

## МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ ПУТЕМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА

*И.Н.Трапезникова, О.И.Коньков, Е.И.Теруков, С.Г.Ястребов*

В работах, посвященных исследованиям структурных, оптических и электрофизических свойств гидрированного аморфного карбида кремния  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  ( $0 < x < 1$ ), показано, что с ростом  $x$  — количества углерода в пленке — резко увеличивается плотность структурных дефектов, таких как оборванные связи и микропоры [1], отрицательно влияющих на транспортные и оптические свойства [2]. Роль водорода при этом заключается в пассивации оборванных связей, что решающим образом влияет на физические свойства пленок. В свою очередь встраивание водорода и его поведение в материале сильно зависит от условий выращивания пленки и отжига [3–5]. В работе [6] было показано, что в результате отжига пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  в вакууме при температурах до  $400^\circ\text{C}$  происходит структурная перестройка материала, сопровождающаяся значительным уменьшением концентрации оборванных связей.

Нами исследовались структурные изменения, происходящие в пленках  $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{:H}$ , т.е. состава, близкого к стехиометрическому, при отжиге в высоком вакууме и в водородной плазме в температурном интервале  $250\text{--}800^\circ\text{C}$ .

Пленки были получены высокочастотным разложением газовых смесей ( $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2/\text{Ar}$ ) в условиях, описанных в [6]. Режимы выдержки в водородной плазме (40 МГц, 0.2 Торр) выбирались таким образом, чтобы провести полный динамический отжиг разупорядоченностей аморфной сетки с учетом диффузии водорода в материале.

### 1. Методика эксперимента

Состав пленок определялся с помощью Оже-спектроскопии и метода рентгеновского спектрального анализа. Характер химических связей входящих в состав пленок атомов и их концентрации оценивались с помощью ИК-спектроскопии. Показатели преломления пленок  $n$  определялись эллипсометрическим методом [7]. Оптическая ширина запрещенной зоны  $E_g^{\text{opt}}$  определялась экстраполяцией зависимости

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = Bf(h\nu - E_g^{\text{opt}})$$

до пересечения с осью абсцисс,  $\alpha$  — коэффициент поглощения,  $B$  — коэффициент пропорциональности в данной зависимости [1].

Концентрация спинов  $N_s$  оценивалась по данным электронного парамагнитного резонанса. Аморфность/кристалличность структуры пленок контролировалась с помощью метода дифракции рентгеновских лучей. Электрические свойства пленок оценивались по их электропроводности или в некоторых случаях по изменению диодных характеристик на барьерах  $c\text{-Si-a-SiC:H:Pd}$ .

## 2. Экспериментальные результаты

Результаты температурного отжига пленок приведены на рис. 1. В соответствии с данными исследований эффузии водорода из пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  [4] и дифференциальной калориметрии [3] исследуемый температурный диапазон отжига может быть условно разделен на три интервала.

1) Температура отжига  $T_A = 250\text{--}350^\circ\text{C}$ . В этом температурном диапазоне все измеряемые характеристики слабо меняются, причем отсутствуют различия между отжигом в вакууме и в водородной плазме. Как было показано в [3], при этих температурах происходит релаксация структуры аморфной сетки и ее упорядочение без какого-либо изменения состава и связывания атомов. Исследуемый температурный диапазон отжига широко используется для структурной стабилизации и улучшения характеристик аморфных пленок [8].

2) Температура отжига  $T_A = 350\text{--}650^\circ\text{C}$ . В результате вакуумного отжига в этом температурном диапазоне наблюдается уменьшение интегральной интенсивности колебательной моды растяжения ( $\text{Si-H}_n$ ) связей и соответственно числа этих связей, а также концентрации связанного в пленке водорода до значений, меньших  $5 \cdot 10^{22}\text{ см}^{-3}$ .

