, И.Н. Трапезникова*[†], Е.И. Теруков*

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет,
197376 Санкт-Петербург, Россия

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

(Получена 11 мая 2001 г. Принята к печати 31 мая 2001 г.)

Исследовано влияние термообработки в вакууме на структуру и свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}$), полученных методом циклического осаждения с использованием промежуточного отжига в водородной плазме. Пленки $a\text{-Si:H}$, осажденные в оптимальных режимах, характеризовались наличием неоднородно распределенной по толщине нанокристаллической фазы, объемная доля которой не превышала 1%, и обладали оптической шириной запрещенной зоны $E_g = 1.85$ эВ, энергией активации $E_a = 0.91$ эВ и высокой фоточувствительностью ($\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^7$ при освещенности 100 мВт/см² в видимой области спектра). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что термообработка в вакууме приводит в размытию первоначальной слоистой структуры пленок $a\text{-Si:H}$ и незначительному росту нанокристаллических включений в матрице аморфной фазы. После термообработки при температуре выше 350°C наблюдаются резкое увеличение темновой проводимости и, как результат, уменьшение фоточувствительности пленок $a\text{-Si:H}$.

1. Введение

Многообразие прикладных задач, решаемых в оптоэлектронике, требует постоянного расширения круга используемых материалов, которые часто оказываются нетрадиционными. К числу таких материалов принадлежит аморфный гидрогенизированный кремний ($a\text{-Si:H}$), обладающий высокой фотопроводимостью, большим коэффициентом поглощения, возможностью эффективного легирования, низкими температурами осаждения практически на любые подложки, простотой получения пленок на больших площадях [1]. Однако до сих пор не решены проблемы получения пленок $a\text{-Si:H}$ со стабильными характеристиками, не ясны особенности их поведения в зависимости от режимов нанесения и последующей обработки.

Одним из путей получения высококачественных i -слоев $a\text{-Si:H}$ при сравнительно низких температурах подложки (около $200\text{--}280^\circ\text{C}$) является использование прерывистого (циклического) режима нанесения, при котором цикл плазмохимического осаждения пленки $a\text{-Si:H}$, толщиной $1\text{--}10$ нм из газовой смеси с моносиланом, чередуется с ее обработкой в водородной плазме [2]. Отмечается, что оптимизация отношения времени осаждения и времени термообработки позволяет существенно повысить фоточувствительность i -слоев [2–4]. В ранее проведенных нами исследованиях [5] было показано, что использование промежуточного отжига в водородной плазме в процессе циклического осаждения пленок $a\text{-Si:H}$ приводит к обогащению их водородом и сопровождается увеличением фоточувствительности, оптиче-

ской ширины запрещенной зоны и энергии активации темновой проводимости. Были определены оптимальные толщины слоев ($14\text{--}16$ нм), подвергаемых обработке в водородной плазме, которым соответствуют максимальные значения фоточувствительности, оптической ширины запрещенной зоны и энергии активации темновой проводимости [6]. Как показали результаты просвечивающей электронной микроскопии [7], особенностью полученных пленок $a\text{-Si:H}$ являлось наличие четко выраженной слоистой структуры, связанной с неоднородным распределением нанокристаллитов по толщине пленки. Высокотемпературный отжиг в вакууме при температуре выше 350°C приводит к существенному изменению как структуры, так и проводимости пленок $a\text{-Si:H}$ [8].

Однако ряд явлений, таких как высокая фоточувствительность пленок $a\text{-Si:H}$ с нанокристаллической фазой [9,10], специфическое поведение спектральных характеристик [5,6,9], структурные изменения после термообработки, до сих пор не получили должного объяснения. Проведенные в работе исследования влияния термообработки на структуру и свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных методом циклического осаждения, позволяют расширить имеющиеся представления об особенностях их поведения.

