

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© И.А. Попов

Московский энергетический институт,
105835 Москва, Россия
(Получена 14 сентября 1994 г. Принята к печати 31 мая 1995 г.)

Свойства тонких пленок аморфного гидрогенизированного кремния зависят как от химического состава, так и от структурных особенностей. Предлагается метод управления свойствами пленок $a\text{-Si:H}$ путем модификации подсистемы дефектных состояний. Наблюдаемые эффекты рассматриваются в рамках модели локализованных фононов.

Введение

В настоящее время аморфный гидрогенизированный кремний ($a\text{-Si:H}$) является наиболее широко распространенным материалом тонкопленочной электроники аналогично тому, как монокристаллический кремний является базовым материалом для электроники на кристаллах. Область применения $a\text{-Si:H}$ постоянно расширяется, но в последнее время ощущается сдерживающее влияние со стороны недостаточной временной стабильности электрических характеристик активных тонкопленочных приборов на его основе.

Создание пленок $a\text{-Si:H}$ с повышенной устойчивостью к внешним воздействиям представляет задачу, привлекающую к себе пристальное внимание исследователей. Рассматриваются варианты по совершенствованию технологического процесса напыления пленок с целью получить оптимальное распределение связей кремний-водород (использование эффекта псевдолегирования $a\text{-Si:H}$ с целью получения пленок с заданными свойствами) [1]. Исследуется возможность стабилизации структуры пленок путем введения, например, азота [2]. Но, с другой стороны, меньшая термодинамическая устойчивость некристаллических материалов приводит к возможности управлять свойствами материалов путем изменения его структуры при неизменном химической

составе — метод структурной модификации [3]. Идея применения метода структурной модификации к $a\text{-Si:H}$ очень привлекательна.

В свете вышеизложенного цель работы может быть сформулирована следующим образом: изучение возможности структурной модификации пленок $a\text{-Si:H}$; выбор внешнего воздействия, реализующего структурную модификацию; исследование изменений электрофизических свойств пленок в результате структурной модификации.

Как было показано в [3], возможность структурной модификации свойств материала может быть оценена по коэффициенту эффективности структурной модификации K_{sme} :

$$K_{sme} = \left[(V_e - K) / K(1 - I_c - M) \right] \exp(E_1/E_2), \quad (1)$$

где V_e — среднее количество валентных электронов на атом, K — среднее координационное число, I_c — степень металлизации связей, E_1 — энергия внешнего воздействия, E_2 — энергия связей.

Для случая аморфного кремния, характеризуемого жесткой, пространственно увязанной системой ковалентных связей, коэффициент эффективности структурной модификации равен нулю. Введение однокоординированных атомов водорода в такую структуру ведет к уменьшению среднего координационного числа для связей Si-Si, как следствие величина K_{sme} увеличивается, хотя по сравнению с халькогенидными стеклообразными полупроводниками (ХСП) величина K_{sme} мала и для пленок $a\text{-Si:H}$ приборного качества с 10% водорода составляет 0.02.

Величина коэффициента эффективности структурной модификации говорит о том, что структурная модификация свойств не очень эффективна для пленок $a\text{-Si:H}$. С другой стороны, известно сильное влияние условий получения на свойства пленок, особенно на свойства, определяемые электронной подсистемой. Эти факты позволяют взглянуть на рассматриваемый вопрос под несколько иным углом: структурная модификация свойств $a\text{-Si:H}$ заключается в изменении концентрации и типа дефектов за счет перестройки их локального окружения, а не за счет изменения всей структуры как для случая ХСП. Соответственно изменяются требования к воздействию, путем которого проводится структурная модификация, — наиболее эффективны будут воздействия, влияющие преимущественно на дефекты.

Структурная неупорядоченность оказывает свое влияние не только на электрические и оптические свойства материала, но и приводит к особым фоновым эффектам, которые не существуют в кристаллах.

С самого начала развития физики некристаллических тел указывалось [4] на то, что в непериодической решетке возможно наряду с «классическими» фононами появление локализованных фононов. Локализованные моды колебаний появляются, когда из-за взаимодействия с дефектами новая мода выпадает из сплошного спектра частот, свойственных материалу. Изучение таких фононов представляет огромный интерес. Так как локализация фононов происходит на дефектных центрах, это может привести к их локальному отжигу или генерации новых дефектов, что открывает большие возможности по модификации структуры материала и управлению его свойствами. К

сожалению, существование подобных фононов до сих пор не показано экспериментально [5].

