

УДК 621.03/620.9.91

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ КРЕМНИЕВЫХ ПЛЕНОК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ

Быков М.А., Мазин А.С., Каравайников А.В.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина

Исследовано влияние различной концентрации водорода в аргоново-водородной плазме на электрические и оптические свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных методом магнетронного распыления 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 изменился коэффициент поглощения.

Ключевые слова: аморфный кремний, гидрирование пленок, магнетронное осаждение.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных составляющей современного прорыва промышленного производства оптоэлектронных транспарантов является использование пленочных приборов, которые в основе своей удовлетворяют двум требованиям – большая площадь и дешевизна прибора, при достаточно малых размерах элементарной ячейки. Активные пленочные элементы позволяют гибко варьировать технологией получения и свойствами прибора, что обусловлено их поликристаллической и аморфной структурой. Наличие аморфной структуры пленок позволяет строить различные приборные системы на их основе с заданными свойствами [1]. Поэтому необходимо более глубоко понять физику построения аморфной атомарной структуры, и затем, управлять её построением при технологическом росте.

Пленки аморфного гидрогенизированного кремния наиболее часто используются в качестве активных слоев различного рода микроэлектронных приборов: тонкопленочные транзисторы, активные и пассивные датчики, солнечные фотоэлектрические элементы и т.д. Приборы на его основе уже широко 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 пленку 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.

Следовательно, проблема получения пленок a-Si:H с оптимальной концентрацией водорода, имеющей порядок концентрации оборванных 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.

Целью нашего исследования является возможность совершенствования магнетронного метода получения кремниевых пленок, увеличение вероятности взаимодействия его нейтральных атомов с водородом для дальнейшего образования Si-H и H-Si-H связей и осаждением их на подложку.

Другим фактором, генерирующим данное исследование, была попытка разработать технологические приемы 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 используя при этом, серийное промышленное оборудование.

1. ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК

Рабочие образцы представляли собой двухслойные структуры с омическими контактами (рис.1).

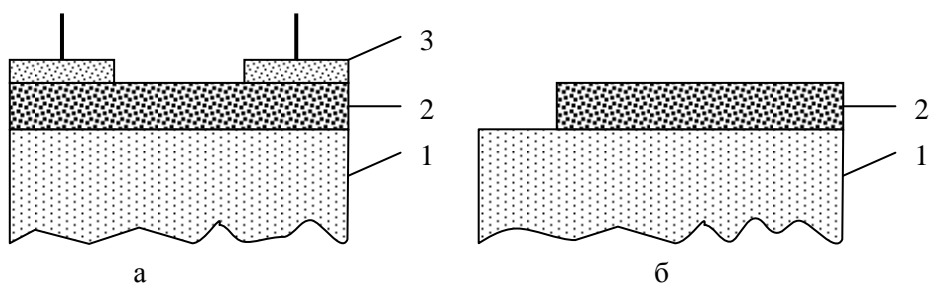


Рис. 1. Рабочие образцы: для исследования электрических параметров (а) и оптических характеристик (б), где 1 – подложка, 2 – рабочий слой, 3 – омический контакт.

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

Одновременно были проверены возможные варианты недорогих 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.

Полупроводниковые пленки a-Si и a-Si:H были получены в магнетронной установке типа УРМЗ.279.026, при давлении в рабочей камере $10^{-2} - 10^{-3}$ Па, при напряжении и токе мишени – 500-650В и 1,5-2А. В зависимости от режимов, скорость роста составляла 0,1-0,4 мкм/мин. Для снятия электрических характеристик, дополнительно наносились симметричные алюминиевые омические контакты с использованием пленочных и металлических масок.

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. Рентгенограммы: а) пленки; б) ситаловой подложки.

Рентгеновские спектры показали, что пленки, осаждаемые при данных скоростях одинаково аморфны (рис.2а), как для неупорядоченных стеклянных, так и для поликристаллических ситаловых подложек (рис.2б).

Тем не менее, тип и качество подложек значительно повлияли на электрические характеристики пленок. Так температурные зависимости (рис.3) имеют большие значения проводимости для пленок, нанесенных на металлические подложки, обработка поверхности которых была хуже, чем у стеклопроката и ситаловых пластин (рис.3 кривая 1.0). Улучшение качества обработки поверхности стеклянных и ситаловых подложек дало уменьшение проводимости до значений $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-6}$ S/см (рис. 3 кривые 1.1 и 1.2). Энергия активации проводимости при этом возрастает от 0,08 эВ до 0,13-0,15 эВ.

