

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 621.315.592

На правах рукописи

КАБЛАНБЕКОВ БОЛАТ МУКАМЕТКАЛИЕВИЧ

**Исследование и модификация электронных свойств пленок аморфного
водородизированного кремния, полученных разложением силана**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук,
профессор КазНУ Таурбаев Т.И.

Республика Казахстан
Алматы, 2006

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ. ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	4
	ВВЕДЕНИЕ	5
1	МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ И ЕГО СВОЙСТВА	9
1.1	Методы получение силана	9
1.2	Методы получения пленок a-Si:H	12
1.2.1	Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)	12
1.2.1.1	НомоCVD ($T_{II} < T_I$)	13
1.2.1.2	CVD при $T_{II} \geq T_I$	13
1.2.1.3	ФотоCVD	15
1.2.2	Ионно-реактивное распыление	15
1.2.3	Разложение силана в высокочастотном разряде	16
1.2.4	Разложение силана в тлеющем разряде постоянного тока	18
1.2.4.1	Катодный тлеющий разряд	19
1.2.4.2	Ближний тлеющий разряд	19
1.2.4.3	Многополосный тлеющий разряд	20
1.2.4.4	Тлеющий разряд Пеннинга	20
1.2.5	Электролизный способ получения пленок a-Si:H	20
1.2.6	Другие методы получения a-Si:H (метод газоструйного химического осаждения)	21
1.3	Методы перекристаллизации	23
1.4	Электронные свойства a-Si:H	26
1.4.1	Структура	26
1.4.2	Локализованные электронные состояния	28
1.4.3	Оптические свойства	30
1.4.3	Электрические свойства	32
1.4.5	Фотопроводимость	34
1.5	Современное состояние проблемы получения пленок a-Si:H, исследования и модификации их электронных свойств. Постановка задачи	36
2	ИЗГОТОВЛЕНИЕ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ	39
2.1	Получение газов для изготовления пленок a-Si:H	39
2.1.1	Получение силана без примесей	39
2.1.1.1	Технология получения силицида магния	39
2.1.1.2	Получение силана на основе силицида магния	43
2.1.2	Получение смеси силан-силлилфосфин	47
2.1.3	Получение смеси силана с фосфином ($SiH_4 + PH_3$)	50
2.2	Изготовление пленок a-Si:H	54
2.2.1	Установка для получения пленок a-Si:H	54
2.2.2	Кинетика роста пленок a-Si:H	56
2.3	Перекристаллизация пленок	57

	Выводы	59
3	ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ	60
3.1	Оптические свойства пленок a-Si:H	60
3.1.1	Влияние отжига на оптические свойства пленок a-Si:H	61
3.1.2	Влияние металла-катализатора на изменения оптических параметров пленок a-Si:H при отжиге	66
3.2.	Исследование электрических свойств a-Si:H	69
3.2.1	Электрические свойства нелегированных пленок	69
3.2.2	Электрические свойства пленок a-Si:P:H	69
3.2.3	Электрические свойства пленок легированных порошковым методом	72
3.3	ИК-спектры a-Si:H	74
3.4	Спектры комбинационного рассеяния света пленок a-Si:H	79
3.5	Исследование пленок a-Si:H методом постоянного фототока	82
	Выводы	85
4	ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ	87
4.1	Фоторезистор на основе a-Si:H	87
4.2	Солнечные элементы на основе a-Si:H	92
4.2.1	Структура и изготовление солнечного элемента	92
4.2.2	Получение и свойства проводящего прозрачного покрытия ZnO:Al	93
4.2.3	Характеристики солнечного элемента	95
	Выводы	99
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	102

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ. ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 2169-69 – Кремний технический. Технические условия.
ГОСТ 1415-93 – Ферросилиций. Технические требования и условия поставки.
ГОСТ 804-93 – Магний первичный в чушках. Технические условия.

CVD – химическое осаждение из газовой фазы (Chemical Vapor Deposition)

ПЛС – плотность локализованных состояний

СЭ – солнечный элемент

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

a-Si:H – аморфный гидрогенизированный кремний

a-Si – аморфный кремний

H – водород

Si – кремний

α – коэффициент поглощения

C_H – концентрация водорода

E_A – энергия активации

E_C – зона проводимости

E_F – уровень Ферми

E_g – ширина запрещенной зоны

E_V – валентная зона

$N(E)$ – функция распределения плотности состояний

N_S – плотность локализованных состояний

σ_T – темновая проводимость

σ_F – фотопроводимость

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования связана с тем, что объектом изучения является аморфный гидрогенизированный кремний ($a\text{-Si:H}$), который считается весьма перспективным пленочным материалом для фотоэнергетики, полупроводниковой электроники и оптоэлектроники, а также других областей науки и техники [1]. Большой интерес к этому материалу обусловлен не только его ценными для практического применения полупроводниковыми свойствами, но и в связи с научными проблемами, стоящими перед физикой неупорядоченных твердых тел, поскольку еще полностью не определена природа аморфного состояния, не выявлены многие фундаментальные свойства некристаллических тел, каким является и $a\text{-Si:H}$.

В течение многих лет считалось, что аморфный полупроводниковый материал не может быть легирован путем замещения, из-за высокой плотности локализованных состояний, соответственно, невозможно изменить их типы проводимости, что ограничивает их использование. Однако в 1975 г. В. Спир и П. Ле-Комбер показали, что аморфный кремний можно легировать, получая при этом материал как *n*-, так и *p*-типа проводимости [2]. Этими же учеными было обнаружено, что очень важной особенностью рассматриваемого материала является наличие в нем химически связанного водорода, хотя роль водорода в атомной, электронной структуре и механизм легирования еще полностью не выяснены. Пока еще окончательно не определены причины появления структурной неоднородности в пленках $a\text{-Si:H}$, влияние на электронные свойства нанокристаллических и микрокристаллических включений в аморфной матрице, предстоит еще решить вопросы о взаимосвязи между типами дефектов, способами внедрения водорода и процессами рекомбинации. Также недостаточно изучены вопросы, касающиеся связи параметров перекристаллизованного кремния со свойствами исходного аморфного кремния. Слабо изучены свойства пленок $a\text{-Si:H}$, получаемых альтернативными методами по отношению к методу ВЧ-разложения силаносодержащих газовых смесей. И почти отсутствует информация по управлению типом проводимости пленок $a\text{-Si:H}$, кроме как легированием фосфином и дибораном, являющимися сильно токсичными соединениями.

Аморфный гидрогенизированный кремний $a\text{-Si:H}$ – полупроводниковый материал, обладающий рядом таких физических свойств, как легируемость, управляемость ширины запрещенной зоны, высокая фотопроводимость, высокая кратность отношения фотопроводимости к темновой проводимости ($\sigma_{\text{ф}}/\sigma_{\text{т}}$), и сильная поглощательная способность по отношению к видимому свету, что позволяет изготавливать фотопреобразователи на основе $a\text{-Si:H}$ в пленочном исполнении, он широко используется для изготовления солнечных элементов, фотоприемников, матриц управления жидкокристаллическими дисплеями, пленочных транзисторов, в устройствах формирования изображения, и многих других оптоэлектронных приборов [3; 4]. Чрезвычайно интенсивные исследования и разработки, направленные на создание новых

конструкций приборов, начались в последние двадцать лет. Одним из направлений применения является создание на основе а-Si:H дешевых, по отношению к другим материалам, фотопреобразователей. За последние 10 лет рост годовых объемов производства солнечных элементов и модулей составлял 30-40 %, а в последние три года рост составил в среднем 50 %. В 2004 году доля солнечных модулей на основе аморфного кремния составляла 7 %.

Преимущество фотопреобразователей на основе а-Si:H состоит в следующем: простоте технологии приготовления приборов большой площади с воспроизводимыми характеристиками и более широкие возможности в управлении параметрами элементов, легкость, прочность к механическим воздействиям, высокая радиационная стойкость и быстрое термическое восстановление первичных параметров.

Сплавы аморфного гидрогенизированного кремния менее изучены и не решены многие физические и технологические проблемы. Мало исследованы переходные процессы между слоями фотопреобразователей.

Принимая за основу вышесказанное, исследование аморфного гидрогенизированного кремния, его сплавов и *p-n* структур на их основе представляется актуальным.

Целью исследования является изучение электронных свойств пленок аморфного гидрогенизированного кремния, полученных в тлеющем разряде постоянного тока и выявление возможностей их модификации. А также разработка фотопреобразователей на основе а-Si:H.

Задачи исследования

Для достижения цели исследования были сформулированы следующие задачи:

- разработать методики синтеза газов, необходимых для получения нелегированных и легированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния из сырья Республики;
- разработать методики осаждения пленок а-Si:H в тлеющем разряде постоянного тока, исследовать влияние параметров осаждения на свойства пленок а-Si:H, полученных из синтезированных газов;
- разработать методику перекристаллизации пленок а-Si:H;
- исследовать оптические и электрические свойства пленок а-Si:H. Выявить влияние параметров осаждения и возможность модификации этих свойств;
- на основе разработанных методик и результатов исследования свойств пленок создать фотопреобразователи (фоторезистор и солнечный элемент) и исследовать их характеристики.

Объектом исследования были выбраны нелегированные и легированные пленки аморфного гидрогенизированного кремния *n* - типа проводимости, а также *p-n* - структуры на их основе. Пленки а-Si:H выращивались в тлеющем разряде постоянного тока на подложках из кварца и монокристаллического кремния. Омическими контактами к *p*⁺- области *p-n* структур служили пленки из алюминия, а к *n*⁺-области – прозрачные проводящие покрытия ZnO:Al.

Методы исследования

Были исследованы электрические (темновая и фотопроводимости, температурная зависимость проводимости) и оптические свойства (спектры поглощения, коэффициент поглощения, коэффициент преломления, оптическая ширина запрещенной зоны) пленок a-Si:H. Исследованы спектры ИК-поглощения (общая концентрация водорода, форма связи водорода с атомами кремния), спектры комбинационного рассеяния света (структурные особенности). Также пленки a-Si:H исследованы методом постоянного фототока (параметр Урбаха, плотность локализованных состояний).

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в изданиях, рекомендованных Комитетом по надзору и аттестации в сфере образования и науки МОН РК и в трудах международных научных конференциях ближнего и дальнего зарубежья. Кроме того, достоверность основных полупроводниковых параметров пленок a-Si:H подтверждается хорошим совпадением полученных в работе результатов с результатами, имеющимися в мировой научной литературе. При этом были использованы широко применяемые методы исследования структуры, такие как ИК- и Рамановская спектроскопия. Применены стандартные методики исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств и процессов переноса носителей.

Новизна исследования

Впервые путем спекания ферросилиция и магния синтезирован силан (SiH_4) и предложен новый метод повышения выхода силана (86 %), основанного на подавлении реакции гидролиза. Разложением силана в тлеющем разряде постоянного тока получены пленки аморфного водородизированного кремния (a-Si:H), электронные свойства которых близки к электронным свойствам a-Si:H, изготовленных из стандартного силана.

У полученных пленок обнаружена высокая ($>10^5$) фоточувствительность, определены ширина запрещенной зоны, параметр Урбаха, плотность состояний, а также коэффициент преломления. Установлена возможность модификации перечисленных характеристик пленок a-Si:H.

Впервые методом оптической спектроскопии выявлены структурные особенности пленок a-Si:H и возможность модификации их свойств методом металл-индуцированного отжига.