В создавшейся ситуации большое внимание уделялось методам моделирования фононов в некристаллической решетке. Так, Люковски показал [6], что в $a\text{-Si:H}$ моды колебаний 2000 и 600 см^{-1} являются пространственно локализованными. В работе Патона и Виннера [7] проведен точный расчет фононного спектра некристаллического материала численными методами. Результаты расчета свидетельствуют о том, что разупорядоченность материала еще не приводит к появлению фононов с частотами, отделенными от континуума, свойственного кристаллам. Качественные изменения происходят после добавления в систему атомов иного сорта, в зависимости от их концентрации и массы. $a\text{-Si:H}$ приборного качества с концентрацией водорода порядка 10% и отношением масс атомов $\text{Si/H} = 14/1$ с точки зрения расчета [7] является материалом, в котором особенно отчетливо должны проявиться локализованных фононы. Недостаточное внимание к этому факту возможно объясняется тем, что данные работы проводились задолго до синтезирования и широкого использования $a\text{-Si:H}$.

Итак, теоретическая возможность структурной модификации отлична от нуля только для гидрогенизированных пленок $a\text{-Si}$. При введении в $a\text{-Si}$ водорода также изменяется фононный спектр материала — появляются пространственно и энергетически локализованные фононы. Точечное поглощение таких фононов в кластерах, содержащих группы Si-H_n (например слабая связь Si-Si вблизи группы Si-H_n , может приводить к локальной перестройке структуры и (или) изменению состояний водорода, что в свою очередь приведет к изменению электрофизических свойств материала.

Эксперимент

Вопрос о выборе способа возбуждения локализованных фононов может быть решен на основе анализа существующих литературных данных. Поскольку требуется выделить эффекты, связанные именно с локализованными фононами, невозможно использовать отжиг, белый свет, электрическое поле дополнительной гидрогенизацию, так как это методы воздействия на структуру в целом, а не только на дефектные центры. Для достижения поставленной цели в данной работе используется ультрафиолетовое излучение (УФ).

Так как УФ поглощается в тонком приповерхностном слое пленки, это снимает вопрос о том, что определяет изменения вольт-амперных характеристик (ВАХ) тонкопленочных транзисторов (ТПТ) при облучении видимым светом: генерация дополнительных локализованных состояний или границы раздела $a\text{-Si:H}$ — диэлектрик. Также используется возможность модификации спектра локализованных состояний, связанная с тонкими фононными взаимодействиями, так как области возбуждения и поглощения фононов разнесены пространственно.

К настоящему моменту существуют экспериментальные работы по изучению взаимодействия УФ с пленками $a\text{-Si:H}$ толщиной до 3 мкм, например [8], результаты которых могут быть объяснены в рамках модели локализованных фононов.

Поскольку данная работа проводилась в рамках решения задачи повышения стабильности [9–12] характеристик тонкопленочных транзисторов на основе $a\text{-Si:H}$, основной тестовой структурой являлся транзистор с нижним затвором, шириной канала $W = 90$ мкм и длиной $L = 8$ мкм. В качестве подзатворного диэлектрика использовался SiO_xN_y толщиной 0.15 мкм. Для изучения физических процессов в пленках использовались методы исследования: а) температурной зависимости проводимости в диапазоне 100–400 К; б) эффекта поля, в) токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ); г) оптических свойств (метод постоянного фототока (МПФ) и в меньшей степени ИК спектроскопия) и соответствующие тестовые структуры.

Исследуемые пленки $a\text{-Si:H}$, толщиной от 0.2 до 1 мкм, изготавливались разложением моносилана в плазме в широком диапазоне технологических параметров: $T_s = 220\text{--}260^\circ\text{C}$, $P = 325\text{--}425$ мТор, $W = 0.05\text{--}0.15$ Вт/см². Эффект структурной модификации в большей или меньшей степени наблюдается для всех образцов. Однако приведенные в статье результаты относятся к пленкам, пригодным по электрическим характеристикам для создания на их основе ТПТ. Такие образцы содержали порядка 10% водорода. Интенсивность УФ 6 мВт/см² при энергии фотонов 3.4 эВ. Облучение проводилось при комнатной температуре. Сравнение спектров плотности локализованных состояний (ПЛС) проводилось для пленок, полученных в едином технологическом цикле.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 приведены экспериментальные сток-затворные ВАХ ТПТ после различного времени обработки в УФ излучении. Анализируя результаты, можно выделить положительные и отрицательные стороны воздействия УФ. К положительным относятся: а) уменьшение тока выключенного состояния I_{off} , б) постоянство тока включенного состояния I_{on} , в) увеличение крутизны; и к отрицательным — увеличение порогового напряжения U_{th} . Кроме того, обработка в УФ приводит к резкому возрастанию устойчивости ТПТ к воздействию температур и электрических полей [13]. Оптимальное время обработки пленок толщиной 0.25 мкм — 120 мин (что соответствует дозе порядка 10^{19} см⁻²).

