

06;12

Модифицированный метод плазмохимического газофазного осаждения нанокристаллического кремния

© В.Г. Голубев, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Н.А. Феоктистов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 21 апреля 1998 г.

Реализована модификация технологии плазмохимического газофазного осаждения нанокристаллического Si, сочетающая в одном технологическом цикле стандартный метод высокочастотного тлеющего разряда и метод разряда с полым катодом. Объемная доля нанокристаллитов монотонно изменялась вдоль слоя, в то время как их размер оставался постоянным. Исследованы электрические и оптические характеристики полученных пленок.

Тонкие пленки кремния со смешанным аморфно-кристаллическим фазовым составом и размером кристаллитов в пределах 20–100 Å привлекают в последнее время пристальное внимание как в связи с исследованием их свойств, связанных с квантово-размерными эффектами [1], так и с перспективами практических применений. Синтезированные материалы являются системой кристаллических кремниевых квантовых точек, объемная доля которых может превышать 50%. А интерфейс нанокристалл–аморфная матрица представляет собой гетеропереход с туннельно-прозрачным диэлектриком [2]. С точки зрения технических применений следует отметить: возможность повышения проводимости до значений, превышающих $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при легировании [3,4], и, как следствие этого, улучшение вольт-амперных характеристик $p-i-n$ структур с такими слоями; использование в качестве широкозонных окон в фотопреобразователях [5]; наблюдение фото- и электролюминесценции в видимой области спектра при комнатной температуре [6,7].

Представляет несомненный интерес выявление связи электрических и оптических характеристик нанокристаллического кремния (nc -Si) с размерами, объемной долей нанокристаллитов, а также свойствами гетерограниц между нанокристаллитами и аморфной матрицей. Обычно для проведения таких исследований используют nc -Si, полученный

либо в различных технологических режимах, либо в серии однотипных технологических процессов. В этих случаях, как правило, одновременно меняются как размеры, так и объемная доля нанокристаллитов. Поэтому получение в течение одного процесса осаждения слоев с фиксированным размером и изменяющейся объемной долей кристаллитов позволило бы сделать более достоверными выводы о влиянии данных параметров на электрические, оптические и излучающие свойства *nc*-Si. Для решения этой задачи предложена модификация процесса плазмохимического газофазного осаждения (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition — PE CVD), позволяющая получать пленки с заданным размером и монотонно меняющейся вдоль слоя объемной долей кристаллитов в аморфной матрице.

Гидрогенизированный *nc*-Si изготавливался методом PE CVD в условиях сильного разбавления силана водородом. Примененный способ отличался от стандартного [8] соединением двух типов высокочастотных разрядов в одном технологическом процессе. Для этого в центре высокочастотного электрода создавалось отверстие (см. рис. 1), вблизи которого при повышении ВЧ напряжения пороговым образом зажигался самостоятельный интенсивный разряд при сохранении однородного ВЧ разряда по всей площади электрода. Таким образом реализовывалось совмещение разряда с полым катодом (hollow cathode) [9], в зоне которого происходило более интенсивное разложение силана, и обычного ВЧ разряда в диодной системе.

Цилиндрический нагреваемый электрод, на котором находилась круглая подложка, был заземлен по ВЧ составляющей и имелась возможность подавать на него постоянное отрицательное смещение 0–300 В. Параметры технологического процесса были следующие: концентрация силана в водороде 2–6%, давление рабочей смеси 0.3–1 Торр, расход рабочей смеси 10–30 сссм, температура 100–300°C, удельная ВЧ мощность 0.3–3 W/cm², частота 17 МГц.

При определенном сочетании технологических параметров и использовании подложки достаточно большого диаметра (около 75 мм) удалось в одном процессе осаждения реализовать радиальную зависимость объемной доли кристаллитов в осаждаемой пленке. Объемная доля кристаллитов возрастала при удалении от центра подложки от 0 до 25%. При этом размер кристаллитов изменялся меньше чем на 5%. Такой способ получения *nc*-Si позволил достоверно определить зависимости электрических и оптических свойств пленок от объемной доли содержащихся в них кристаллитов одинакового размера.

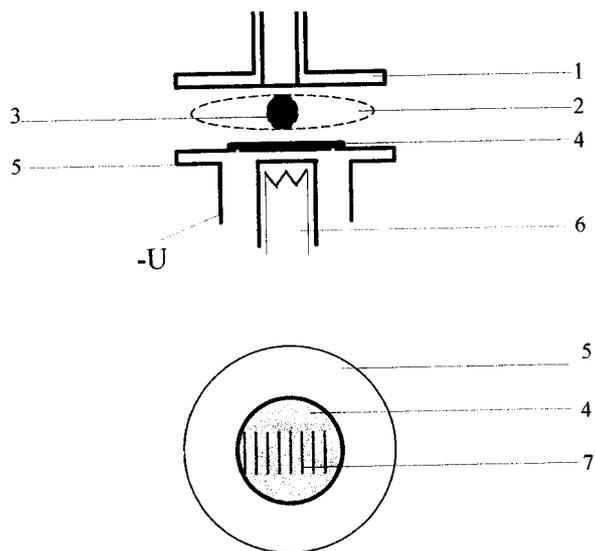


Рис. 1. Схема установки модифицированного процесса плазмохимического газофазного осаждения пленок *nc-Si*. 1 — высокочастотный электрод с отверстием; 2 — область горения однородного разряда; 3 — область горения интенсивного разряда, 4 — подложка; 5 — нагреваемый электрод, заземленный по ВЧ составляющей; 6 — нагреватель; 7 — гребенка металлических электродов. Внизу показано расположение подложки на нагреваемом электроде.