2. Технология получения образцов и методика измерений

Нелегированные пленки $a\text{-Si:H}$ наносились на ситалловые, кварцевые и кремниевые подложки методом циклического плазмохимического осаждения в диодной высокочастотной (ВЧ) системе (13.56 МГц). Нанесение слоев $a\text{-Si:H}$ наноразмерной толщины проводилось в

[†] E-mail: trapez@pop.ioffe.rssi.ru
Fax: (812) 247-10-17

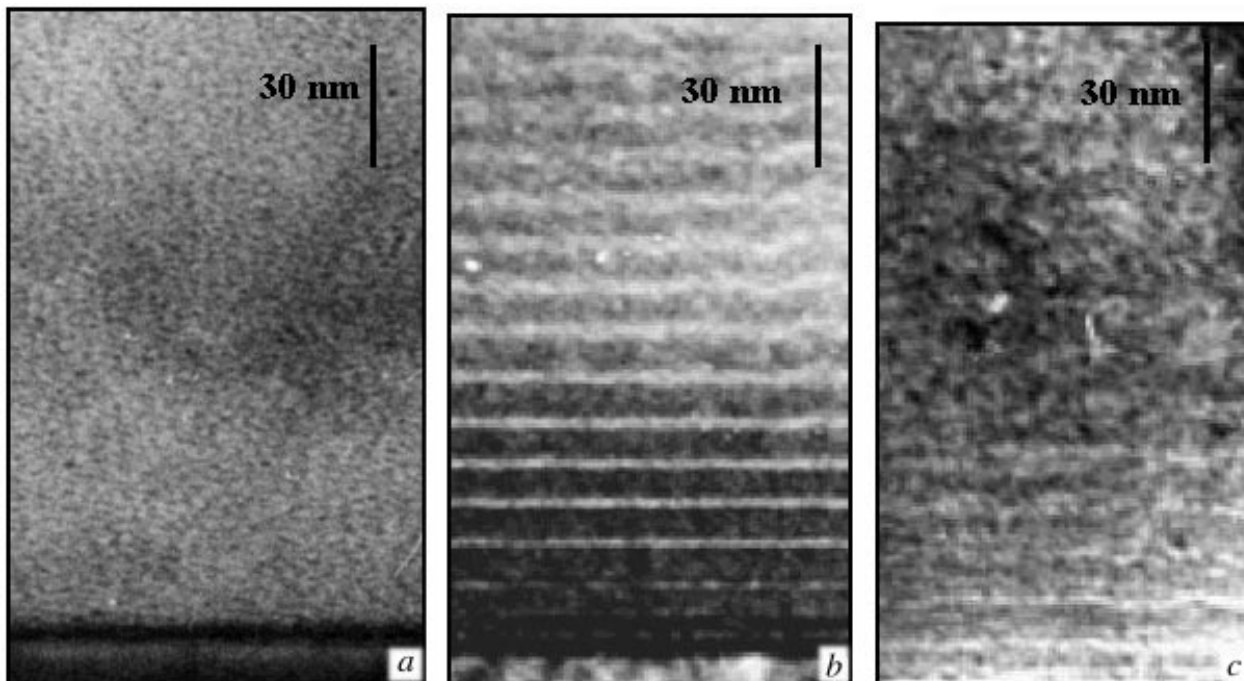


Рис. 1. Микрофотографии сечений пленок $a\text{-Si:H}$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии: *a* — пленка осаждалась в постоянной газовой смеси; *b* — пленка осаждалась циклическим методом с отжигом в водородной плазме; *c* — пленка осаждалась циклическим методом и затем отжигалась в вакууме при 450°C в течение 1 ч.

ранее выбранном оптимальном для циклического осаждения технологическом режиме в постоянной газовой смеси ($80\% \text{Ar} + 20\% \text{SiH}_4$) [5]: температура подложки — 250°C , мощность ВЧ разряда — 40 Вт, скорость вращения барабана-подложкодержателя — 4 об/мин и давление газовой смеси — 25 Па.

В процессе циклического осаждения с помощью на-текателей осуществлялось изменение состава газовой смеси, которое задавало времена осаждения (t_{dep}) и термообработки (t_{tr}) в водороде. В эксперименте варьировалась толщина слоев $a\text{-Si:H}$, осаждаемых за 1 цикл (от 6 до 26 нм), а время отжига было зафиксировано и составляло 2 мин. Время установления того или иного состава газовой смеси составляло несколько десятков секунд, т. е. соизмеримо с временами осаждения и отжига. Это создавало принципиально неравновесные условия формирования пленок.

Для определения темновой проводимости σ_d и фотопроводимости σ_{ph} пленок $a\text{-Si:H}$ на ситалловых подложках формировались тонкопленочные резисторы с использованием алюминиевых электродов с зазором 0.2 мм и коэффициентом формы 0.018. Исследования фотопроводимости проводились в видимой области спектра при мощности падающего излучения 100 мВт/см^2 [8]. По температурным зависимостям темновой проводимости определялись значения энергии активации. Нормированные спектры фотопроводимости измерялись с помощью монохроматора МДР-23.