На основе пленок a-Si:H изготовлены фоторезисторы и исследованы их характеристики. Установлено, что при освещении фоторезистора светом в диапазоне длин волн $\lambda=480\div 530$ нм имеет место квадратичный, а при освещении светом длиной $\lambda=650$ нм – линейный характер рекомбинации.

Впервые показана возможность получения пленок a-Si:H с *n*-типом проводимости разложением смеси силан-фосфин, синтезированной из восстановленного алюмотермическим методом шлака фосфорного производства. Установлено, что содержание фосфина в смеси, соответственно, степень легирования пленок a-Si:H, зависит от размеров фракции

восстановленного шлака. Данная закономерность имеет экспоненциальный характер. Исследованы свойства пленок а-Si:H с *n*-типом проводимости и на их основе изготовлены солнечные элементы, коэффициент полезного действия которых составил 8,5 %.

Научные положения, выносимые на защиту:

- При синтезе силана из силицида магния добавление в водный раствор соляной кислоты хлористого алюминия (AlCl_3) приводит к подавлению реакции гидролиза, благодаря этому достигается высокий (до 86 %) выход силана;
- Высокая фоточувствительность пленок а-Si:H достигается при отношении $C_{\text{SiH}_2}/C_{\text{SiH}}=0,2$ и общей концентрации водорода в пленках 11 ат. %;
- Методами оптической спектроскопии в структуре аморфного гидрогенизированного кремния выявлено наличие двух подсистем: сильно связанная основная подсистема, отвечающая за ближний порядок, и слабо связанная подсистема дефектов. Оказывая влияние на эти подсистемы, можно модифицировать электронные свойства пленок а-Si:H;
- Изготовление пленок а-Si:H с заданной *n*-типа проводимостью возможно при использовании газовой смеси силан-фосфин, получаемой непосредственно при алюмотермическом восстановлении фосфорных шлаков.

Теоретическая и практическая значимость исследования заключается в возможности использования научных и практических результатов, полученных при разработке новых технологий получения газов, являющихся исходным сырьем для получения нелегированных и легированных пленок аморфного гидрогенизированного кремния, а также *p-n* фотопреобразовательных структур, в организациях и предприятиях, занимающихся пленочными материалами, альтернативными источниками энергии, физикой и технологией полупроводников.

Апробация работы. Результаты исследований, рассмотренные в данной работе были доложены на международных конференциях ISAM – 2003, ISAM – 2005 (Advanced Materials), Исламабад, 2003, 2005 г.г., IV, V международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург, 2004, 2006 г.г., международных конференциях «Кремний – 2004», Иркутск, «Кремний – 2006», Красноярск, 59 научной конференции студентов и молодых ученых «Молодежь и наука: проблемы и перспективы», Алматы, 2005 г., 4 международной научной конференции «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование», Алматы, 2005 г.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников, содержит 55 рисунков и 13 таблиц. Список использованных источников включает 103 наименования.

1 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК АМОРФНОГО ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО КРЕМНИЯ И ЕГО СВОЙСТВА

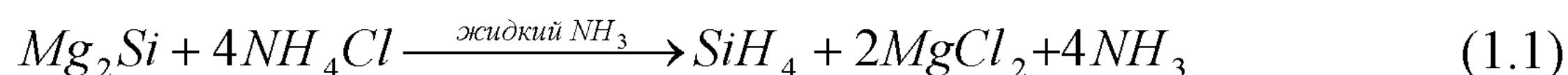
1.1 Методы получения силана

Большое число работ посвящено исследованию методов получения силана по реакции разложения силицидов металлов кислотами в водной и безводной средах [5]. Интерес к этим реакциям вызван не только тем, что используются сравнительно дешевые исходные вещества, но и тем, что при определенных условиях обеспечивается высокий выход силана с относительно небольшим содержанием примесей. Впервые силан был получен в 1857 году Вёлером и Буффом действием раствора соляной кислоты на силициды магния и кальция. Тщательные исследования реакции разложения силицидов кислотами были проведены Штоком с сотрудниками и другими авторами. Продукты реакции являются сложной смесью силанов. Суммарный выход силанов не превышал 25-38 %.

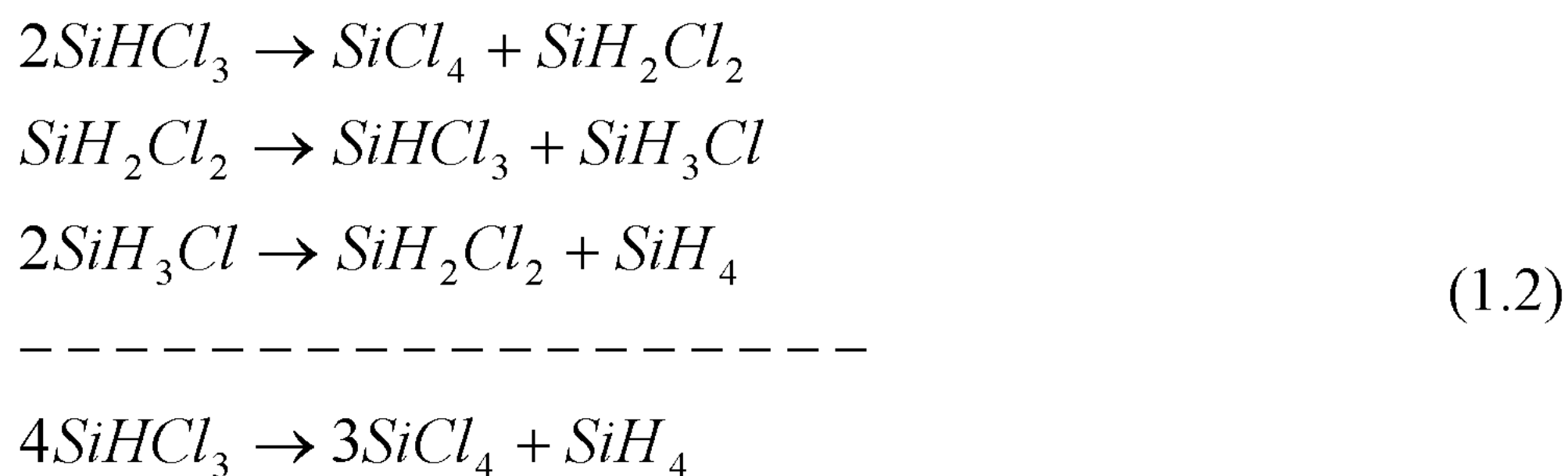
Причины, обуславливающие получение кремневодородов и их низкий выход, объяснил Шварц с сотрудниками. На основании исследований реакции в спиртовой и водной средах они пришли к выводу, что в растворе образуется промежуточное соединение $(OH \cdot Mg)_2SiH_2$, которое при взаимодействии с водным раствором кислоты отщепляет радикалы SiH_2 , полимеризующиеся в полисиланы состава $(SiH_2)_x$. Последние реагируют с водой с образованием силанов и просилаксанов. Из этого следует, что для получения возможно более концентрированного моносилана реакцию нужно проводить в неводной среде.

Силаны (моносилан – SiH_4 , дисилан – Si_2H_6 , трисилан – Si_3H_8) являясь сырьевым продуктом, находят широкое применение в производстве кремния [6]. В настоящее время известны следующие методы получения силана: ацидолиз силицидов, дисмутация хлорсиланов, восстановление хлорсиланов гидридами металлов, диспропорционирование триэтоксисилана в присутствии натрия и др. Рассмотрим данные методы.

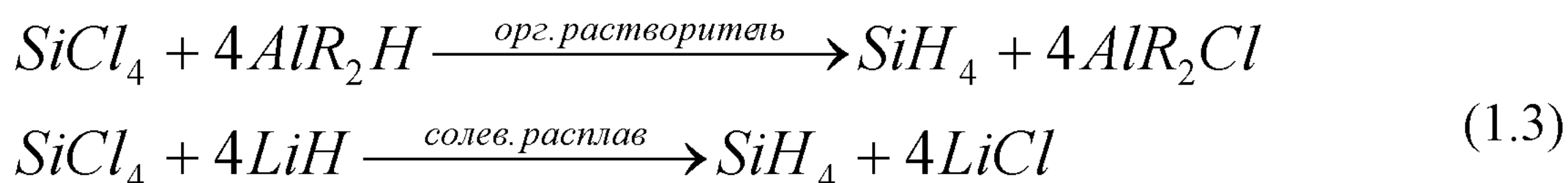
- Ацидолиз силицидов:



- Дисмутация хлорсиланов:



- Восстановление хлорсиланов гидридами металлов:



На рисунке 1.1 приведена схема гидрид-литиевой технологии получения высокочистого моносилана.

- Диспропорционирование триэтоксисилана в присутствии натрия:



По этой реакции силан получают на установке, схема которой приведена на рисунке 1.2. К недостаткам данной технологии можно отнести загрязненность продукта органическими компонентами, токсичность производства, трудоемкость и дороговизна процесса очистки моносилана от примесей. Содержание 0,08 % углерода в моносилане приводит к загрязнению пленок гидрогенизированного аморфного кремния углеродом около 10^{20} атомов в куб.см. пленки и снижает КПД солнечных элементов на основе аморфного кремния на 16 %.

Одной из первых зарубежных фирм, осуществивших полный цикл производства полупроводникового кремния из моносилана (включая синтез и очистку этого соединения), является Komatsu Electronic Metals Co (Япония) [7]. В 1960 г. фирма организовала производство кремния по силановой технологии (рисунок 1.3), разработанной в исследовательском институте Ижицука. По этой технологии в качестве исходного материала для производства силана применяется силицид магния, синтезируемый из технического кремния (98 %) и магния (98 %) при $550^\circ C$ в горизонтальных электропечах.

Разложение силицида с выделением силана осуществлялась хлористым алюминием в среде жидкого аммиака при $-30^\circ C$. Дальнейшую очистку силана осуществляли ректификацией. Остаточное содержание микропримесей в силане после ректификации следующее: В < 0,05 ppb и Р < 0,11 ppb. Выход силана составил 95 % от вводимого кремния в реакционную среду.

Каждый из приведенных выше технических способов имеет специфические преимущества в зависимости от сырьевой базы производителя, его возможностей по переработке и реализации побочных продуктов, а также от производимого количества вещества.

Пример фирмы Komatsu и необходимость иметь свой силан послужило толчком к разработке в лаборатории оптоэлектроники Казахского национального университета имени аль-Фараби технологии получения силана с учетом сырьевых ресурсов Республики.