Увеличение энергии активации удалось добиться 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 2.1, 2.2, – 30% H₂ в рабочей камере и 3.1,3.2 – 40% рис.3). Для некоторых образцов энергия активации достигала 0.20 – 0.25 эВ при концентрации водорода в плазме до 40 %, хотя скорость роста пленок уменьшилась до 0.1 мкм/мин

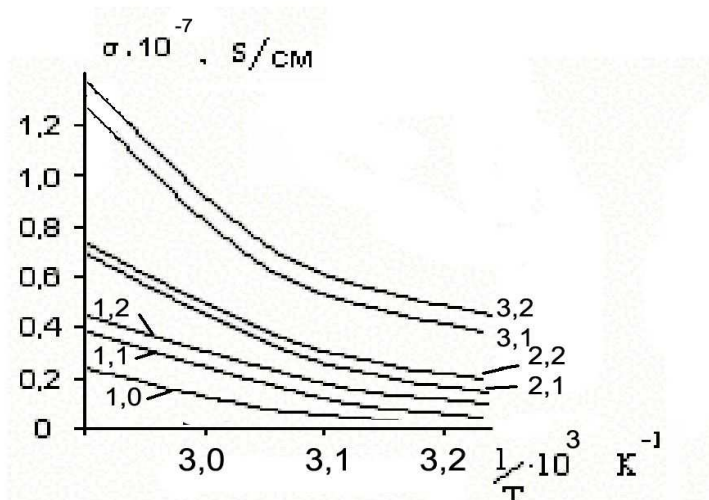


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости a-Si пленок: 1.0 – образцы на металлических подложках; 1.1,2.1,3.1 – образцы на стеклянных подложках; 1.2, 2.2, 3.2 – на ситаловых подложках.

Естественным процессом гидрирования и увеличением концентрации водорода в выращенных пленках явилось изменение спектральных оптических характеристик (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.

Так же, в связи с уменьшением числа локализованных состояний поглощательная способность пленки уменьшилась, а это привело к уменьшению коэффициента поглощения (рис.4).

Размытие спектра и его смещение в коротковолновую часть на 0,1-0,15 эВ связано с появлением дополнительных колебательных центров Si-H и H-Si-H в аморфной гидрированной структуре.

Длинноволновые ИК спектры также подтверждают выше сказанное (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.

Увеличение водорода в рабочем объеме позволило повысить концентрацию колебательных Si-H центров (рис. 5b) и уменьшить влияние Si-OH компонент (рис. 5a). Естественно, 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.

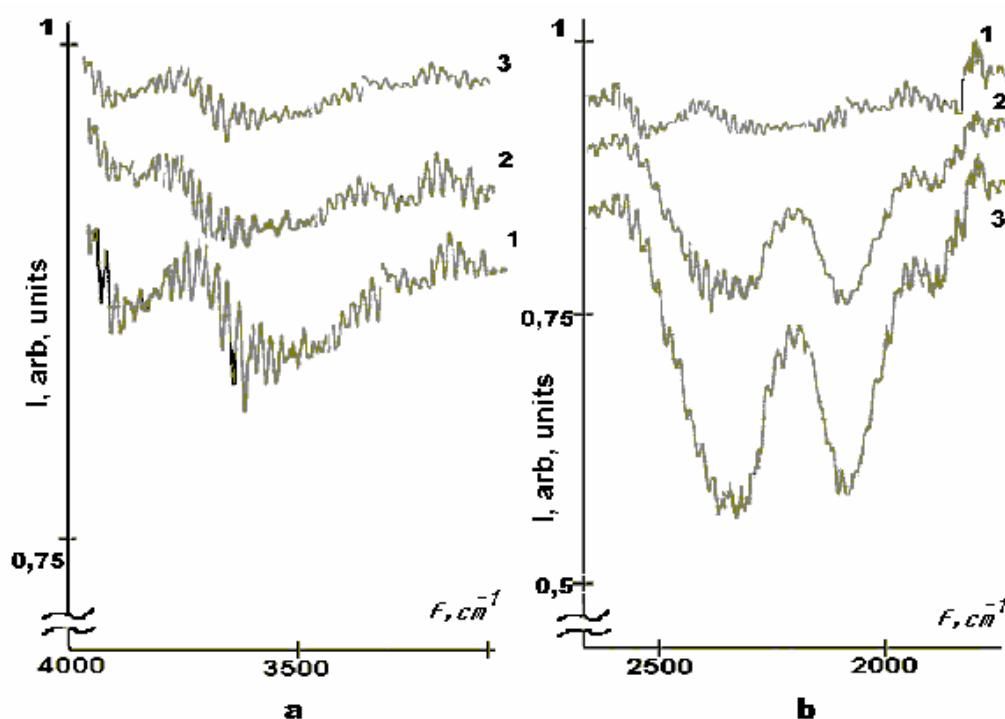


Рис. 5. ИК спектр поглощения пленок полученных в среде аргона (кривая 1) и в аргоноводородной смеси газов при концентрации водорода 30% (кривая 2) и при концентрации водорода 40% (кривая 3) на стеклянных подложках.