Структурные особенности пленок изучались с помощью просвечивающей электронной микроскопии [7] (ПЭМ).

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены изображения поперечных сечений различных пленок $a\text{-Si:H}$, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии. Видно, что пленка, осажженная в непрерывном режиме (рис. 1, *a*), структурно однородна по толщине. О структурной однородности таких пленок также свидетельствуют исследования дифракции быстрых электронов. На графике функции радиального распределения четко выражена 1-я и 2-я координационные сферы для связи Si–Si, а 3-я координационная сфера Si–Si с длиной связи 0.45 нм выражена не четко.

В пленках, полученных в циклическом режиме, с отжигом слоев толщиной 16 нм в водородной плазме, наблюдается четко выраженная слоистая структура, шаг которой соответствует толщине осаждаемого за 1 цикл слоя $a\text{-Si:H}$ (рис. 1, *b*). Отметим, что пленки, осажженные циклическим методом с толщиной слоя 16 нм за цикл, по своим электрофизическим параметрам являются оптимальными [6]. Наблюдаемый контраст обусловлен наличием кристаллической фазы на интерфейсах между слоями, которая формируется, по-видимому, в

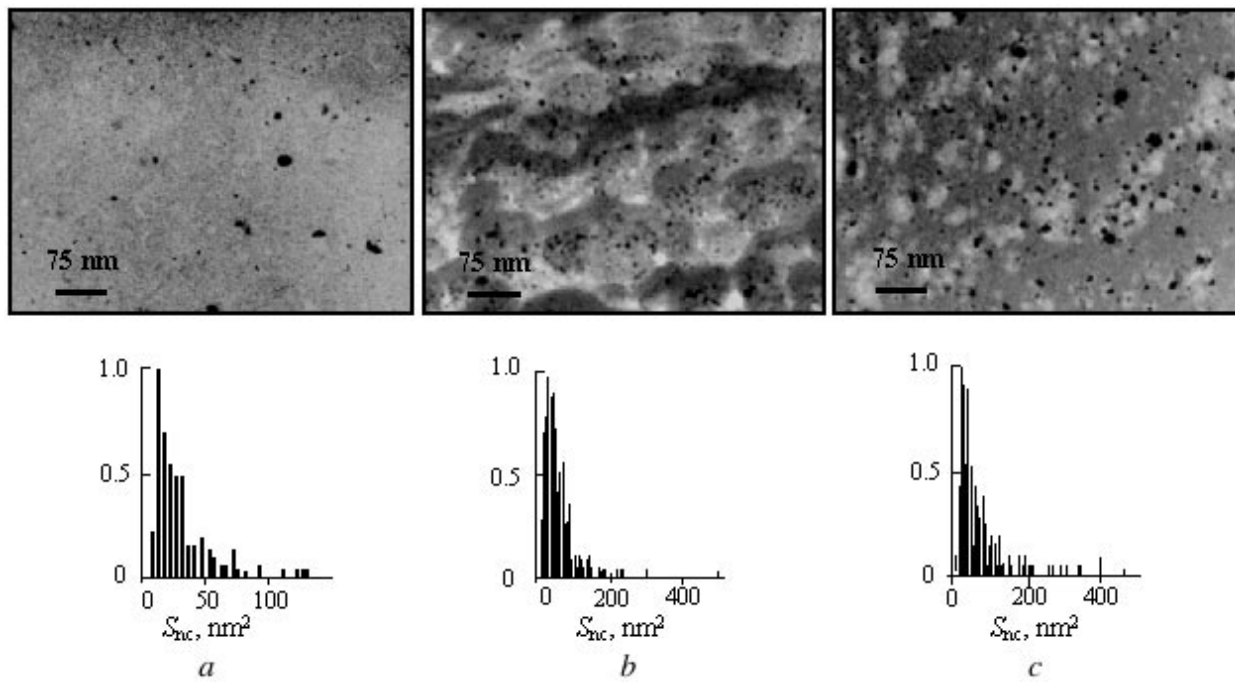


Рис. 2. Микрофотографии поверхности, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и соответствующие им гистограммы распределения площади сечений нанокристаллитов (S_{nc}) для пленок $a\text{-Si:H}$: a — непосредственно после осаждения пленки циклическим методом; после отжига в вакууме при 450°C (b) и 550°C (c) в течение 1 ч.