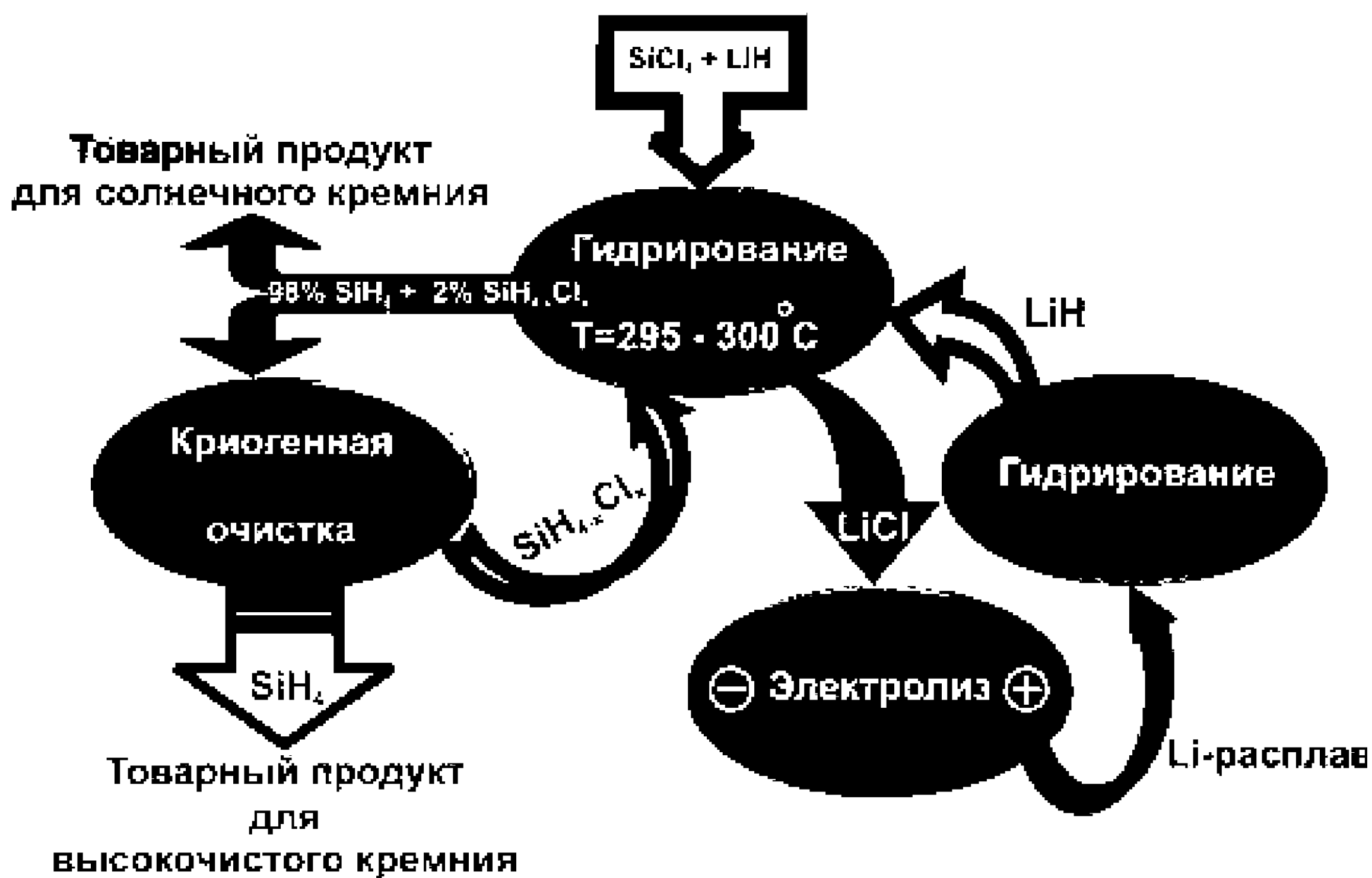
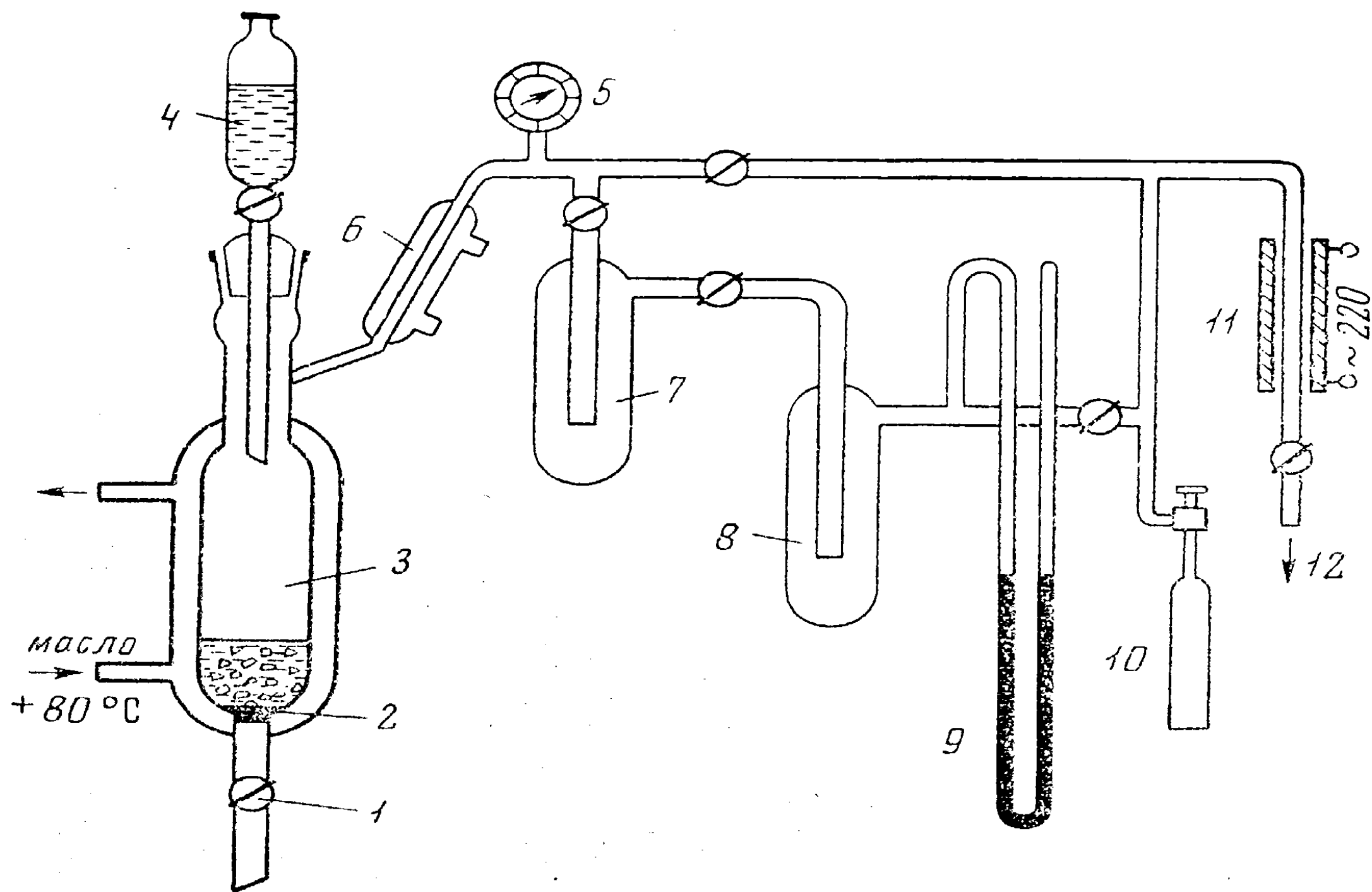


Рисунок 1.1 – Схема гидрид-литиевой технологии получения высокочистого моносилана из тетрахлорида кремния



1 – кран; 2 – опорная сетка; 3 – реактор; 4 – капельная воронка; 5, 9 – anerоидный и ртутный манометры; 6 – холодильник; 7, 8 – ловушки; 10 – металлический баллон для хранения силана; 11 – трубчатая печь; 12 – форвакуумному насосу.

Рисунок 1.2 – Схема установки, для получения силана из триэтоксисилана

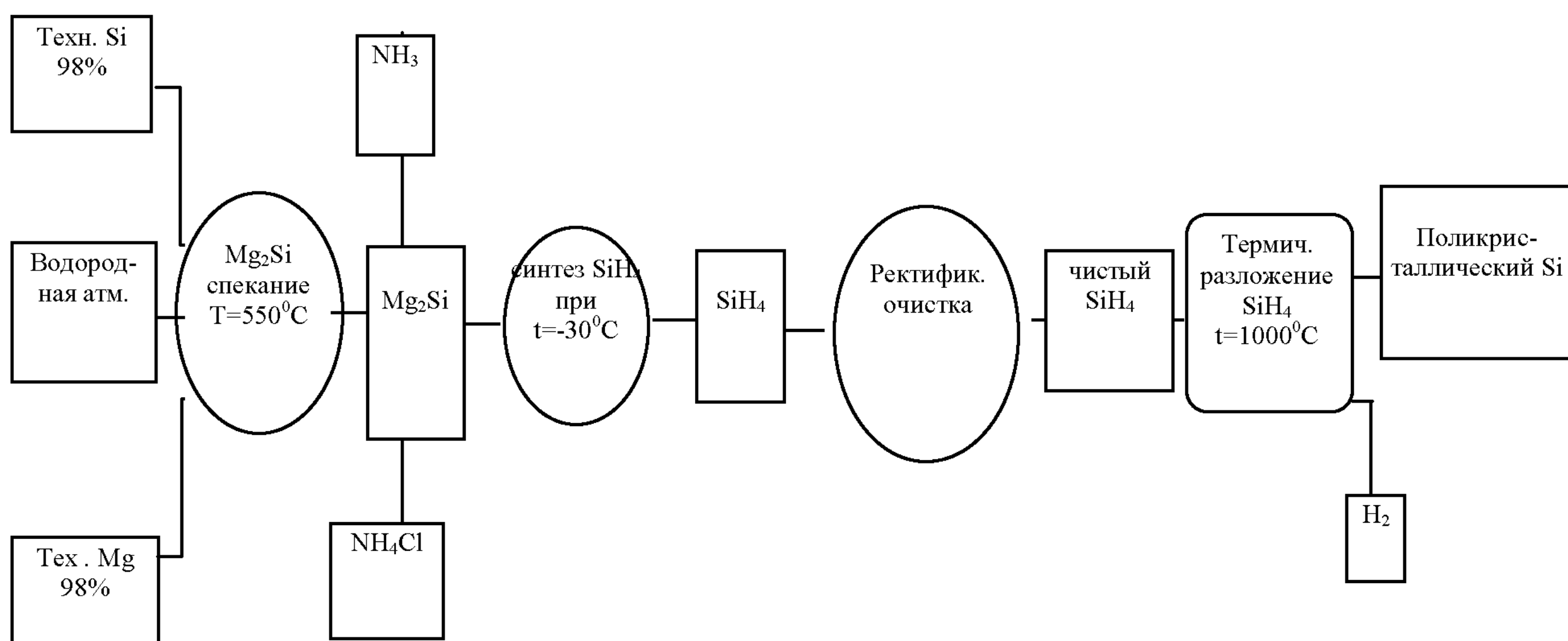
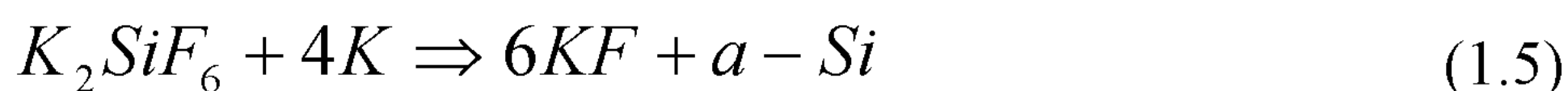


Рисунок 1.3 – Схема синтеза поликремния по силановой технологии, разработанной фирмой Komatsu Electronic Metals Co

1.2 Методы получения пленок а-Si:H

Несмотря на распространенность в природе, кремний был открыт сравнительно поздно. В 1825 г. шведский химик и минералог Йенс Якоб Берцелиус сумел в двух реакциях выделить аморфный кремний в виде коричневого порошка. Для этого он восстановил металлическим калием газообразное вещество, известное ныне как тетрафторид кремния SiF_4 , и кроме того, провел такую реакцию:



В последние два десятка лет аморфный кремний привлекает особое внимание исследователей многих ведущих научных и технологических центров развитых стран мира в связи с возможностью создания на его основе солнечных элементов низкой стоимости, транзисторов, светочувствительных экранов, электрофотографических устройств, фотодиодов, цветодатчиков, сканисторов и т.д. [1; 3; 4; 8-10].