Осаждение *nc-Si* выполнялось на круглые подложки из плавленого кварца и кристаллического кремния. Для *in situ* контроля скорости роста и оптических параметров использовалась методика лазерной интерферометрии при угловом падении луча на подложку. Скорость роста пленок составляла 0.3–1.0 Å/с для однородного разряда. При осаждении в условиях совместного горения однородного разряда и разряда с полым катодом скорость роста увеличивалась до 2 Å/с.

Объемная доля и размер нанокристаллитов определялись из численной обработки спектров рамановского рассеяния с учетом пространственного конфайнмента фононов [10]. Измерялись также проводимость и оптическое пропускание полученных слоев. Из обработки ИК спектров пропускания определялось содержание водорода, которое составляло 17–37% в зависимости от режимов осаждения.

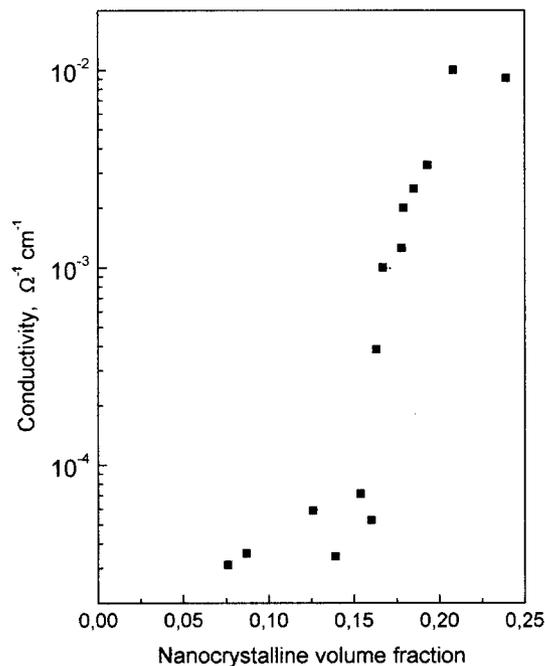


Рис. 2. Зависимость проводимости пленок *nc*-Si от объемной доли нанокристаллитов для образца с размерами кристаллитов $\sim 40 \text{ \AA}$.

Для измерений электропроводности вдоль диаметра подложки напылялась гребенка металлических электродов размером $3 \times 1 \text{ mm}$ каждый с расстоянием между ними около 1 mm (см. рис. 1). Измерение оптического пропускания и рамановских спектров выполнялось между соседними электродами этой гребенки. На рис. 2 представлена зависимость проводимости от объемной доли нанокристаллитов кремния с размерами $(40 \pm 2) \text{ \AA}$ вдоль слоя в радиальном направлении. Наблюдалось резкое возрастание проводимости при превышении объемной доли кристаллитов величины $\simeq 16\%$. Полученный результат можно интерпретировать как возникновение порога протекания в системе проводящих кремниевых нанокристаллитов, внедренных в диэлектрическую аморфную матрицу [10].

Ширина оптической запрещенной зоны (E_g) определялась из обработки спектров поглощения пленок в соответствии с зависимостью Тауца $\alpha \sim (E - E_g)^2$. Наблюдалось возрастание E_g от 1.8 eV в точке, расположенной в центре подложки, до 2.0 eV на краю, где объемная доля нанокристаллитов превышала 20%.

Таким образом, реализован модифицированный процесс PE CVD, позволяющий в течение одного цикла осаждения получать пленку с монотонно изменяющейся вдоль слоя объемной долей кремниевых нанокристаллитов в аморфной матрице при сохранении их размера. Исследованы электрические и оптические характеристики *nc-Si* в зависимости от объемной доли кристаллитов.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 98-02-17350) и программы INCO-COPERNICUS (grant PL97-8104).

Список литературы

- [1] *Takagi H., Ogawa H., Yamazaki Y., Nakagiri T.* // Appl. Phys. Lett. 1990. V. 56. N 24. P. 2379–2380.
- [2] *Hui G.Y., O'Connell R.F., He Y.L., Yu M.B.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 6. P. 3945–3948.
- [3] *He S.S., Williams M.J., Stephens D.J., Lucovsky G.* // J. Non-Cryst. Sol. 1993. V. 164 & 166. P. 731–734.
- [4] *He Y., Yin C., Cheng G., Wang L., Liu X., Hu G.Y.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. N 2. P. 797–803.
- [5] *Hollingworth R.E., Bhat P.K., Madan A.* // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97 & 98. P. 309–314.
- [6] *Liu X., Tong S., Wang L., Chen G., Bao X.* // J. Appl. Phys. 1995. V. 78. N 10. P. 6193–6195.
- [7] *Tong S., Liu X., Wang L., Yan F., Bao X.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. N 5. P. 596–598.
- [8] *Hamasaki T., Kurata H., Hirose M., Osaka Y.* // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. N 12. P. 1084–1086.
- [9] *Horwitz C.M., Boronkay S., Gross M., Davies K.* // J. Vac. Sci. Technol. 1988. V. A6. N 3. P. 1837–1842.
- [10] *Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1348–1353.