процессе промежуточного отжига в водородной плазме. После отжига в вакууме при 450°C в течение 1 ч слоистая структура пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в циклическом режиме, заметно размывается (рис. 1, c), а отжиг при 550°C в течение 1 ч делает пленку практически однородной по сечению.

Присутствие кристаллических включений в аморфной матрице $a\text{-Si:H}$ подтверждают результаты исследования методом ПЭМ пленки в планарной геометрии (рис. 2). Анализ микрофотографических изображений позволил определить не только размеры нанокристаллических включений Si в аморфной матрице, но и получить гистограммы распределения по размеру включений (рис. 2) и оценить объемную долю, занимаемую нанокристаллической фазой. Так, для пленки $a\text{-Si:H}$, полученной в циклическом режиме с использованием промежуточного отжига в водородной плазме слоев толщиной 16 нм, средняя площадь сечения нанокристаллитов непосредственно после осаждения составляла $\sim 20 \text{ nm}^2$, а средний диаметр — 4.5 нм (рис. 2, a). Объемная доля нанокристаллических включений для такой пленки составляет менее 1%. Из-за столь малой объемной доли на спектрах рамановского рассеяния не удается обнаружить присутствие нанокристаллической фазы.

Для пленок $a\text{-Si:H}$, отожженных при 450°C и 550°C (рис. 2, b, c), наблюдается некоторое увеличение размера и числа нанокристаллических включений. Так, после отжига при 450°C средняя площадь нанокристаллитов увеличилась с 20 до 60 nm^2 , а после отжига при 550°C —

до 75 nm^2 . Это соответствует возрастанию среднего диаметра с 4–5 до примерно 8–9 нм. Следует отметить, что процесс кристаллизации в пленках весьма затруднен, о чем свидетельствует малое изменение объемной доли нанокристаллической фазы после высокотемпературной обработки. Даже после отжига при 550°C эта доля увеличивается примерно вдвое и не превышает 2% (рис. 2, c), что также не позволяет обнаружить присутствие нанофазы методом рамановской спектроскопии. Следует отметить тот факт, что при практически двукратном увеличении объемной доли нанокристаллов характер их распределения, показанный на гистограммах, изменяется незначительно и не происходит существенного сдвига плотности распределения в сторону больших размеров. Это говорит о том, что после отжига при 550°C объемная доля нанокристаллов увеличивается не за счет роста размеров нанокристаллов, а за счет увеличения их числа. Поэтому размытие слоистой структуры после термообработки в вакууме можно объяснить исчезновением части нанокристаллитов на интерфейсе между слоями и их зарождением по всей толщине пленки.

По мере увеличения температуры термообработки происходит эффузия водорода, его концентрация в пленке $a\text{-Si:H}$ уменьшается от 15–17 ат.% в исходной пленке до 12 ат.% после термообработки при 350°C и до 6.5 ат.% после термообработки при 450°C . При температурах термообработки выше 500°C содержание водорода в пленке становится менее 1 ат.% [8]. Процесс эффузии водорода сопровождается уменьшением энергии актива-

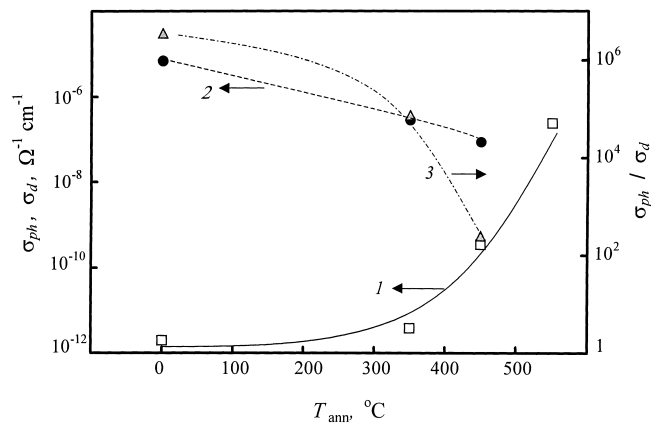


Рис. 3. Зависимости темновой проводимости σ_d (1), фотопроводимости σ_{ph} (2) и их отношения σ_{ph}/σ_d (3) от температуры отжига в вакууме T_{ann} пленок $a\text{-Si:H}$, осажденных в режиме 16 нм за 1 цикл.