Существуют различные методы осаждения а-Si:H и его сплавов, такие как способ химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) силана, ионно-реактивное распыление, разложение силана в тлеющем высокочастотном разряде и в тлеющем разряде постоянного тока и др.

1.2.1 Химическое осаждение из газовой фазы (CVD)

Рассмотрим способ химического осаждения из паровой фазы силана (Chemical Vapor Deposition) CVD-метод, суть которого заключается в высокотемпературном разложении силаносодержащих газов SiH_4 или Si_nH_m ($n > 2$, $m > 2$) и осаждении продуктов разложения на подложку. Существуют две разновидности указанного метода, которые отличаются между собой следующими параметрами:

- а) температура подложки меньше температуры газа в реакторе [$T_{\text{п}} < T_{\text{г}}$];
- б) температура подложки больше или равна температуре газа [$T_{\text{п}} \geq T_{\text{г}}$].

1.2.1.1 HomoCVD ($T_{\text{п}} < T_{\text{г}}$)

Первый способ осаждения $\alpha\text{-Si:H}$, именуемый в дальнейшем HomoCVD, был разработан в лаборатории фирмы IBM [11; 12]. Разложение моносилана осуществляется в температурном интервале от 823 до 1023 К, при этом за счет внутреннего охлаждения подложкодержателя парами жидкого азота, $T_{\text{п}}$ удавалось понизить до 300 К [13]. Концентрация водорода в пленке достигала 30 ат. %. Максимальная скорость осаждения $v=0,33$ нм/сек.

Осаждение осуществлялась на установке, приведенной на рисунке 1.4.

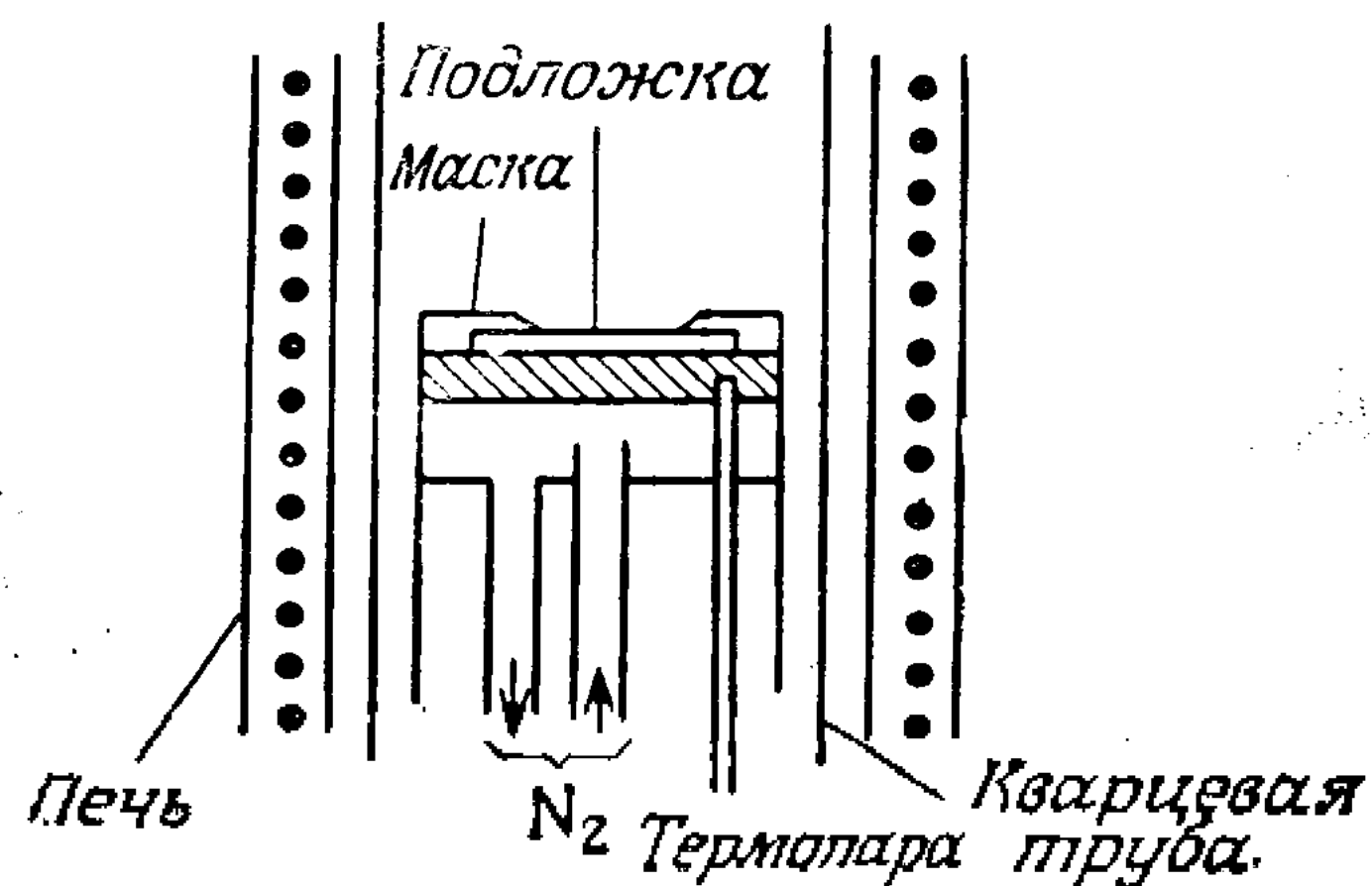


Рисунок 1.4 – Реактор, используемый в системе HomoCVD

1.2.1.2 CVD при $T_{\text{п}} \geq T_{\text{г}}$

Второй способ CVD-осаждения $\alpha\text{-Si:H}$ в свою очередь подразделяется на два вида:

а) при $T_{\text{п}} = T_{\text{г}}$, процесс проводится при низком давлении газа (SiH_4) от 1,3 до 13,3 Па, значение $T_{\text{п}}$ варьируется в интервале от 653 до 748 К [11]. Сотрудники корпорации "Кронар" убедились, что при $p > 13,3$ Па имеет место газофазное зародышеобразование Si, продукты которого, проникая в растущую пленку $\alpha\text{-Si:H}$, ухудшают ее структурные и электрические свойства. Измеренная авторами величина концентрации водорода в пленке составляла $S_{\text{H}}=4$ ат. %. Данный метод позволял производить эффективное легирование пленок за счет добавления в реактор фосфина PH_3 , с достижением максимальной проводимости $\sigma_{\text{г}}=5 \cdot 10^{-1} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и минимальной энергии активации $E_{\text{a}}=0,12$ эВ. А также отмечалась высокая стабильность электрических свойств полученных пленок, что выражалось в полном отсутствии эффекта Стэблера-Вронского, т.е. спадания значения фотопроводимости под длительным воздействием света ($\text{AM1 } P=100 \text{ мВт/см}^2$) в течение нескольких часов [14].

Данный метод осаждения осуществлялся на установке, приведенной на рисунке 1.5.

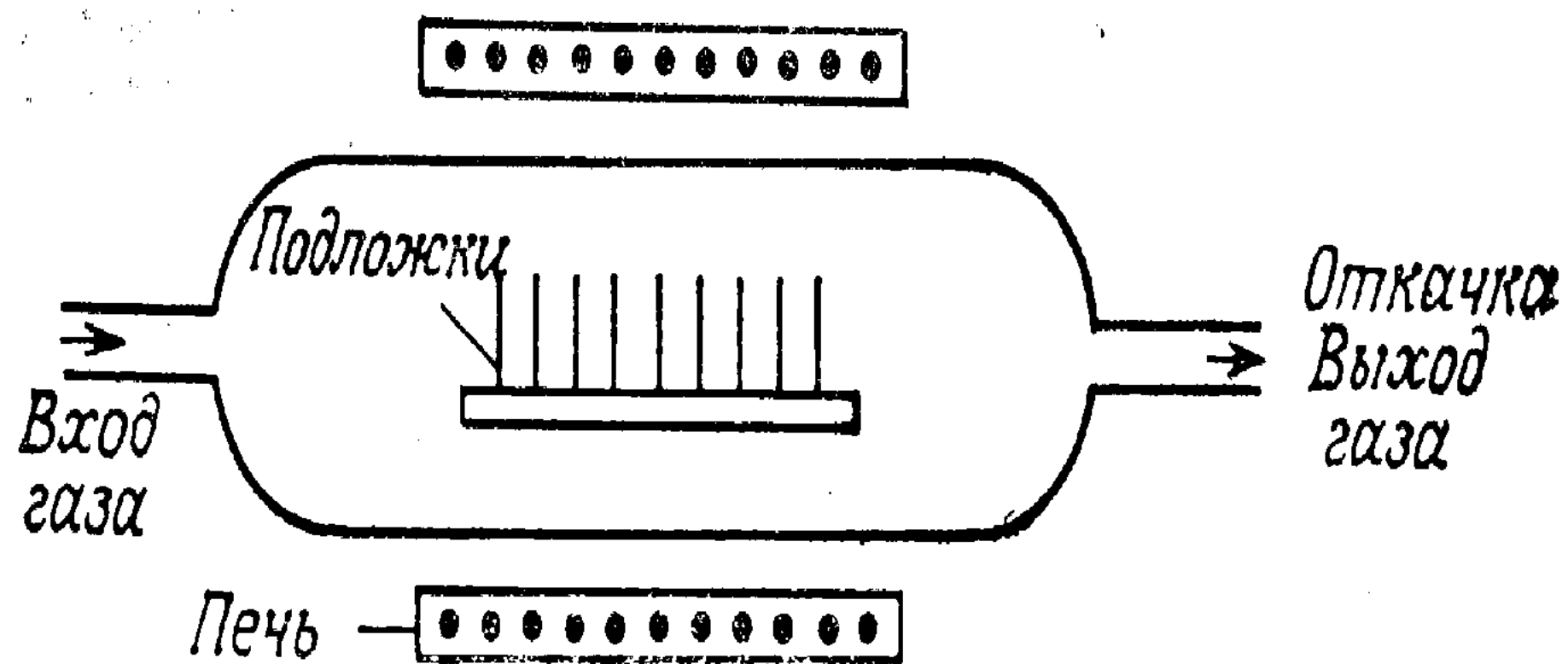


Рисунок 1.5 – Реактор, для осуществления CVD при $T_p = T_g$

б) при $T_p > T_g$, процесс проводился при атмосферном давлении газовой смеси. Температура подложки ниже, чем в предыдущем случае. Главная особенность данного метода – образование вертикального градиента температуры над нагреваемой подложкой (20 К/см), который препятствует проникновению крупных частиц зародышеобразования до растущей пленки, т.к. они оседают на более холодной стенке реактора. Значительным преимуществом данного метода является высокая скорость роста пленок $v = 0,83$ нм/сек. Газовая смесь состояла из 4 % SiH_4 ; 4 % Si_2H_2 ; 1 % Si_2H_6 ; 0,1 % Si_2H_8 и 90 % H_2 , который получался при химической реакции силицида магния с разбавленными кислотами. Легирование фосфором осуществлялось за счет пропускания силанов через осушительную колонку, заполненную P_2O_5 . Силаны, по мнению авторов [15], реагируя с P_2O_5 , давали газообразный фосфин PH_3 .