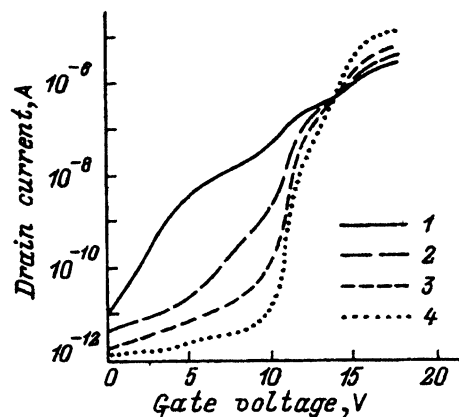


Рис. 1. Сток-затворные ВАХ ТПТ после различного времени обработки в УФ, мин: 1 — 0, 2 — 60, 3 — 90, 4 — 120.

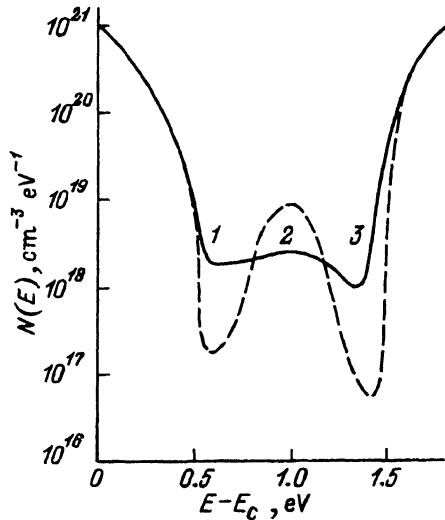


Рис. 2. Спектр ПЛС: необработанного образца (сплошная линия) и после обработки в УФ (доза 10^{19} см^{-2} , пунктирная линия): 1 — по результатам МПФ; 2 — по результатам моделирования температурной зависимости проводимости; 3 — по результатам ТОПЗ, эффекта поля, моделирования температурной зависимости проводимости.

С увеличением толщины пленки увеличивается и время обработки, необходимое для достижения тех же результатов. При превышении оптимального времени обработки изменения в ВАХ ТПТ идут в обратном направлении и аналогичны изменениям ВАХ при отжиге.

Основываясь на том, что изменение электрических свойств материала в таких пределах должно быть связано с изменением спектра ПЛС, мы уделили этому вопросу особое внимание. Используемый комплекс экспериментальных и математических методов позволяет провести сравнение спектров ПЛС фактически по всей ширине запрещенной зоны.

С помощью ТОПЗ определяется спектр плотности локализованных состояний между уровнем Ферми и дном зоны проводимости. Для обработанных образцов энергетический интервал, на котором определяется спектр ПЛС, значительно расширяется. При этом наблюдается уменьшение абсолютного значения плотности состояний глобальном минимуме.

МПФ позволяет регистрировать изменения в спектре ПЛС вблизи валентной зоны и оценивать энергию Урбаха из кривых поглощения. Для обработанных образцов регистрируется резкое (на порядок) снижение плотности локализованных состояний на уровне 0.6 ± 0.1 эВ выше потолка валентной зоны и уменьшение энергии Урбаха в пределах 10%.

Совместный анализ экспериментальных данных по ТОПЗ, МПФ, эффекту поля, температурной зависимости проводимости в сочетании с компьютерным моделированием приводит к следующим спектрам ПЛС (рис. 2) для случаев необработанного образца и после обработки в УФ излучении в течение 120 мин (доза 10^{19} см^{-3}). Как следует из рис. 2, влияние обработки в УФ с дозой $1 - 10^{19} \text{ см}^{-2}$ на спектр плотности локализованных состояний заключается в уменьшении ширины хвостов зон при пропорциональном росте плотности глубоких состояний.

Для объяснений наблюдаемых эффектов можно использовать следующую схему (рис. 3). Поглощение УФ в приповерхностном слое

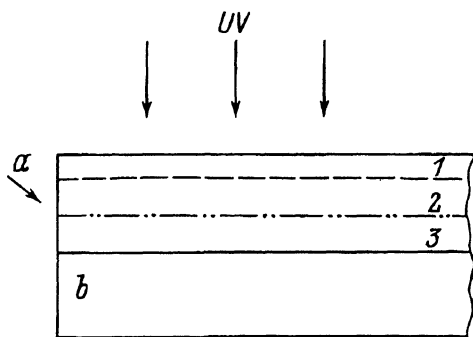


Рис. 3. Структурная модификация a -Si:H под действием УФ: 1 — область поглощения УФ излучения, 2 — область структурной модификации, 3 — движение фронта структурной модификации; a — пленка a -Si:H, b — подложка.