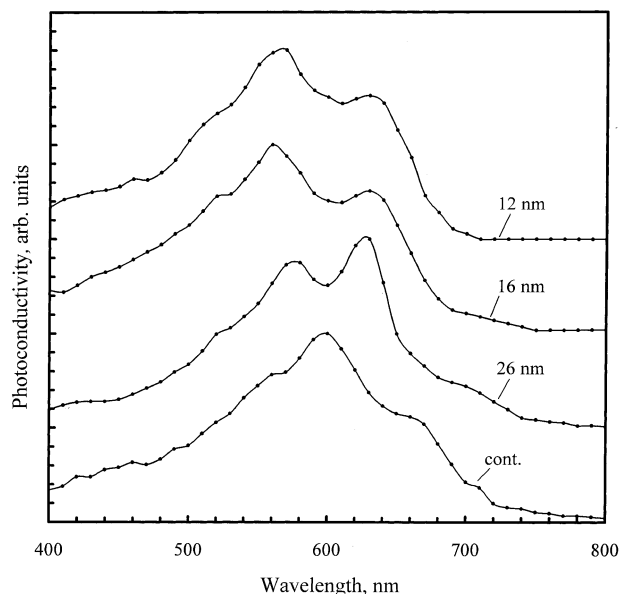


Рис. 4. Спектры фотопроводимости пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в постоянной газовой смеси (кривая, обозначенная *cont.*) и методом циклического осаждения с толщиной слоев, осаждаемых за 1 цикл, 26, 16 и 12 нм.

ции проводимости от 0.89 до 0.75 эВ. При температурах отжига выше 350 °C наблюдается резкое увеличение темновой проводимости, снижение фотопроводимости и, как результат, уменьшение фоточувствительности пленок $a\text{-Si:H}$ (рис. 3). Очевидно, что столь малая объемная доля нанокристаллической фазы не может приводить к увеличению проводимости исходя из представлений теории протекания [11]. Поэтому рост темновой проводимости σ_d , по-видимому, связан с увеличением плотности состояний в пленке $a\text{-Si:H}$.

Интересной особенностью пленок $a\text{-Si:H}$, полученных методом циклического осаждения, является наличие

двух максимумов на спектральной зависимости фотопроводимости (рис. 4). Следует отметить, что с уменьшением толщины слоя $a\text{-Si:H}$, осажденного за один цикл, коротковолновый максимум смещается в область меньших длин волн. Такое поведение спектральной зависимости можно объяснить увеличением концентрации водорода на интерфейсах слоев, что может приводить к локальному росту ширины запрещенной зоны в пленке $a\text{-Si:H}$. Как отмечается в [12], изменение содержания водорода приводит к увеличению ширины запрещенной зоны до 2.1 эВ. Можно предположить, что вокруг нанокристаллитов образуется оболочка с высоким содержанием водорода (до 20 ат.%) [13], создающая своеобразный кластер, размеры которого существенно превышают размеры нанокристаллической фазы. Таким образом, вклад в фоточувствительность в коротковолновой области может быть значительно повышен. Такое объяснение позволяет исключить противоречие между малой объемной долей нанокристаллической фазы и ее вкладом в фотопроводимость за счет фотогенерации носителей в нанокристаллической фазе, ширина запрещенной зоны которой составляет около 2.3 эВ [9].

Подтверждением предложенной модели являются результаты исследования спектров фотопроводимости пленок $a\text{-Si:H}$ после термообработки в вакууме при различных температурах (рис. 5). Видно, что по мере увеличения температуры термообработки максимумы фоточувствительности смещаются в длинноволновую область, что можно объяснить эффузией водорода из пленки $a\text{-Si:H}$.