В легированных пленках $\alpha\text{-Si:H}$ проводимость составляла от 10^{-1} до 10^{-3} $(\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ и энергия активации – $E_a = 0,2$ эВ. Уровень легирования пропорционален произведению $t \cdot \exp(-A/T_{ок})$, где t – время контакта SiH_4 с P_2O_5 , $T_{ок}$ – температура в осушительной колонне, A – постоянная.

Процесс осаждения проводился на установке, приведенной на рисунке 1.6.

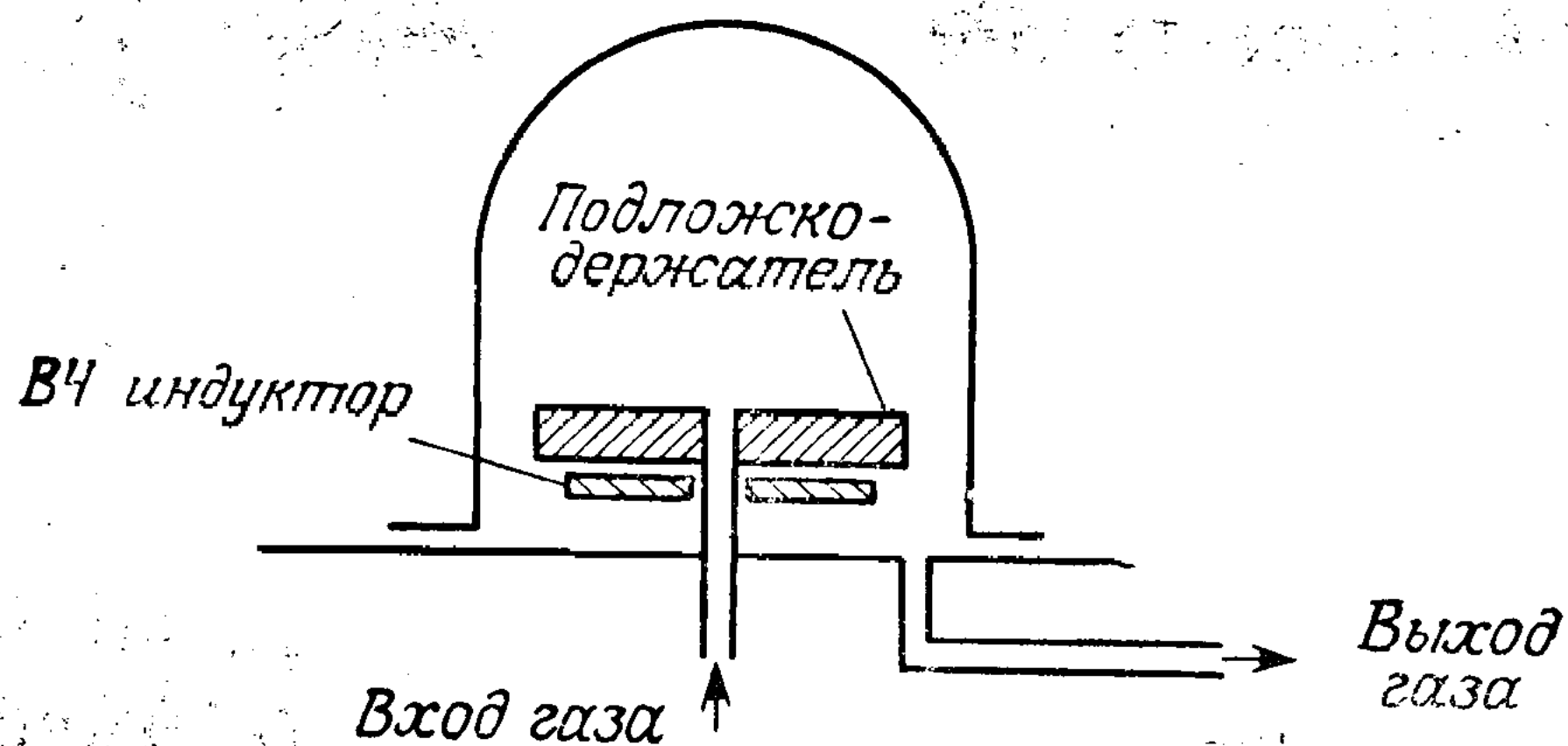


Рисунок 1.6 – Реактор, для осуществления CVD при $T_p > T_g$

1.2.1.3 ФотоCVD

В работе [16] рассматривается метод фотосинтезированного химического осаждения из паровой фазы Si_2H_2 (фото CVD). Он заключается в фотолизе Si_2H_2 квантами света с длинами волн 253,7 и 180,9 нм (спектральные линии излучения ртутной лампы). В то же время, обычный фотолиз дает очень малые скорости роста – 0,0166 нм/с из-за слабого поглощения фотонов молекулами дисилана. Предлагалось катализировать процесс парами Hg, при этом происходит фотосинтезированная реакция: возбужденные фотонами атомы ртути передают избыток своей энергии непосредственно молекулам Si_2H_2 , в результате скорость роста пленок а-Si:H увеличивается в 100 раз.

В целях увеличения скорости роста пленки были предприняты попытки осаждения а-Si:H без паров Hg с применением модифицированного CVD реактора. Однако, скорость осаждения увеличилась незначительно, на 0,03 нм/с. Наряду с упомянутыми, существует метод *лазерного фото – ХОГФ* (химического осаждения из газовой фазы), использующий не ультрафиолетовое, а инфракрасное излучение CO_2 лазера [17]. Этим методом осажден материал с малой концентрацией оборванных связей кремния. Скорость роста пленок – 0,27 нм/с.

1.2.2 Ионно-реактивное распыление

Распыление – это процесс, в котором перенос вещества (главным образом в виде атомов) происходит под воздействием бомбардировки атомами газа с высокой энергией. Для получения атомов с высокой энергией чаще всего применяются ускоренные электрическим полем ионы, возникающие в плазме разряда. Имеются сведения практически по всем разновидностям методов ионного распыления [17-21]:

- ВЧ-катодное распыление;
- ВЧ-магнетронное распыление;
- магнетронное распыление на постоянном токе;
- распыление ионными пучками.

Достоинства метода ионно-реактивного распыления заключаются в следующих его возможностях:

- более полного использования кремниевого сырья;
- получения пленок а-Si:H с высокой скоростью осаждения;
- варьирования в широких пределах концентрацией водорода в пленке;
- получения равномерной по толщине пленки большой площади.

Основными технологическими параметрами при ионно-реактивном осаждении являются: температура осаждения, состав аргонно-водородной смеси, мощность распыления, напряжение распыления, расстояние от мишени до подложки, чистота исходных газов и мишени.

Влияние технологических параметров при осаждении аморфного кремния на основные характеристики пленок проиллюстрированы зависимостями электрических и оптических свойств от парциального давления водорода в работах [20-23].

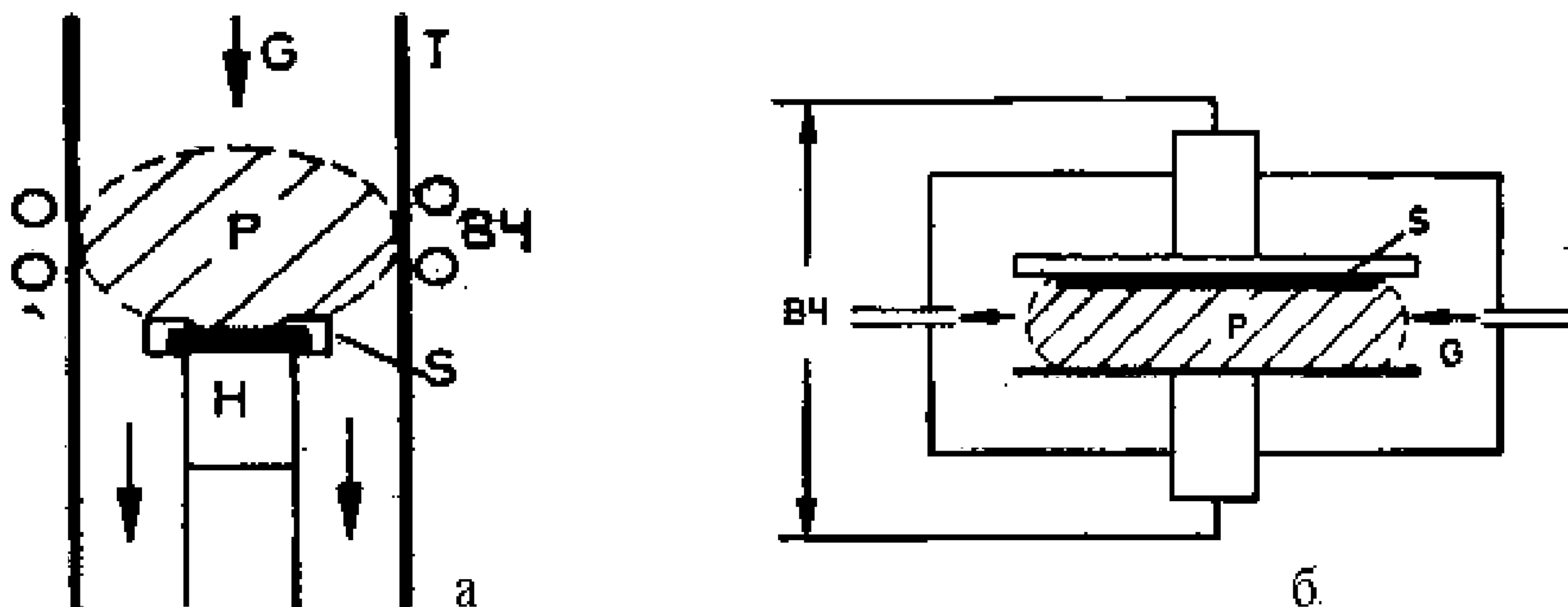
В работе [21] показано, что увеличение содержания водорода в Ar-H смеси C_H выше 40 % ведет к кристаллизации пленок, что видно по резкому уменьшению энергии активации. Также в публикациях отмечают, что увеличение $C_H > 30$ % ведет к уменьшению отношения \bar{b}_f/\bar{b}_t . В работе [20] исследовалось реактивное распыление ионными пучками и сообщается, что увеличение отношения потоков H_2/Ar от 0 до 12/1 ведет к уменьшению темновой проводимости от 10^{-6} до 10^{-9} (Ом*см) $^{-1}$ и увеличению энергии активации от 0,48 до 0,7 эВ, при этом оптическая ширина запрещенной зоны увеличивалась от 1,34 до 1,63 эВ при температуре осаждения 573 К.

1.2.3 Разложение силана в высокочастотном разряде

Наиболее распространенным и развитым методом получения a-Si:H является метод разложения моносилана в тлеющем высокочастотном разряде (ВЧ-метод) [26]. Первые пленки аморфного кремния были получены с использованием системы с индуктивной связью, представляющей собой кварцевый реактор, внутри которого поддерживается давление в диапазоне от 13,3 до 133 Па, а скорость газового потока составляет $0,1 \div 10$ см 3 /мин. (при нормальных условиях). Плазма возбуждается с помощью внешней катушки связи, присоединенной к ВЧ-генератору, обычно работающему на частоте 13,56 МГц (рисунок 1.7а). Выяснилось, что для получения пленок a-Si:H с низкой плотностью локализованных состояний в щели подвижности температура осаждения должна лежать между 523 и 603 К при низком уровне ВЧ-мощности (1-10 Вт/см 2), но возникают трудности с получением однородных пленок большой площади.