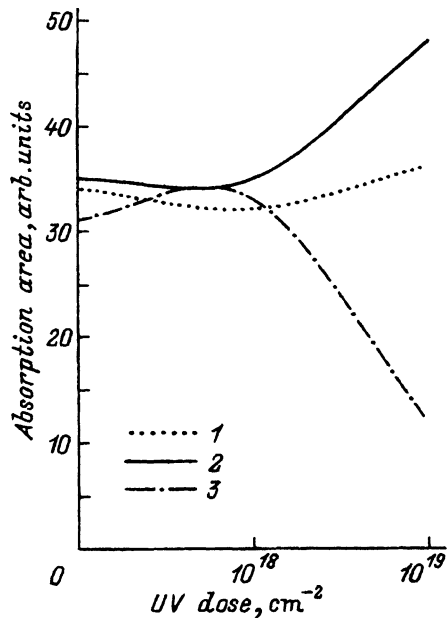


Рис. 4. Доля различных пиков в суммарной полосе поглощения водорода в связях Si-H, Si-H_{2,3} в зависимости от дозы УФ облучения. Положение максимумов пиков, см⁻¹: 1 — 590, 2 — 610, 3 — 640.

a -Si:H приводит к возникновению области интенсивной генерации-рекомбинации носителей заряда, которая является мощным источником фононов. Распространяющиеся в толщу материала фононы локализируются на дефектных центрах, что приводит к появлению структурно-возбужденных областей. Избыток энергии в структурно-возбужденной области может сниматься за счет локальной перестройки атомной структуры, т.е. локального отжига, локализирующего фононы дефекта. Происходящее при этом перераспределение плотности локализованных состояний и стабилизация электрофизических параметров a -Si:H может быть описана с термодинамических позиций. В принципе все дефекты разделяются на «стабильные» и «нестабильные».

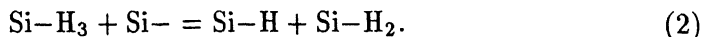
Стабильные оборванные связи появляются как следствие релаксации системы к состоянию с минимально возможной полной энергией. В этом случае разрыв искаженной связи будет служить эффективному стоку избыточной энергии, снижению полной энергии системы. Существование оборванной связи в этом случае энергетически выгодно, что служит залогом ее стабильности.

Метастабильные дефекты не понижают полную энергию системы и обязаны своим появлением несовершенству технологии изготовления пленок a -Si:H. Одним из ярких примеров может служить комплекс, включающий слабую связь Si-Si и группу Si-H_n, являющийся потенциальным источником нестабильности за счет избыточной энергии деформации связей. Стабильность электрофизических параметров a -Si:H

определяется соотношением связей первого и второго типа. Локализация фононов приводит к локальному возбуждению структуры и отжигу метастабильных дефектов. Однако, как плата за уменьшение их концентрации, растет концентрация стабильных оборванных связей. Изменения в спектре ПЛС подтверждают высказанное предположение.

Таким образом, структурная модификация свойств пленок α -Si:H при обработке в УФ происходит за счет перекачки дефектов второго типа в дефекты первого типа. При этом электрические характеристики ТПТ, так же как и их стабильность, только улучшаются.

Для анализа изменений конфигурации связей Si-H_n использовалась следующая процедура. Пик поглощения в интервале 500–700 см⁻¹ аппроксимировался суперпозицией трех распределений Гаусса для: 590 см⁻¹ — связи Si-H₂, 610 см⁻¹ — связи Si-H, 640 см⁻¹ — связи Si-H₃. Относительный вклад (к 100%) каждого из пиков поглощения при увеличении дозы УФ показан на рис. 4. Для оптимальной дозы, когда фронт локализации и поглощения фононов прошел через всю пленку, концентрация связей Si-H максимальна при снижении доли связей Si-H₃. Следует также отметить постепенное «просветление» пленки в диапазоне 400–2200 см⁻¹, которое достигает 4–5% для случая оптимальной дозы. Подобные результаты позволяют сделать вывод о том, что часть вновь образовавшихся дефектов типа «стабильная оборванная связь» нейтрализуется за счет процесса:



Распада ранее существовавших комплексов Si-H₂, по-видимому, не происходит.