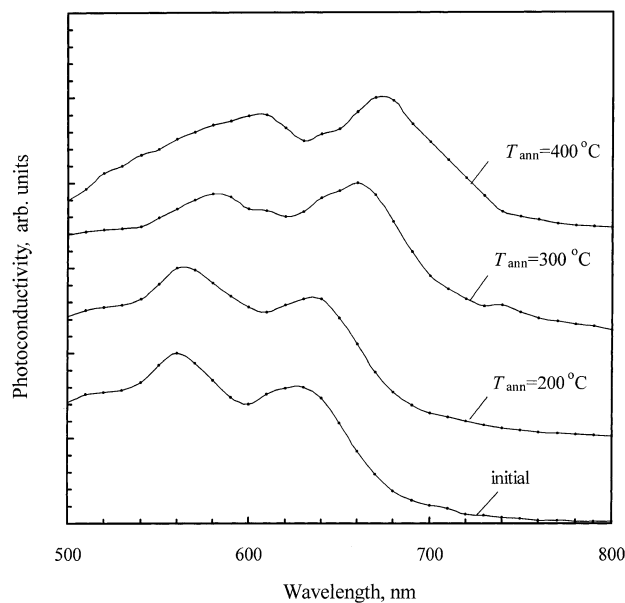


Рис. 5. Спектры фотопроводимости пленки $a\text{-Si:H}$, полученной методом циклического осаждения с толщиной слоя 16 нм, осаждаемого за 1 цикл непосредственно после осаждения (*initial*) и после отжига в вакууме при температурах T_{ann} , °C, указанных на рисунке.

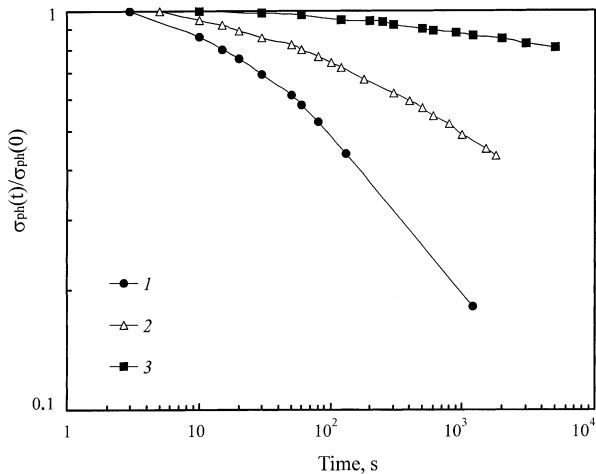


Рис. 6. Дegrаdация фотопроводимости при освещенности 90 мВт/см^2 для пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в постоянной газовой смеси (1), методом циклического осаждения (с толщиной слоев, осаждаемых за 1 цикл, 16 нм) непосредственно после нанесения (2) и после отжига в вакууме при 350°C в течение часа (3).

Еще одним важным результатом проведенных исследований является то, что использование метода циклического осаждения позволяет улучшить стабильность пленок $a\text{-Si:H}$. На рис. 6 показана кинетика фотоиндуцированной деградации нормированной фотопроводимости при освещенности 90 мВт/см^2 для пленок $a\text{-Si:H}$, полученных в непрерывном и циклическом режимах. Для пленок $a\text{-Si:H}$, сформированных методом циклического осаждения с отжигом в водородной плазме, эффект Стаблера–Вронского выражен значительно слабее. Подобный результат приводится в работе [14], авторы которой отмечают фактическое отсутствие эффекта Стаблера–Вронского в наноструктурированных пленках $a\text{-Si:H}$. Следует заметить, что с точки зрения временной стабильности оптимальными являются пленки $a\text{-Si:H}$, у которых толщина слоев, осаждаемых за один цикл, составляла 16 нм. Особенностью таких пленок наряду с сохранением высокой фоточувствительности является и более высокая плотность состояний в щели подвижности, примерно на 30% выше по сравнению с пленками, полученным в непрерывном режиме. Отжиг в вакууме при 350°C в течение 1 ч позволяет еще больше уменьшить фотоиндуцированную деградацию пленок $a\text{-Si:H}$ при сохранении отношения σ_{ph}/σ_d равным $8 \cdot 10^4$ (рис. 6).

4. Заключение

В результате термообработки пленок $a\text{-Si:H}$ со слоистой структурой в вакууме при температуре 450°C наблюдается размытие исходной структуры, а при температуре 550°C пленка становится практически однородной по сечению. Можно предположить, что в процессе термообработки происходит перераспределение кристаллитов

по объему пленки, причем часть нанокристаллитов на границах слоев коллапсирует, а в объеме слоев зарождаются новые нанокристаллиты. Следует отметить, что размеры кристаллитов и объемная доля нанокристаллической фазы после термообработки при 550°C изменяется не более чем в 2 раза, в то время как содержание водорода в пленке уменьшается от 17 ат.% до величины менее 1 ат.%.