Эти трудности преодолеваются в системах с емкостной связью, причем электрод, на котором размещаются подложки, может быть заземлен (т.е. иметь потенциал металлической камеры), либо присоединен к ВЧ-электроду через согласующее устройство и разделяющий конденсатор (рисунок 1.7б). В последнем случае поверхность подложки будет находиться под постоянным отрицательным смещением, которое может влиять на свойства материала [23]. В камере, где происходит осаждение a-Si:H, обычно поддерживается общее давление газовой смеси (силан, разбавленный инертным газом) от 0,65 до 33 Па, плотность мощности ВЧ-разряда от 0,3 до 2,0 Вт/см 2 . При этих условиях скорость осаждения пленки растет от 0,1 до 1 нм/сек. Температура осаждения пленок с оптимальными фотоэлектрическими свойствами лежит в диапазоне от 473 до 573 К. При меньших температурах пленки получаются нестабильными, а при температурах, превышающих 573 К растет плотность локализованных состояний в запрещенной зоне, обусловленная оборванными связями атомов кремния. Кроме того, при температурах осаждения ниже 473 К наблюдается относительно большое содержание водорода от 20 до 50 ат. %, который присутствует в пленках в виде моногидридных (SiH), дигидридных (SiH $_2$) и тригидридных (SiH $_3$) групп коротких полимерных цепей, а также молекулярного H $_2$, локализованного в порах и пустотах пленки. В оптимальном

интервале температур основная часть водорода находится в моногидридной форме.



а – индуктивная связь, б – емкостная связь

Рисунок 1.7 – Экспериментальная установка для разложения силана в ВЧ-разряде

Применение дисилана для получения пленок α -Si:H ВЧ-методом привело к существенному увеличению скорости роста пленки (до 7 нм/с), что на порядок превышает скорость роста при разложении моносилана. Кроме того, для качественного осаждения требуется гораздо меньшее значение удельной мощности ($0,1 \text{ Вт/см}^2$) ВЧ-разряда.

Учитывая сравнительно высокую стоимость дисилана, заманчиво исследовать возможность производства полисиланов прямо в экспериментальной установке. Дисилан синтезировался из SiH_4 в отдельной системе путем создания высоковольтного разряда (6 кВ) с последующим низкотемпературным улавливанием полученного газа. Смесь высших силанов вводится в тлеющий разряд путем нагревания ловушки. Получение легированных слоев аморфного гидрогенизированного кремния достигается введением в разрядную камеру газов: фосфина (PH_3) или арсина (AsH_3) для осаждения пленок n-типа проводимости и диборана (B_2H_6) для осаждения пленок p-типа.

Уровень легирования зависит от соотношения парциальных давлений указанных газов к давлению моносилана (SiH_4). При этом некоторая часть атомов P, As и B занимает места в структуре α -Si:H, аналогичные местам в решетке кристаллического Si, давая тем самым донорное и акцепторное состояния (из 10 атомов фосфора один атом действует как мелкий донор, остальные девять нейтрализуются водородом). Помимо примесных уровней легирование в ВЧ-плазме приводит к созданию в середине запрещенной зоны α -Si:H новых состояний дискретного происхождения, о чем свидетельствуют

гашение фотолюминесценции [24] и уменьшение коэффициента собирания фотоносителей в солнечных элементах.

Легированием Р и В можно добиться увеличения проводимости b_T от $10^{-9} \text{ (Ом*см)}^{-1}$ в нелегированных а-Si:H до $10^{-1} \text{ (Ом*см)}^{-1}$ в пленках легированных фосфором и до $10^{-2} \text{ (Ом*см)}^{-1}$ в легированных пленках бором, при этом величина энергии активации E_a уменьшается от 0,85 до 0,2 эВ в пленках легированных фосфором, а в пленках легированных бором 0,4 эВ, а ширина запрещенной зоны E_g уменьшается от 1,75 до 1,6 эВ.

1.2.4 Разложение силана в тлеющем разряде постоянного тока

С недавних пор растет интерес к методу тлеющего разряда на постоянном токе для получения пленок а-Si:H и приборов на его основе. Это объясняется тем, что применение данного метода не требует больших капиталовложений на экспериментальные установки, потребляемая мощность минимальна, а также возникает возможность получения пленок аморфного гидрогенизированного кремния большой площади. Кроме того, одним из основных достоинств данного метода является простота технологии осаждения: независимое управление температурой, давлением, мощностью, потоком газа в процессе роста пленок аморфного кремния. Применяющиеся в этом методе экспериментальные установки и камера разложения такие же как и в ВЧ-методе, отличие лишь в том, что вместо ВЧ-генератора используется источник постоянного тока (ИПТ).

Первые пленки а-Si:H, использовавшиеся в электронных устройствах, были получены в тлеющем разряде на постоянном токе (Carlson, 1977г.), солнечные элементы (СЭ) на а-Si:H, площадью 49 см^2 , демонстрировавшие, как первые СЭ большой площади, были также изготовлены в системе ДС-ТР (Ichimura, 1979). Также в ДС-ТР были получены несколько типов СЭ а-Si:H с привлекательными характеристиками (Carlson, 1981).

Известно, что получение пленок а-Si:H требует высокой чистоты разлагаемого силана. В лаборатории оптоэлектроники КазНУ им. аль-Фараби разработан метод получения а-Si:H в тлеющем разряде постоянного тока, где в разлагаемую смесь силана с инертным газом (или водородом) дополнительно вводят 1÷5 масс. % пары воды [25]. Подложка размещается за плоскостью анода, выполненного из окисляемого материала. Введение паров воды позволяет повысить полезный выход и снизить требования к чистоте исходного моносилана за счет процесса самолечения, происходящего на поверхности анода. При содержании паров воды более 5 мас. % ухудшается качество осажденной пленки а-Si:H за счет включения в растущую пленку кислорода, при содержании паров воды менее 1 мас. % снижается полезный выход пленки. Полученные пленки а-Si:H имели следующие значения проводимостей: $\sigma_T = 5 * 10^{-9} \text{ (Ом*см)}^{-1}$, $\sigma_{Ph} = 2.5 * 10^{-4} \text{ (Ом*см)}^{-1}$. Кроме того, работе [26] было показано, что структуры, легированные кислородом, оказываются более стойкими к гамма- и электронному облучению.

1.2.4.1 Катодный тлеющий разряд

Установка включает в себя систему напуска газов, реактор, вакуумную систему, источник постоянного тока. В реакторе на расстоянии не более 10 см располагаются анод и катод из металлической пластины – экраны. Так как чаще всего пленки $a\text{-Si:H}$ осаждаются на подложки, находящиеся на катоде, эту методику называют катодным тлеющим разрядом. Катод имеет нагреватель для нагрева подложек до $T=100\div 400$ °С с целью получения аморфного кремния. Силан, разбавленный H_2 или Ar , подается в реактор, где давление поддерживается постоянным и лишний газ откачивается. Разряд в камере разложения зажигается постоянным электрическим полем, приложенным между катодом и анодом. В тлеющем разряде горячие электроны, ускоренные полем, воздействуют на SiH_4 , образуя при этом множество новых частиц: ионы, радикалы, нейтральные атомы и молекулы, как в основном, так в возбужденном состоянии. Эти частицы перемещаются к поверхности подложки и формируют пленку $a\text{-Si:H}$.

1.2.4.2 Ближний тлеющий разряд

В тлеющем разряде при разложении SiH_4 образуется множество положительных, отрицательных ионов и нейтральных радикалов. Электрическое поле ускоряет положительные ионы в направлении катода и вызывает бомбардировку подложки на катоде. Это приводит к появлению дополнительных дефектов в пленке $a\text{-Si:H}$ (Carlson, 1977).

Ближний тлеющий разряд был предложен как средство для устранения повреждений, вызываемых ионной бомбардировкой (Carlson, 1980). В этом методе тлеющий разряд зажигается между анодом и катодным экраном, расположенным в 1-2 см над подложкой, поэтому электрическое поле вблизи подложки не образуется. В случае необходимости на подложку подается смещение, соответствующее потенциалу катодного экрана, которое способствует сепарации ионов, достигающих подложки. Другое преимущество этого метода – относительно большая скорость осаждения $a\text{-Si:H}$ на изолирующую подложку по сравнению с катодным тлеющим разрядом. Напряжение постоянного тока, необходимое для поддержания стабильного разряда между анодом и катодом, подаваемое как самоподдерживающееся напряжение, зависит от давления и расположения "анод и катод", а также сорта газа и материала электродов.

Самоподдерживающееся напряжение резко падает до определенного минимума, а затем медленно растет с ростом давления. При осаждении пленок $a\text{-Si:H}$ обычно выбирают давление выше того, при котором наблюдается минимум напряжения, для поддержания стабильности разряда при малых флуктуациях давления SiH_4 . В эксперименте (Ichimura, 1980) все параметры, за исключением плотности тока, были постоянными. Скорость осаждения менялась в зависимости от плотности тока и давления, что составляет $2\div 10$ Å/сек. При плотности тока $J=0,1$ мА/см² и давление $P=2$ торр, скорость

осаждения растет пропорционально току и в ближнем тлеющем разряде равна $10 \text{ \AA}/\text{сек}$.

1.2.4.3 Многополосный тлеющий разряд

В этом методе плазма поддерживается быстрыми электронами, эмиттируемыми раскаленной вольфрамовой нитью, и частично ограниченной многополосным магнитным полем, который закручивает электроны, тем самым происходит самоподдержка плазмы. Пленки аморфного кремния осаждаются при низких давлениях $P=0,1-5$ торр. Скорость осаждения сохраняется в пределах $1-10 \text{ \AA}/\text{сек}$.

1.2.4.4 Тлеющий разряд Пеннинга

Тлеющий разряд зажигается между двумя катодами, окруженными цилиндрическим анодом, который соединен с положительным полюсом источника. Магнитное поле направлено перпендикулярно поверхности подложки с целью создания плотной плазмы. Подложка может быть прикреплена к обоим катодам. Так как разряд Пеннинга способен поддерживать стабильный режим при низких (по сравнению с другими методами) давлениях, плазму можно ограничить в межэлектродном пространстве с уменьшением давления до $0,07$ торр, что исключает взаимодействие плазмы со стенками реактора. Скорость роста пленки зависит от расположения магнитов: в присутствии магнита – $6 \text{ \AA}/\text{сек}$, без магнита – $3 \text{ \AA}/\text{сек}$.

1.2.5 Электролизный способ получения пленок a-Si:H

В лаборатории оптоэлектроники КазНУ им. аль-Фараби также разработан метод получения a-Si:H на стеклянных подложках с заданной конфигурацией с пониженным содержанием ионов щелочных металлов [27]. В известных методах получения a-Si:H в качестве подложки используют стекло, покрытое молибденом. Это делается для того, чтобы предотвратить термодиффузию примесей из стекла в массив растущей пленки.

Данный способ реализуется на установке, приведенной на рисунке 1.8.