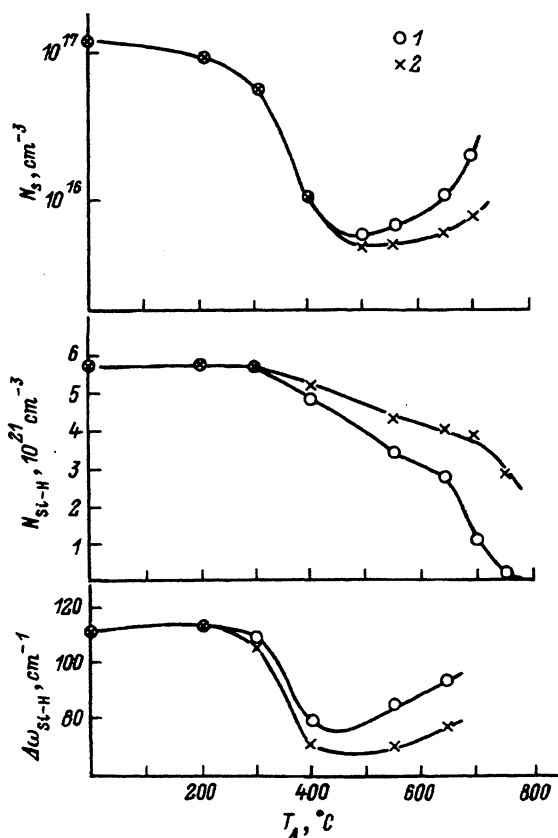


Рис. 1. Плотность спинов  $N_s$ , концентрация  $N_{\text{Si-H}}$  и полуширина  $\Delta\omega_{\text{Si-H}}$  полосы поглощения ( $\text{Si-H}$ ) связей.

1 — вакуум, 2 — плазма.

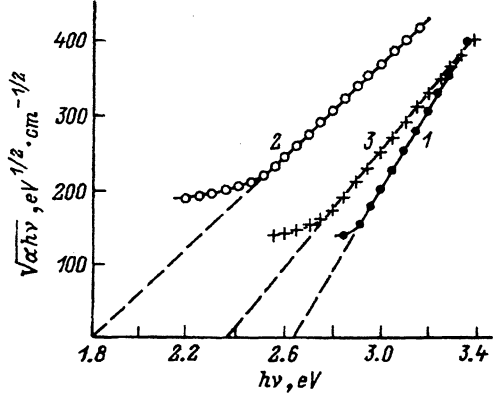


Рис. 2. Спектры поглощения пленок  $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{H}$  (1), отожженных в вакууме (2) и водородной плазме (3) при  $600^\circ\text{C}$ .

Максимум вышеупомянутой полосы поглощения  $\omega^M$  сдвигается от  $2120$  до  $2065\text{ cm}^{-1}$ , при этом значение  $2120\text{ cm}^{-1}$  определяется колебаниями атомов кремния, связанных с атомами водорода в дигидридной конфигурации и расположенных на поверхностях полых объемов в пленках [9]. Связи (Si-C) и (Si-CH<sub>n</sub>) остаются стабильными, концентрация углерода, согласно данным Оже-спектроскопии, остается неизменной. Полуширина полосы поглощения на колебаниях (Si-H<sub>n</sub>) связей (мода растяжения) уменьшается от  $100$  до  $80\text{ cm}^{-1}$ . Концентрация оборванных связей, согласно данным ЭПР, падает до минимального значения порядка  $3 \cdot 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  при  $T_A = 450^\circ\text{C}$ , а затем медленно возрастает. Показатель преломления  $n$  изменяется от  $2.64$  до  $1.88$ . Ширина оптической запрещенной зоны уменьшается от  $2.6$  до  $1.8\text{ eV}$ , а коэффициент пропорциональности  $B$  в этой зависимости, связанный с протяженностью хвостов, возрастает (рис. 2).

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. В этом температурном диапазоне наблюдается выход слабо связанного водорода, выстилающего внутренние поверхности микропор. Процесс сопровождается их «схлопыванием», высвобождением атомов водорода с поверхности микропор и последующим их захватом на близлежащие оборванные связи. При температурах выше  $450^\circ\text{C}$  наблюдается выход из аморфной сетки сильно связанного в конфигурации (Si-H) водорода. Образующиеся таким образом оборванные связи могут замыкаться друг на друга либо сразу же, либо после некоторой структурной перестройки. В результате этого процесса их концентрация возрастает, а параметры пленки деградируют.

В этом температурном интервале проявляются различия между пленками, отожженными в вакууме и в водородной плазме.

После отжига пленок в водородной плазме положение максимума  $\omega^M$  полосы поглощения на колебаниях (Si-H) связи остается практически постоянным либо немного увеличивается, указывая на доминирующую роль поверхностно-связанного водорода; полуширина этой полосы резко уменьшается до  $65\text{ cm}^{-1}$ . Концентрация оборванных связей практически не меняется. Содержание водорода в пленках остается практически постоянным. Оптическая ширина зоны  $E_g^{\text{opt}}$  меняется примерно до  $2.4\text{ eV}$ . Значение показателя преломления проходит через свое минимальное значение при  $T_A = 450^\circ\text{C}$ , а затем увеличивает-

