

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В МАГНЕТРОННОЙ КАМЕРЕ НА ГИДРИРОВАНИЕ КРЕМНИЕВОЙ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ

*Мазинов А.С. канд. техн. наук., Лисовец Е.В. асп., Каравайников А.В.
Таверийский национальный университет*

Исследовано влияние концентрации водорода в газовой смеси на электрические и оптические свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных магнетронным методом при площади структур до 30 см². У пленок a-Si:H, осажденных при максимальной концентрации водорода в камере, значения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) и энергии активации (E_a) увеличились до 1.75 эВ и 0.25 эВ соответственно. При этом увеличилась ширина спектра и уменьшился коэффициент поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Построение приборов на основе аморфных и поликристаллических пленок в современной микроэлектронике обусловлено физическими особенностями неупорядоченных систем, разнообразием физических форм и свойств, которые присущи лишь этим классам веществ.

Отличие аморфной структуры от кристаллической, обусловленное множеством возможных вариантов построения атомарной «решетки», позволяет строить различные приборные системы на их основе с необходимыми параметрами. Пугающая на первый взгляд «невоспроизводимость» свойств аморфного гидрогенизированного кремния [1], на самом деле? дает возможность более гибкого построения атомарной системы с наперед заданными параметрами. Однако для этого необходимо более глубоко понять физику построения аморфной атомарной решетки и лишь потом, по возможности, управлять ее построением при росте структур.

Аморфный гидрогенизированный кремний является наиболее распространенным элементом, на котором строятся тонкопленочные транзисторы, активные и пассивные датчики, солнечные фотоэлектрические элементы и т.д. Приборы на его основе уже активно используются [2]. Однако технологические сложности получения дешевого и гибкого производства структур еще существенно тормозят объемы выпускаемой продукции. При этом основная трудность – оптимальное пассивирование кремниевой матрицы водородом. Для методов эпитаксиального роста и ионных методов распыления этот вопрос проблематичен из-за сложности введения водорода в аморфную решетку кремния. Это связано с тем фактом, что в процессе распыления одиночные кремниевые атомы и многоатомные комплексы нейтральны, следовательно, слабо вступают во взаимодействие с молекулами водорода. В то время как при плазмохимическом методе разрушение молекулярного соединения SiH₄ приводит к перенасыщению плазмы комплексами Si-H, H-Si-H и их более сложными модификациями. Поэтому гибкость и технологичность магнетронного метода, к сожалению, теряют свои преимущества перед плазмохимическим методом вследствие плохой гидрации.

В то же время проблема получения пленок a-Si:H с оптимальной концентрацией водорода, имеющей порядок концентрации оборванных кремний – кремниевых связей, важна не только с позиций оптимизации оптоэлектронных свойств a-Si:H и совершенствования параметров приборов на их основе, но и с точки зрения исследования многокомпонентного однофазного материала с минимальной концентрацией дефектов в неупорядоченной структурной сетке и построения различных его модификаций.

Возможность совершенствования магнетронного метода получения кремниевых пленок и увеличение вероятности взаимодействия его нейтральных атомов с водородом для

дальнейшего образования Si-H- и H-Si-H-связей и осаждением их на подложку – являлось целью данного исследования.

Также немаловажным фактором, инициирующим исследование, была возможность разработки технологических приемов получения слоистых структур на основе аморфного гидрированного кремния в едином автоматизированном цикле, позволяющем получать дешевые оптоэлектронные приборы в большом количестве за относительно короткое время в гибкой цепочке, использующей промышленные установки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Рабочие образцы представляли собой одно-, двух- и трехслойные структуры (рис.1), систему омического контакта с полупроводниковым рабочим слоем (рис.1а) и потенциальный барьер диода Шоттки (рис.1б).

Для проверки возможности управления степенью гидратации аморфной пленки менялась объемная концентрация водорода в камере.