Устройство состоит из анода 1 и катода 17 в виде нагреваемого стакана из нержавеющей стали, содержащий расплав соли 2 и 16 (чилийская селитра – NaNO_3), в который погружена анодная часть разрядной трубки 3. Для контроля процесса в цепь включены измеритель тока 7 и кулонометрический интегратор 6. В качестве подложки служит внутренняя поверхность 8 разрядной трубки 5, на которой осаждается пленка a-Si:H 9. В установку также входят ключ 10, источник питания 11. Разрядная трубка имеет штуцера 12, 13 и 14 для откачки, подачи газа и для соединения с манометром 15, соответственно. Манометр применяется для контроля напуска газа.

Устройство работает следующим образом. Через объем разрядной трубки 5 при давлении $0,5 \div 1,0$ мм.рт.ст. прокачивают газовую смесь. После замыкания ключа на положке 8 происходит рост пленки 9, а внутренней поверхности

анодной части 3 трубки выпадает осадок электроотрицательных радикалов рабочего газа, в качестве продукта электрохимического взаимодействия натрия с разлагаемой газовой средой. Это взаимодействие наблюдается в виде желтого языка пламени 18.

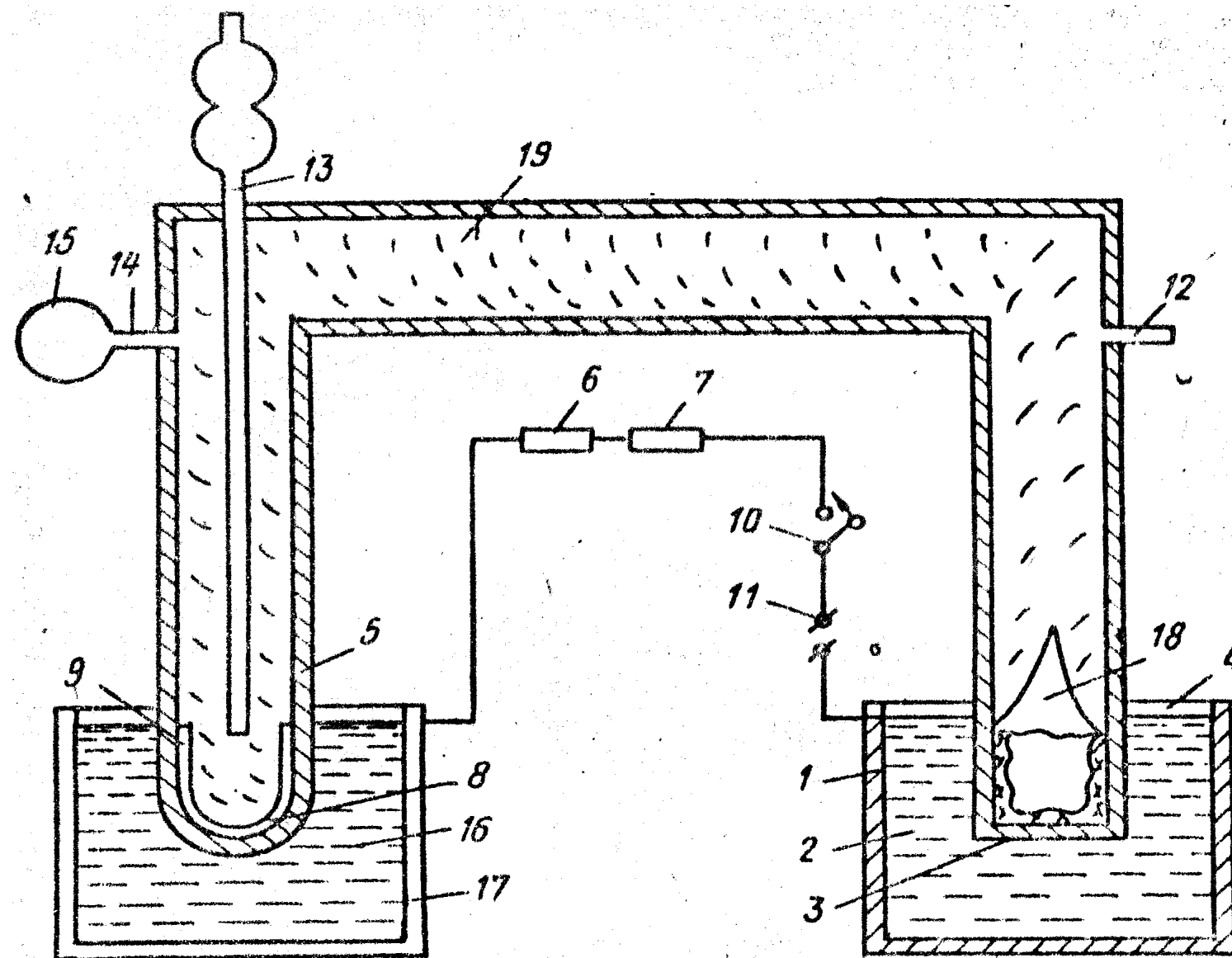


Рисунок 1.8 – Устройство для получения пленок а-Si:H электролизным способом

При этом толщину пленки можно было рассчитать предварительно по формуле:

$$d = \frac{KQ}{S\rho} \quad (1.6)$$

здесь K – электрохимический эквивалент, Q – величина заряда, протекаемого в процессе осаждения, S – площадь катода, ρ – плотность пленки.

Выращенные таким образом пленки имели следующие характеристики: отношение световой проводимости к темновой составляло 10^6 при темновой проводимости порядка 10^{-9} (Ом*см) $^{-1}$, ширина запрещенной зоны $E_g=1,98$ эВ.

Преимуществам данного метода можно отнести использование в качестве подложки обычные дешевые (вплоть до оконного) стекла, содержащие ионы щелочных металлов, возможность задавать любой конфигурации подложки, простота расчета толщины выращиваемой пленки.

1.2.6 Другие методы получения а-Si:H (метод газоструйного химического осаждения)

Группой авторов [28] предложен метод получения пленок а-Si:H. Предложенный способ осуществляется на установке, приведенной на рисунке 1.9. Разложение газовой смеси происходит в плазме ВЧ-разряда вне камеры осаждения с последующим формированием из продуктов разложения

сверхзвуковых струй, истекающих в вакуумную камеру осаждения через систему сверхзвуковых сопел, установленных в стенке камеры и расположенных друг относительно друга из условия обеспечения пересечения сверхзвуковых струй на расстоянии около 60 % от расстояния между подложкой и соплами.

Устройство для получения пленок аморфного кремния содержит вакуумную камеру осаждения с расположенной в ней подложкой, систему подачи газовой смеси и вытяжки продуктов реакции, а также блок генерации активной плазмы из силансодержащей смеси газа. Блок генерации активной плазмы расположен вне камеры осаждения и связан с ней через систему сопел, установленных в стенке камеры осаждения, являющейся одновременно и стенкой блока генерации активной плазмы. При этом блок генерации активной плазмы выполнен в виде электродного блока, подключенного к ВЧ-генератору, и содержит разрядную камеру, соединенную через штуцер с источником силансодержащей смеси. Штуцер одновременно является первым электродом, а вторым электродом и одновременно стенкой разрядной камеры и стенкой камеры осаждения служит мембрана с расположенными в ней соплами.

В результате упрощается технология получения и повышается производительность при применении в массовом производстве за счет возможности нанесения пленки, однородной по толщине, плотности и составу, на большие площади.

Похожий метод получения а-Si:H запатентован авторами [29-31]. Данный метод основан на возбуждении электронным пучком сверхзвуковой струи, сформированной из смеси моносилана и аргона. Некоторые параметры процесса получения: температура подложки – $100 \div 300$ °С, состав смеси газа – $\text{SiH}_4/\text{Ar} = 1 \div 5$ %, ток пучка - $100 \div 500$ мА, расход аргона – $4 \div 12$ л/мин. В этих условиях получены разные по структуре слои кремния (от а-Si:H до $\mu\text{s-Si:H}$) в диапазоне скоростей осаждения от 0,5 до 2 нм/сек.

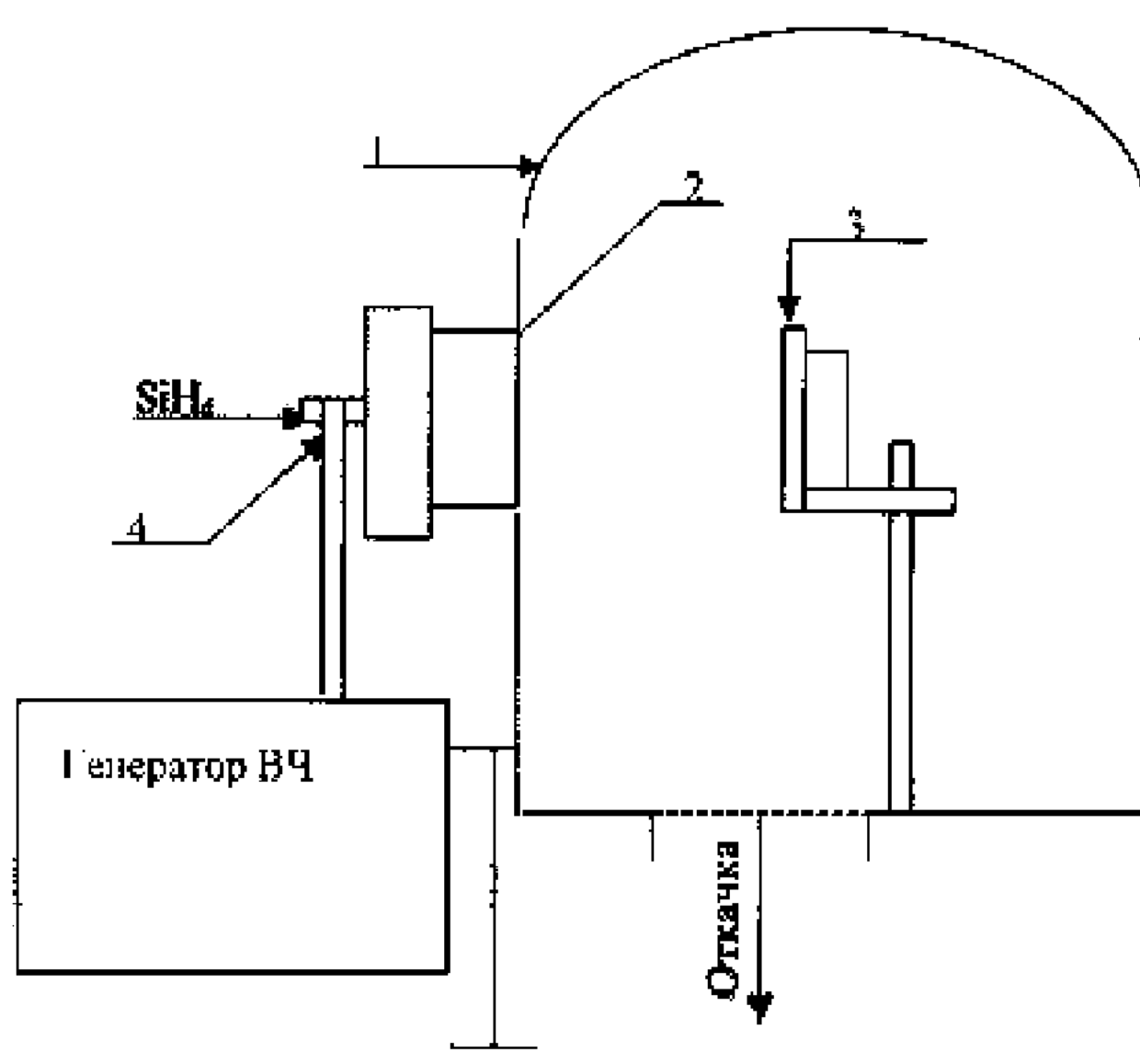


Рисунок 1.9 – Устройство для получения а-Si:H

1.3 Методы перекристаллизации

Поликристаллический кремний – материал на основе кремния, который содержит множество кристаллов кремния размером от 0,1 до нескольких микрон. В настоящее время поликристаллический кремний также вызывает большой интерес как материал для применений в тонкопленочных полевых транзисторах, солнечных элементах и интегральных схемах. Было показано, что поликристаллический кремний приборного качества может быть получен в результате кристаллизации аморфного гидрогенизированного кремния [32].