Наличие двух максимумов на спектральной зависимости фотопроводимости обусловлено неоднородным распределением водорода в пленке $a\text{-Si:H}$. Подтверждением сказанному может служить смещение коротковолнового максимума в область меньших длин волн с уменьшением толщины слоев, осаждаемых за один цикл, связанное с увеличением доли водорода на интерфейсах. Кроме того, температурная обработка в вакууме по мере увеличения температуры отжига до 400°C приводит к монотонному смещению положения максимумов спектральных характеристик в область больших длин волн, что однозначно связано с уменьшением концентрации водорода в пленках $a\text{-Si:H}$. После отжига при температуре 550°C пленка $a\text{-Si:H}$ полностью утрачивает фоточувствительность, а ее темновая проводимость увеличивается более чем на 5 порядков.

Установлено, что пленки $a\text{-Si:H}$, полученные методом циклического осаждения, обладают более высокой стабильностью при длительном освещении, т.е. эффект Стаблера–Вронского в этих пленках выражен слабее по сравнению с пленками, осаждаемыми в непрерывном режиме. Мы считаем, что это связано с наличием нанокристаллической фазы в слоистых пленках $a\text{-Si:H}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Российской Федерации (грант № ТОО-2.2-2259).

Список литературы

- [1] *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*, под ред. И. Хамакавы (М., Металлургия, 1986).
- [2] A. Asano. Appl. Phys. Lett., **56** (6), 533 (1990).
- [3] S. Okamoto, Y. Hishikawa, S. Tsuge et al. Jpn. Appl. Phys., **33** (4A), 1773 (1994).
- [4] S. Коупов, Jpn. Appl. Phys., **33** (8), 4534 (1994).
- [5] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, А.П. Сазанов, Я.В. Сонг, Ю.М. Таиров. Матер. электрон. техники, № 4, 29 (1999).
- [6] В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских, О.И. Коньков, М.М. Казанин, К.В. Коугия, А.П. Сазанов, И.Н. Трапезникова, Е.И. Торуков. ФТП, **34**, 495 (2000).
- [7] В.Н. Неведомский, А.А. Ситникова, И.Н. Трапезникова, Е.И. Торуков, В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских. Тез. докл. II Межд. конф. «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 3–5 июля 2000 г., Санкт-Петербург (СПб., Изд-во СПбГТУ, 2000) с. 40.
- [8] И.А. Курова, Н.Н. Ормонт, Е.И. Торуков, И.Н. Трапезникова, В.П. Афанасьев, А.С. Гудовских. ФТП, **35**, 367 (2001).
- [9] О.А. Голикова, М.М. Казанин. ФТП, **33**, 110 (1990).
- [10] C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre, M. Meaudre. J. Non-Cryst. Sol. **227–230**, 96 (1998).

- [11] В.Г. Голубев, Л.Е. Морозова, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов. ФТП, **33**, 75 (1999).
- [12] О.А. Голикова, Е.В. Богданова, М.М. Казанин и др. ФТП, **35**, 600 (2001).
- [13] Yu. He, Ch. Yin, G. Cheng, L. Wang, X. Liu. J. Appl. Phys., **75**, 797 (1994).
- [14] О.А. Голикова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов, Е.В. Богданова. ФТП, **34**, 1125 (2000).

Редактор Т.А. Полянская

The effect of thermal treatment on structure and properties of α -Si:H films fabricated by cyclic deposition

V.P. Afanasiev, A.S. Gudovskikh, V.N. Nevedomskiy*, A.P. Sazanov, A.A. Sitnikova*, I.N. Trapeznikova*, E.I. Terukov*

St.-Petersburg State Electrotechnical University,
Department of Microelectronics,
197376 St.Petersburg, Russia

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

Abstract The influence of vacuum thermal treatment on structure and properties of amorphous hydrogenated silicon films fabricated by a cyclic deposition method with usage of intermediate annealing in hydrogen plasma has been investigated. The α -Si:H films, obtained in optimum conditions, exhibited the optical band gap $E_g = 1.85$ eV, the activation energies $E_a = 0.91$ eV, and the high photosensitivity ($\sigma_{ph}/\sigma_d \approx 10^7$ under illumination of 100 mW/cm^2 in the spectrum visible range) alongside with an inhomogeneous distribution of nanocrystalline phase in the film thickness. The microscopic study has shown that thermal treatment in vacuum results in blurring the initial layer structure pattern of α -Si:H films and in insignificant increasing dimensions of nanocrystalline inclusions in the amorphous matrix. After thermal treatment in vacuum at temperature above 350°C , the dark conductivity increases with subsequent decrease in the photosensitivity.