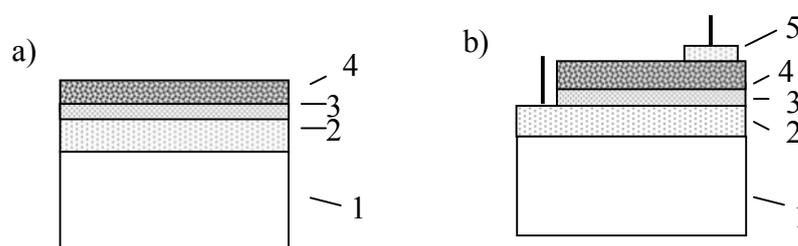


Рисунок 1 - Рабочие структуры: 1 - подложка, 2 - тыльный омический контакт, 3 - переходная омическая область, 4 - рабочий слой, 5 - фронтальный барьер

Одновременно были проверены возможные варианты дешевых подложек: латунь, титан, серебро, бериллиевая бронза, алюминиевая фольга, стеклопрокат. Подложки выбирались из соображения стоимости и доступности для промышленных объемов. Условиями выбора типа материала подложек были дешевизна и способность выдерживать температуры порядка 250-350 °С. При этом металлические, т.е. проводящие, подложки также играли роль токособирающего тыльного контакта, а диэлектрические подложки, обладая оптической прозрачностью, служили защитным экраном от внешних воздействий для тонких пленок.

В качестве базовых использовались подложки на основе ситала (ЩЕО 781 001 0У, ЩУ 7. 817 002-15, Ст-50-1-1-0.6) и специализированного плоскопараллельного стекла. Толщины стеклянных подложек варьировались от 0,1 до 5 мм при площадях от 1 до 30 см².

Структуры (рис.1) и чистые пленки a-Si, a-Si:H были получены в двухмагнетронной установке типа УРМ3.279.026, при давлении в рабочей камере 10⁻² – 10⁻³ Па, при напряжении и токе мишени – 500-650В и 1,5-2А. Скорость роста пленок составляла 0,1-0,4 мкм/мин.

Первоначально наносился тыльный алюминиевый контакт, далее исследуемый a-Si или a-Si:H слой, после чего через маску наносился фронтальный контакт.

Упорядоченность атомарной структуры пленок определялась методом рентгеновской дифракции на модернизированной установке Дрон-3 с трубкой на медном антикатоде при напряжении 32 кВ и токе 30 мА (рис.2).

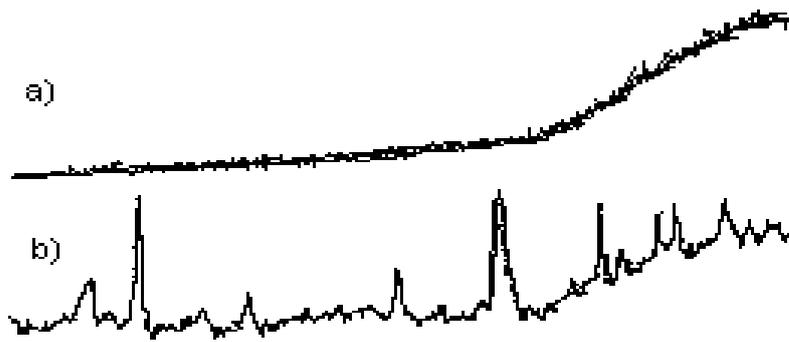


Рисунок 2 - Рентгенограммы: а) пленки; б) ситаловой подложки

Вне зависимости от типа подложки (рис.2б) рентгеновские спектры показали, что пленки, осаждаемые при данных скоростях, полностью аморфны (рис.2а).

Однако тип и качество подложек значительно повлияли на кинетические характеристики пленок. Так, температурные зависимости (рис.3а) имеют большие значения проводимости для пленок, нанесенных на металлические подложки, обработка поверхности которых была хуже, чем у стеклопроката и ситаловых пластин (рис.3а кривая 1.0). Улучшение качества обработки стеклянных и ситаловых подложек дало уменьшение проводимости до значений $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-6}$ S/см (рис. 3а кривые 1.1 и 1.2). Энергия активации проводимости при этом возрастает до 0,13-0,15 эВ.

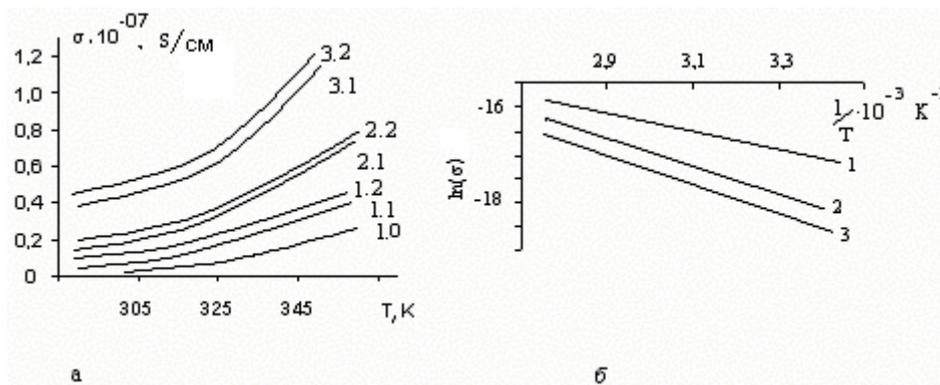


Рисунок 3 - Температурная зависимость α -Si пленок: 1.0 – образцы на металлических подложках; 1.1,2,1,3.1 – образцы на стеклянных подложках; 1.2, 2.2, 3.2 – на ситаловых подложках