Для перекристаллизации пленок аморфных материалов в поликристаллическое состояние используются различные виды нагрева [33-35]. **Статический термонагрев** в вакууме, в атмосфере инертного или обладающего каталическими свойствами газа, **импульсный отжиг** (фотоотжиг), **лазерный отжиг**, **МІС** (Metal Induced Crystallization – металл-индуцированная кристаллизация) это разновидности термического нагрева. Также известен метод – **импульсный токовый отжиг** (ИТО). Физическая модель следующая: при пропускании импульса тока через полупроводник джоулево тепло в основном выделится в аморфных слоях на границах раздела кристаллитов, и происходит расплавление этих слоев. Примесь скапливается в расплавленной зоне, и после охлаждения образуется канал с меньшим, чем это было до отжига, сопротивлением [36]. Недавно была показана возможность кристаллизации пленок а-Si:H **имплантацией ионов Si^+** , имеющих энергии порядка десятков килоэлектронвольт [37]. Следует отметить, что в данном методе кристаллизации пленок а-Si:H на ее результат будет влиять структура исходной пленки, зависящая от условий её осаждения

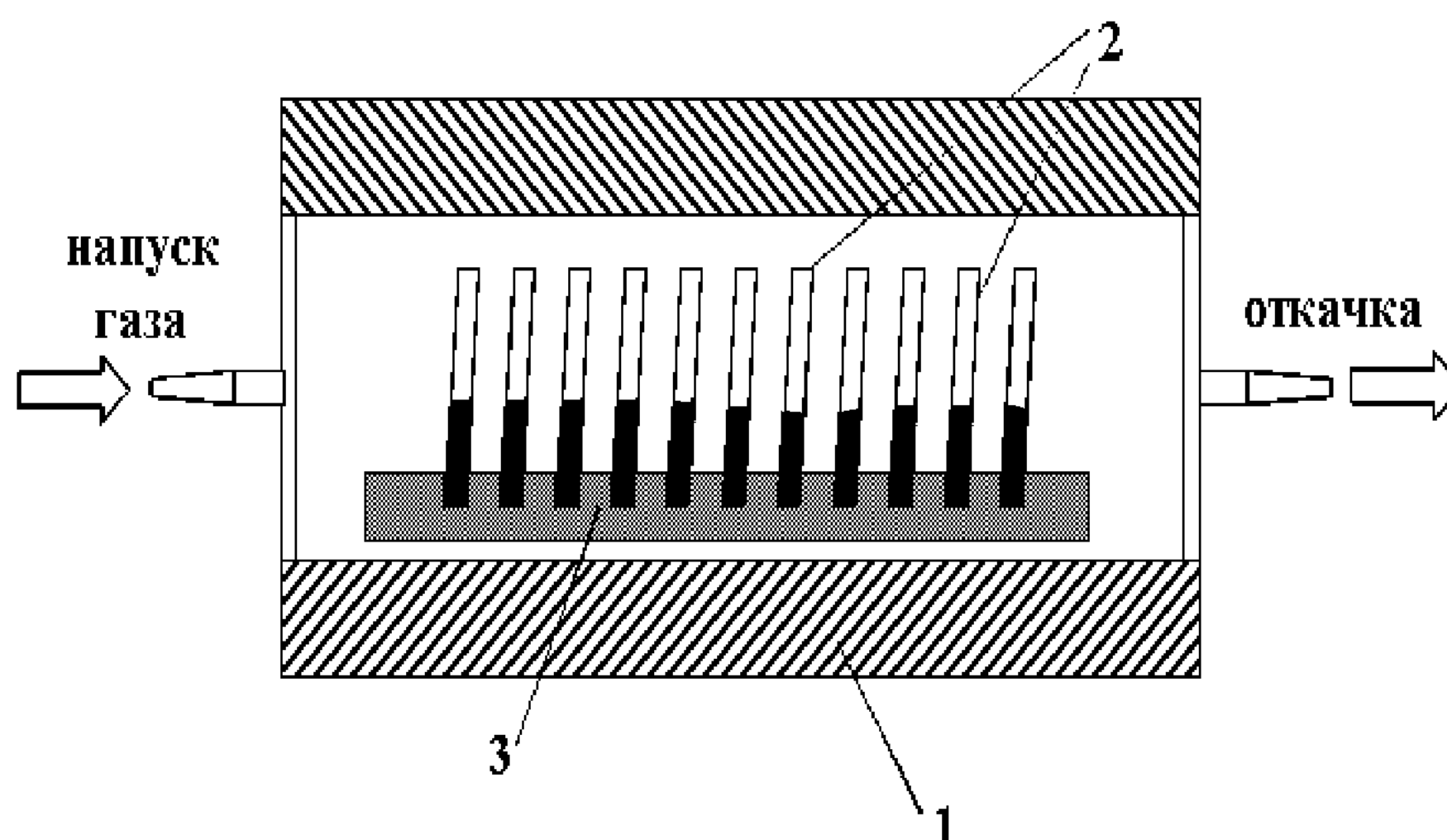
Каждый из приведенных методов имеет свои недостатки и преимущества: достоинством термоотжига является возможность одновременного отжига большого числа подложек при сравнительно низких температурах (400-1000 °С), что важно при перекристаллизации пленок осажденных на стеклянные и другие подложки, имеющие низкую температуру плавления (рисунок 1.10). Но следует отметить необходимость длительного отжига, от единиц до десятков часов.

Достоинством импульсного отжига, проводящегося при температурах 1000-1200 °С, является малое время отжига, составляющее доли или единицы минут (рисунок 1.11). Но при этом ужесточаются требования к подложке, которая должна выдерживать термоудар.

Лазерный отжиг свободен от недостатков первых двух методов, но в этом методе используется дорогостоящая энергия, дополнительно необходимо устройство сканирования и возможна только единичная обработка подложек.

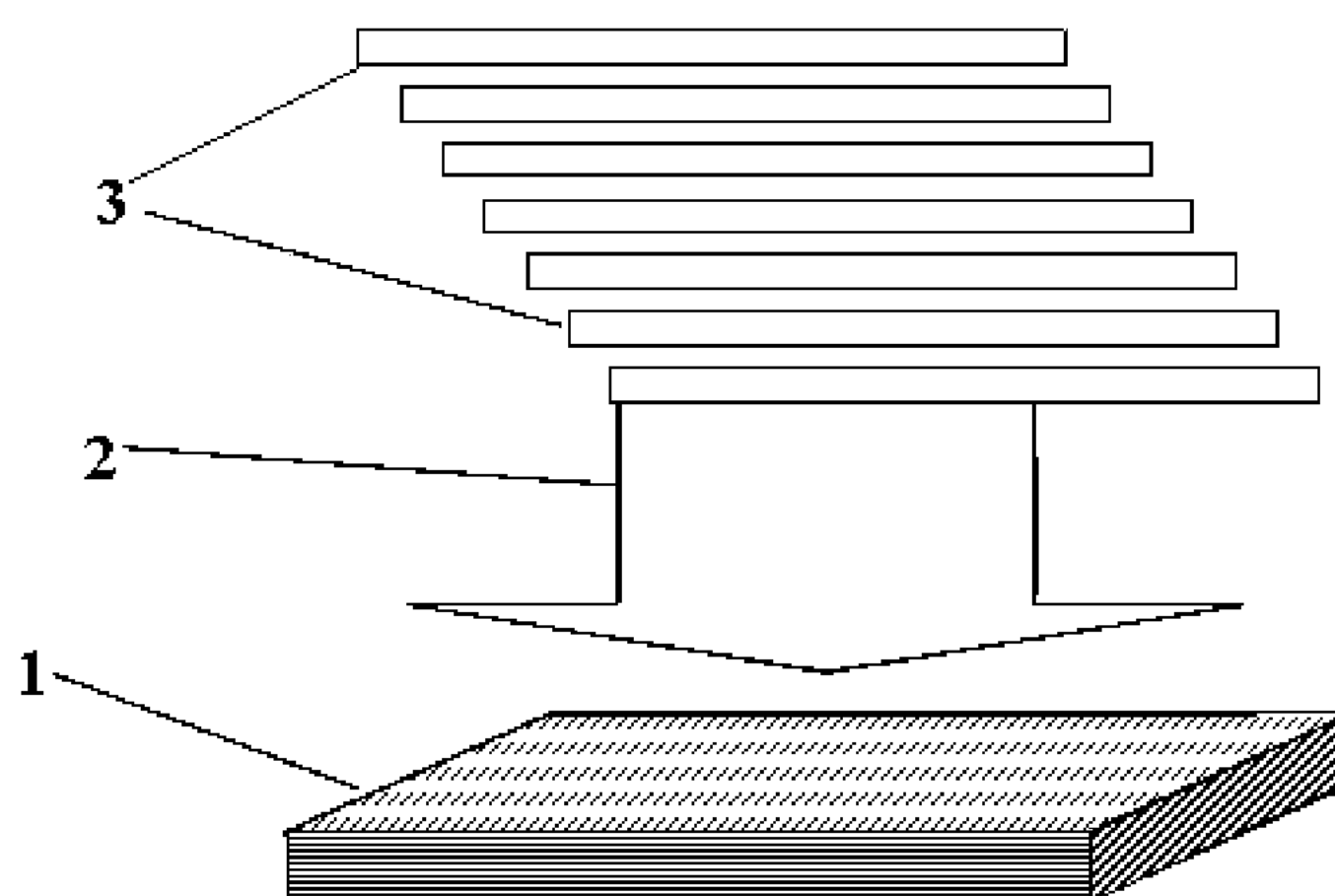
Достоинство металл-индуцированной перекристаллизации – по сравнению с обычным нагревом, МІС позволяет получить поликристаллический кремний при более низкой температуре (приблизительно 250÷600 °С). Достигается это за счет металлизации пленки перед отжигом, металл позволяет снизить энергию, необходимую для активизации процесса кристаллизации. К недостаткам можно

отнести усложнения технологий: перед отжигом необходимо на поверхность пленки нанести слой металла, а после – этот слой удалять.



1 – подогреваемая камера; 2 – образцы а-Si:H; 3 – кассета

Рисунок 1.10 – Установка для осуществления термоотжига



1 - образец а-Si:H; 2 – импульс света; 3 – галогеновые лампы

Рисунок 1.11 – Импульсный отжиг

Процессы, происходящие при рекристаллизации. Аморфные материалы содержат огромное число дефектов структуры и напряженных межатомных связей, и представляют собой существенно неравновесную систему. В аморфных веществах непрерывно идут процессы структурной перестройки, направленные на уменьшение внутренней энергии (рисунок 1.12).

Структурная перестройка происходит за счет диффузионного перемещения атомов, поэтому скорость перестройки сильно зависит от температуры, состава и строения материала. Различают два вида диффузионного перемещения – диффузия и самодиффузия. Диффузией, точнее гетеродиффузией или