Подробно исследованные [5] валентные колебания моногибридных групп, локализованных на поверхностях монокристаллического и аморфного кремния, имеют частоты $\sim 2100 \text{ см}^{-1}$. 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).

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

Наблюдение в длинноволновом инфракрасном диапазоне только пиков 2100 и 2300 см^{-1} говорит о недостаточном количестве Si-H и H-Si-H связей в полученных образцах. Естественным следствием этого является слабое гидрирование пленки и относительно малые энергии активации, составляющие в максимуме $0,25 \text{ эВ}$ по сравнению с аналогичными образцами полученных разложением SiH_4 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, установочные предположения о возможности использования метода магнетронного распыления для получения активных слоев тонкопленочных полупроводниковых приборов большой площади, вполне реальны. А задача эффективного гидрирования аморфной структуры, при этом, основывается на взаимодействии выбиваемых кремниевых атомов с аргоново-водородной плазмой.

Варьирование концентрации водорода в рабочей камере дало возможность более целенаправленно гидрировать кремниевую пленку в процессе роста и тем самым постепенно изменять ширину оптической зоны, а это дает возможность строить широкополосные оптические приемники.

Малые кинетические параметры, обусловленные недостаточной концентрацией водорода в полученных образцах, требуют дальнейшего увеличения степени гидрации по средством изменять состояние водорода. А то есть, расщепление молекулярного H_2 и дополнительное возбуждение его атома, что в свою очередь приведет к увеличению пар Si-H в осаждаемой молекулярном потоке.

Список литературы

1. Vivek Subramanian, Krishna C. Saraswat, Optimization of Silicon-Germanium TFT's Through the Control of Amorphous Precursor Characteristics // IEEE Transactions on Electron Devices.-1998.- Vol. 45, No.8.-p.1690 -1695.
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. Nascetti A., Caputo D., Amorphous Silicon Phototransistor as Nonlinear Optical Device for High Dynamic Range Imagers // IEEE Transactions on Electron Devices.-1999.- Vol. 49, No.3.-p.395-399.
4. Frank F.R., Faller A. H. High-Temperature CVD for Crystalline-Silicon Thin-Film Solar Cells// IEEE Transactions on Electron Devices.-1999.- Vol. 46, No. 10 (October).-p.2048-2054.
5. А.А. Онищук, В.Н. Панфилов Механизм термического разложения силанов/ Успехи химии 70(4), 2001г., с.368-379.

Биков М.О., Мазінов А.С., Каравайников А.В. Зміни властивостей аморфних кремнієвих плівок залежно від концентрації водню в плазмі. // Учені записки Таврійського національного університету ім. В. І. Вернадського. – 2007. – Серія «Фізика». - Т. 20 (59). - № 1. - С. 98-104.

Представлено результати досліджень вплив різної концентрації водню в аргонно-водородній плазмі на електричні й оптичні властивості плівок аморфного гідрогенізованого кремнію, отриманих методом магнетронного розпилення при площі плівок до 30 см². Значення оптичної ширини забороненої зони й енергії активації, вирощених гідрованих напівпровідникових слоїв, збільшилися від 1,69 еВ до 1,75 еВ і від 0,15 еВ до 0,25 еВ, відповідно. Однак, збільшення водню в кремнієвій структурі привело до розмивання спектра й зменшення коефіцієнта поглинання.

Ключові слова: аморфний кремній, гідрування плівок, магнетронне осадження.

Bykov M.A., Mazinov A.S., Karavaynikov A.V. Change of properties of amorphous silicon structure depending on concentration of hydrogen in plasma // Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V.I. Vernadskogo. – 2007. – Series «Fizika». – V. 20 (59). - № 1. – P. 98 - 104.

Influence of various concentration of hydrogen in argon-hydrogen plasma on electric and optical properties of the tapes of hydrogenated amorphous silicon, received by a method magnetron dispersions is investigated at the area of structures up to 30 sm². At films a-Si:H, besieged at the maximal concentration of hydrogen in the chamber, values of optical width of the forbidden zone (E_g) and energy of activation (E_a) have increased till 1.75 eV and 0.25 eV, accordingly. Thus the width of a spectrum has increased, and the factor of absorption has changed.

Keywords: amorphous silicon, hydrogenation films, magnetron sputtering.

Поступила в редакцію 29.01.2007 г