

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.

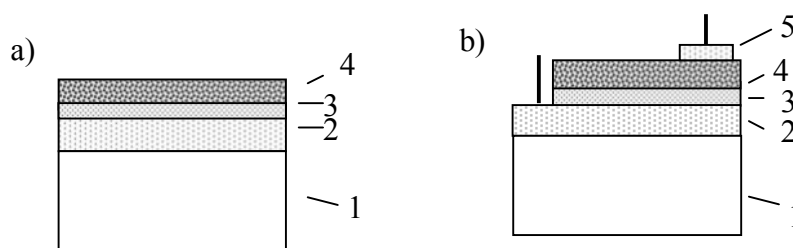


Рисунок 1 - Рабочие структуры: 1 - подложка, 2 - тыльный омический контакт, 3 - переходная омическая область, 4 - рабочий слой, 5 - фронтальный барьер

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).

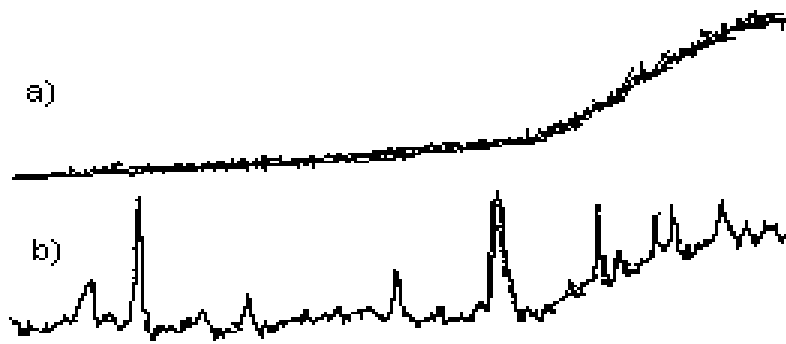


Рисунок 2 - Рентгенограммы: а) пленки; б) кварцевой подложки

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 кварцевых пластин (рис.3а кривая 1.0). Улучшение качества обработки поверхности стеклянных и кварцевых 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.

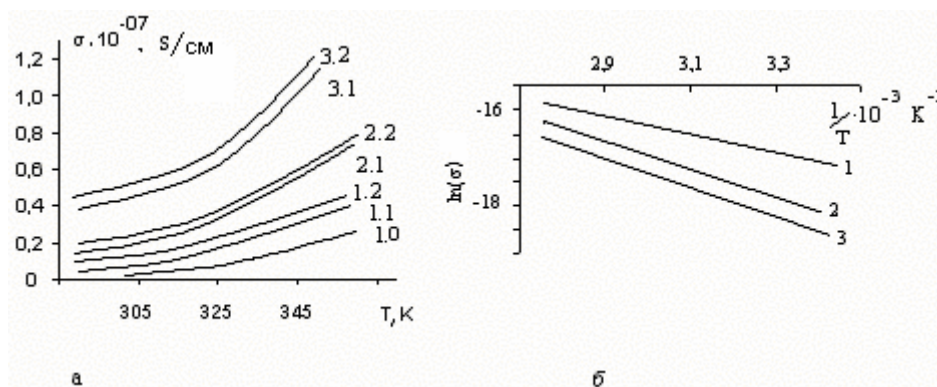


Рисунок 3 - Температурная зависимость σ -Si пленок: 1.0 – образцы на металлических подложках; 1.1,2,1,3.1 – образцы на стеклянных подложках; 1.2, 2.2, 3.2 – на кварцевых подложках

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.

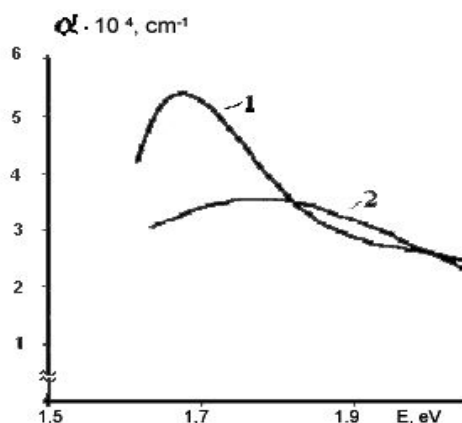


Рисунок 4 - Спектр поглощения пленок, полученных в аргоновой (кривая 1) и аргоно-водородной среде (кривая 2)

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 $2140, 2100, 2085, 2068 \text{ см}^{-1}$ в отсутствие поглощения при $800-950 \text{ см}^{-1}$. 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 $2170-2300 \text{ см}^{-1}$, 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 $0,25 \text{ эВ}$.

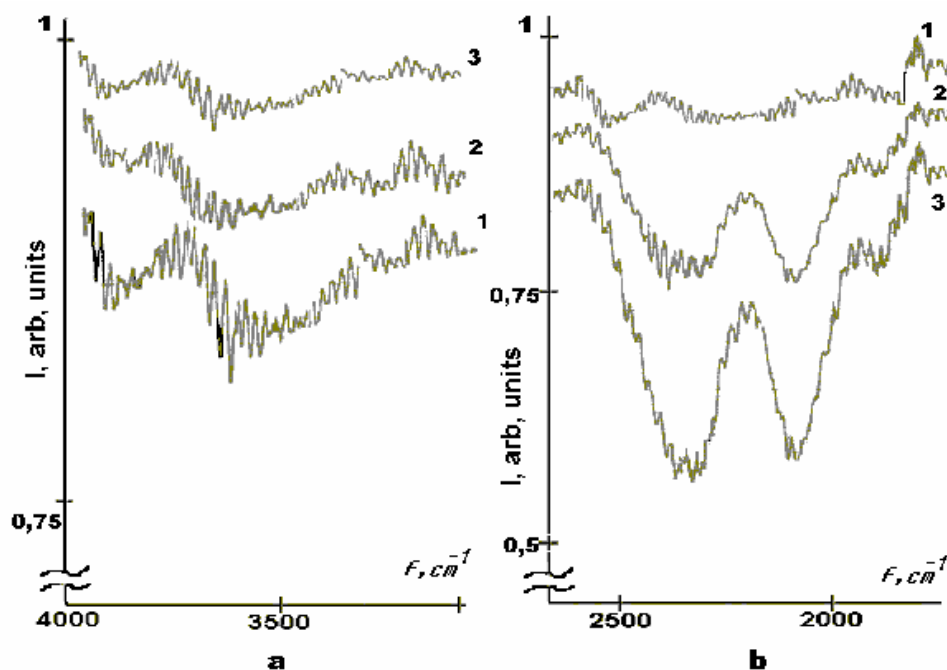


Рисунок 5 – ИК-спектр поглощения пленок, полученных в среде аргона (кривая 1) и в аргоно-водородной смеси газов (2 – 30% H₂ и 3–40% H₂)

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 (Eg) and energy of activation (Ea) 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.