Уменьшить проводимость и энергию активации удалось так же введением водорода в камеру (кривые 2.1, 2.2, 3.1,3.2). При этом прослеживается прямая зависимость роста энергий активации с увеличением концентрации водорода в камере (кривые 2 – 30% H_2 в рабочей камере и 3 – 40% рис.3б). Для некоторых образцов энергия активации составила 0.20 – 0.25 эВ при концентрации водорода в плазме до 40 атм. %, хотя скорость роста пленок уменьшилась до 0,1 мкм/мин.

Вхождение водорода в пленку значительно повлияло на спектральные оптические характеристики (рис.4). Увеличение оптической ширины запрещенной зоны обусловлено удалением части локализованных состояний из хвостов в запрещенной зоне, что, в свою очередь, обязано эффективному гидрированию кремневой матрицы в процессе роста пленок.

С другой стороны, в связи с уменьшением числа локализованных состояний поглощательная способность пленки уменьшается, что приводит к уменьшению коэффициента поглощения рис.4.

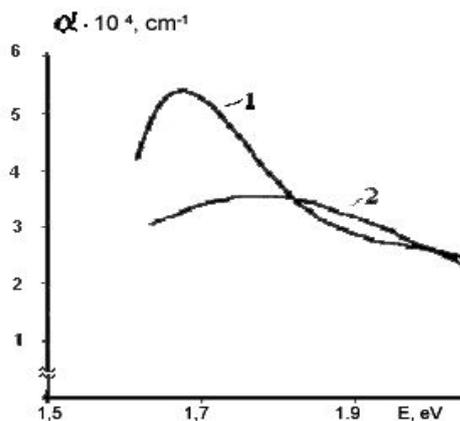


Рисунок 4 - Спектр поглощения пленок, полученных в аргоновой (кривая 1) и аргоно-водородной среде (кривая 2)

Появление дополнительных колебательных центров Si-H и H-Si-H в аморфной гидрированной пленке приводит к уширению оптического спектра и смещению его в коротковолновую часть на 0,1-0,15 эВ.

Это также подтверждается колебательной спектроскопией ИК диапазона (рис. 5).

Первичные колебательные моды характеризовались остаточными газами водорода, кислорода и т.д. в полупромышленной вакуумной установке. Дополнительные технические приемы позволили уменьшить их концентрацию, однако это привело к увеличению стоимости процесса.

Введение водорода позволило увеличить концентрацию колебательных Si-H центров (рис. 5b) и уменьшить влияние Si-OH-компонент (рис. 5a). Естественным образом, увеличение концентрации водорода в камере привело к увеличению водорода в пленке. Из проведенных исследований следует, что пределом подобного возрастания концентрации является максимальная концентрация водорода в газовой смеси, определяемая возможностью зажечь плазму.

Хорошо известно, что валентные колебания моногибридных групп, локализованных на поверхностях монокристаллического и аморфного кремния, имеют частоты $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$ [3]. Кроме того, в ИК - спектрах аморфного гидрогенизированного кремния могут быть дискретные

линии на 2140, 2100, 2085, 2068 см^{-1} в отсутствие поглощения при 800-950 см^{-1} . Таким образом, спектры (рис. 5) свидетельствуют о том, что в аморфном гидрогенизированном кремнии присутствуют, по крайней мере, два типа моногибридных групп, имеющих линии поглощения при 2100 и 2300 см^{-1} (рис. 5b).

Связи с частотой колебания $\sim 2300 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5b), могут быть обусловлены взаимодействием кремния с кислородом, который частично оставался в камере. Появление поглощения в области частот 2170-2300 см^{-1} , обычно приписывают моногибридным группам, в которых атомы водорода и кислорода связаны с общим атомом кремния (Si-O-Si-H).