ся до значения, типичного для кристаллического карбида кремния — 2.64. Исследования структуры пленок методом дифракции рентгеновских лучей свидетельствуют о наличии начальных стадий процесса кристаллизации. Электрическая проводимость пленок падает до величины порядка  $5 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. В процессе отжига в водородной плазме происходит эффективная пассивация образующихся при отжиге оборванных связей. Сам же процесс отжига в водородной плазме можно представить в виде следующей последовательности процессов: а) структурная релаксация пленок с тенденцией к кристаллизации; б) разрыв  $(\text{Si}-\text{H}_n)$  связей и эффузия водорода; в) последующая структурная релаксация, сопровождающаяся уменьшением свободной энергии оборванных связей и замыканием их друг на друга; г) эффективная пассивация оборванных связей атомами водородной плазмы. Далее эта последовательность повторяется. Происходящие в указанной последовательности процессы приводят к формированию некоторых упорядоченных областей, включенных в аморфную сетку. При этом оборванные связи выталкиваются на поверхность таких областей, где затем эффективно пассивируются. Таким образом, мы можем говорить о структурных и композиционных флуктуациях в пленках  $\alpha\text{-SiC:H}$ , где упорядоченные квазикристаллические области сетки SiC с малой концентрацией водорода окружены разупорядоченными низкотемпературными SiC:H областями с низкой концентрацией водорода. Материал в упорядоченных областях обладает низкой плотностью локализованных состояний, хорошими оптическими и электрофизическими свойствами. Таким образом, можно говорить об улучшении приборного качества материала стехиометрического состава.

Подтверждением вышесказанного может служить факт получения структур с барьером Шоттки ( $c\text{-Si}/\alpha\text{-SiC:H}/\text{Pd}$ ) с удовлетворительными характеристиками после отжига в водородной плазме [10].

3) Температуры отжига  $T_A$  выше  $650^\circ \text{C}$ . Для этого диапазона типичен процесс разрыва  $(\text{C}-\text{H}_n)$  и  $(\text{Si}-\text{CH}_n)$  связей и наблюдается новая стадия эффузии водорода и структурной перестройки. Параметры пленок при вакуумном отжиге ухудшаются (рис. 1). После плазменного отжига оптические, структурные, электрофизические параметры слабо меняются. Это объясняется конкуренцией двух процессов. Первый — параметры структуры пленок деградируют вследствие разрыва  $(\text{C}-\text{H}_n)$  связей, второй — улучшение параметров и структуры пленки вследствие структурной перестройки и пассивации водородом плазмы. Вследствие реорганизации углеродных связей при увеличении температуры отжига можно ожидать дальнейшей структурной перестройки с переходом к поликристаллической структуре и улучшением характеристик материала.

В результате проведения отжигов в вакууме и в водородной плазме в широком диапазоне температур отжига могут быть сделаны следующие выводы.

Все характеристики пленок меняются вследствие структурной реорганизации и разрыва  $(\text{Si}-\text{H}_n)$  и  $(\text{C}-\text{H}_n)$  связей.

Различия между отжигами в вакууме и водородной плазме проявляются только при температурах выше  $350^{\circ}\text{C}$ .

При отжиге в водородной плазме при  $T_A > 500^{\circ}\text{C}$  могут быть получены пленки с начальными стадиями кристаллизации, пригодные для микроэлектронных применений.

Предлагается гипотетическая модель процесса отжига  $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{H}$ , в которой материал представлен в виде упорядоченных квазикристаллических областей, включенных в разупорядоченные области SiC с высоким содержанием водорода.

Работа частично поддержана USA Department of Defense.

#### Список литературы

- [1] Bullo J., Schmidt M.P. // *Phys. Stat. Sol.* 1987. V. 143. N 1. P. 324–411.
- [2] Liedtke S., Jahn K., Finger F., Fuhs W. // *J. Non. Cryst. Sol.* 1987. V. 97/98. N 5. P. 1083–1086.
- [3] Demichelis F., Crovini G., Pirri C.F., Tresso E., Giamello E., DellaMea G., // *Phys. B.* 1990. V. 170. N 1. P. 149–152.
- [4] Beyer W. // *J. Non. Cryst. Sol.* 1987. V. 97/98. P. 1027–1034.
- [5] Shimizu T., Kumeda M. // *Amorphous Silicon and Related Materials* / Ed. H. Fritsche World Scientific Publishing Company, 1988. P. 633–655.
- [6] Коньков О.И., Трапезникова И.Н., Власенко М.П., Теруков Е.И., Виолина Г.Н. // *ФТТ.* 1992. Т. 34. N 1. P. 326–328.
- [7] Аверьянов В.Л., Федоров В.А., Ястребов С.Г. // *ЖТФ.* 1994. Т. 36. № 1. С. 103–117.
- [8] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния* / Под ред. Дж. Джоунополуса и Дж. Люковски. М.: Мир, 1987. Т. 1.
- [9] Stein H.I., Myers S.M., Follstaedt D.M. // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73. N 6. P. 2755–2764.
- [10] Konkov O.I., Trapeznikova I.N., Terukov E.I. // 5th Intern. Conf. on SiC and Related Materials Washington, D.C., 1993. P. Mo C4.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
25 марта 1994 г.