По мере возрастания дозы облучения фронт структурной модификации сдвигается в глубь пленки (рис. 3). При оптимальной дозе для заданной толщины пленки происходит структурная перестройка α -Si:H непосредственно в подзатворной области. Превышение оптимальной дозы ведет к ухудшению электрофизических параметров, снижению пропускания пленки, размытию максимума в ИК спектре, обусловленного связями Si-H. При облучении транзисторных структур превышение оптимальной дозы также вызывает структурную модификацию границы раздела полупроводник–диэлектрик и собственно диэлектрика. Поэтому изменения в ВАХ ТПТ более значительны, чем можно было ожидать, основываясь только на изменениях свойств собственно α -Si:H.

Заключение

Результаты работы могут быть сформулированы следующим образом.

1. Рассмотрена и проиллюстрирована экспериментально возможность структурной модификации свойств α -Si:H при использовании УФ, что открывает широкие возможности по получению пленок с повышенной устойчивостью к внешним воздействиям.

2. Особенностью структурной модификации свойств пленок α -Si:H является то, что желаемый эффект достигается за счет перестройки подсистемы дефектов, а не всей структуры.

3. При этом модифицируются дефекты, вызванные деформационным беспорядком и в меньшей степени композиционным.

4. Наблюдаемые эффекты рассматриваются в рамках модели, базирующейся на понятии локализованных фононов.

5. Полученные результаты хорошо согласуются с полученными ранее [12] по повышению надежности ТПТ на основе пленок $a\text{-Si:H}$.

Кроме того, хотелось бы отметить, что структурная модификация свойств пленок $a\text{-Si:H}$ должна проявляться в большей степени в изменении электрических и оптических свойств и в меньшей — в изменении механических (плотность, скорость травления) свойств. Такой вывод основывается на том, что в случае $a\text{-Si:H}$ модифицируется подсистема дефектов, а не вся структура. Также требуется более тщательное структурное исследование, в частности псевдолегированных и легированных пленок $a\text{-Si:H}$. Связано это с тем, что локализация фононов идет преимущественно в кластерах, содержащих атомы примеси, что приводит к распределению локализации и поглощению фононов по объему пленки, аналогичному распределению примеси.

Автор выражает благодарность Фонду поддержки молодых ученых и преподавателей МЭИ, сделавшему возможным проведение данных исследований. Особую благодарность автор выражает д-ру физ.-мат. наук Э.Н.Воронкову, канд.физ.-мат. наук В.А.Лигачеву (МЭИ), д-ру физ.-мат. наук А.Г.Казанскому (МГУ), Б.П.Черноротову (НИИМЭ) за чрезвычайно полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова. ФТП, **25**, 1517 (1991).
- [2] А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, Л.А. Стряхилев. ФТП, **25**, 1802 (1991).
- [3] A.I. Popov, N.I. Michalev, V.K. Shemetova. Phil. Mag. B, **47**, 73 (1983).
- [4] D. Adler. In: *Physical properties of amorphous materials*, ed by D.Alder (Plenum Press, 1985).
- [5] P. Brueesch. *Phonons: Theory and Experiments, II* (Springer Verlag, 1986).
- [6] G. Lucovsky. In: *Physical properties of amorphous materials*, ed by D.Alder (Plenum Press, 1985).
- [7] D.N. Payton, W.M. Vischer. Phys. Rev., **154**, 802 (1967).
- [8] G. Gautman, D. Joydeep, R. Swati, A.K. Barua. Appl. Phys. Lett., **55**, 1975 (1989).
- [9] И.А. Попов, В.А. Рудаков, Б.П. Черноротов. Мат. сем. «Аморфные гидрированные полупроводники» (Л., 1991) с. 61.
- [10] Э.Н. Воронков, И.А. Попов, Б.П. Черноротов. Мат. сем. «Аморфные гидрированные полупроводники» (Л., 1991) с. 88.
- [11] И.А. Попов, К.В. Рязанов. Мат. сем. «Шумовые и деградационные процессы в полупроводниковых приборах» (М., МНТОРЭС, 1993) с. 63.
- [12] И.А. Попов, Л.Д. Назарова. ФТП, **28**, 975 (1994).
- [13] Б.И. Казуров, Э.Н. Воронков, И.А. Попов, Б.П. Черноротов. Электронная промышленность, № 3, 25 (1993).

Редактор В.В. Чалдышев

Structural modification of amorphous hydrogenated silicon films with the help of ultra-violet radiation

I.A. Popov

Moscow Power Engineering Institute, Moscow E-250, Russia