Наличие в спектре лишь ограниченных колебательных мод (пики 2100 и 2300 см^{-1}) указывает на недостаточное количество Si-H- и H-Si-H-связей в полученных образцах. Естественным следствием этого является недостаточное гидрирование пленки и относительно малые энергии активации, составляющие даже в своем максимуме лишь 0,25 эВ.

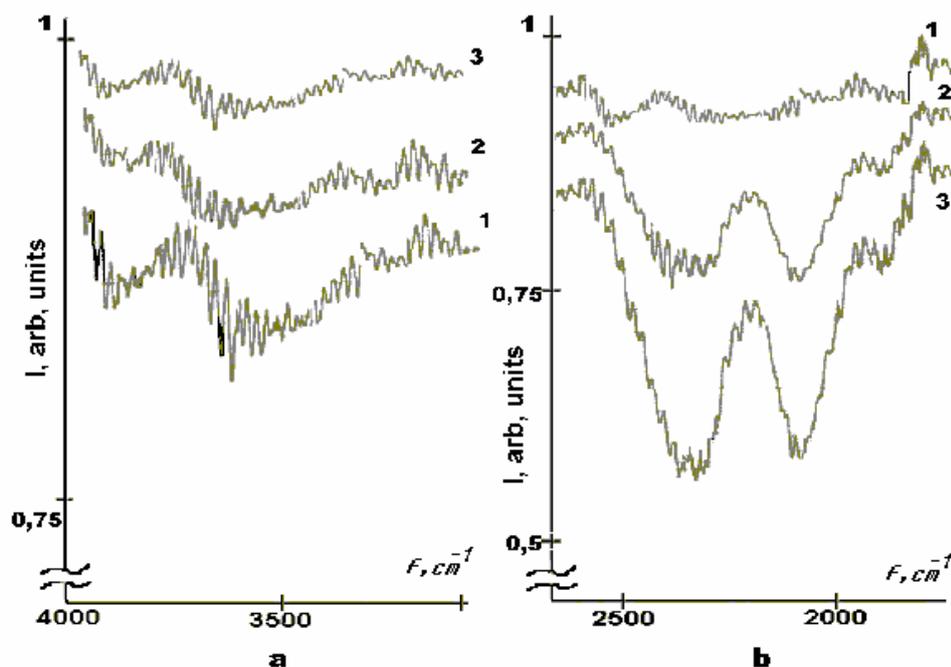


Рисунок 5 – ИК-спектр поглощения пленок, полученных в среде аргона (кривая 1) и в аргоно-водородной смеси газов (2 – 30% H₂ и 3–40% H₂)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты проведенной работы показали, что магнетронный метод получения приборов большой площади вполне реален. Гидрирование магнетронным методом основывается на внедрении водорода в растущую пленку в процессе ее осаждения.

Полученные пленки показали хорошую адгезию, а плавное изменение концентрации водорода в рабочей камере дало возможность более целенаправленно гидрировать кремниевую пленку в процессе роста и тем самым постепенно изменять ширину оптической зоны.

Для дальнейшего увеличения степени гидрирования, по-видимому, необходимо изменять состояние водорода в магнетронной камере. Расщепление молекулярного водорода и дополнительное возбуждение его атома должны привести к более интенсивному взаимодействию нейтральных атомов кремния с ионами водорода и увеличить количество Si-H и H-Si-H и более сложных комплексов.

SUMMARY

Influencing of concentration of hydrogen is explored in a gas mixture on electric and optical properties of the tapes of hydrogenated amorphous silicon, got in a magnetron chamber at the area of structures to 30 sm². The films a-Si:H, which were besieged at the maximal concentration of hydrogen in the chamber, had increase of values of optical width of the forbidden zone (E_g) and energy of activation (E_a) till 1.75 эВ and 0.25 эВ, accordingly. The width of a spectrum has increased, and the coefficient of absorption has decreased.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.П. Вихров, Н.В. Бодягин, С.М. Мурсалов, И.В. Тарасов. Невоспроизводимость – фундаментальное свойство аморфной структуры / Аморфные и микрокристаллические полупроводники // Сборник трудов III Международной конференции. - Санкт-Петербург, 2002. - С. 6.
2. K. S. Karim, A. Nathan, J. A. Rowlands Amorphous Silicon Active Pixel Sensor Readout Circuit for Digital Imaging/ IEEE transactions on electron devices, vol. 50, no. 1, January 2003 pp.200-208.
3. А.А. Онищук, В.Н. Панфилов Механизм термического разложения силанов // Успехи химии 70(4), 2001. - С.368-379.

Поступила в редакцию 1 декабря 2004 г.

