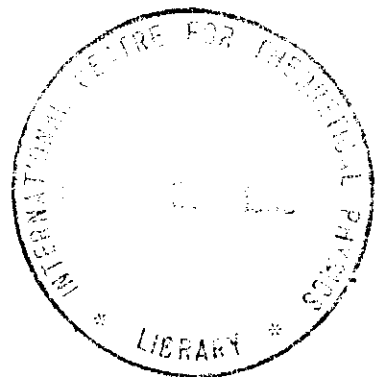




INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS

34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 585 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONE 2240-1
CABLE: OENTNATOM - TELEX 460392 - I

H4.SMR/193 - 21

"COLLOQUE INTERNATIONAL SUR LA SCIENCE DES MATERIAUX POUR L'ENERGIE".

(26 août - 11 septembre 1986).

DEPOT EN COUCHE MINCE DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE

PAR PHOTO CVD

B. AKA, E. FOGARASSY, C. FUCHS, P. SIFFERT
CNRS, Groupe de Physique & Applications des semi-conducteurs
B.P. 20, F-67037 STRASBOURG, FRANCE

Ces notes de recherche provisoires, sont destinées aux participants. Eventuellement, d'autres copies seront disponibles au bureau 231.

DEPOT EN COUCHE MINCE DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE PAR PHOTO CVD

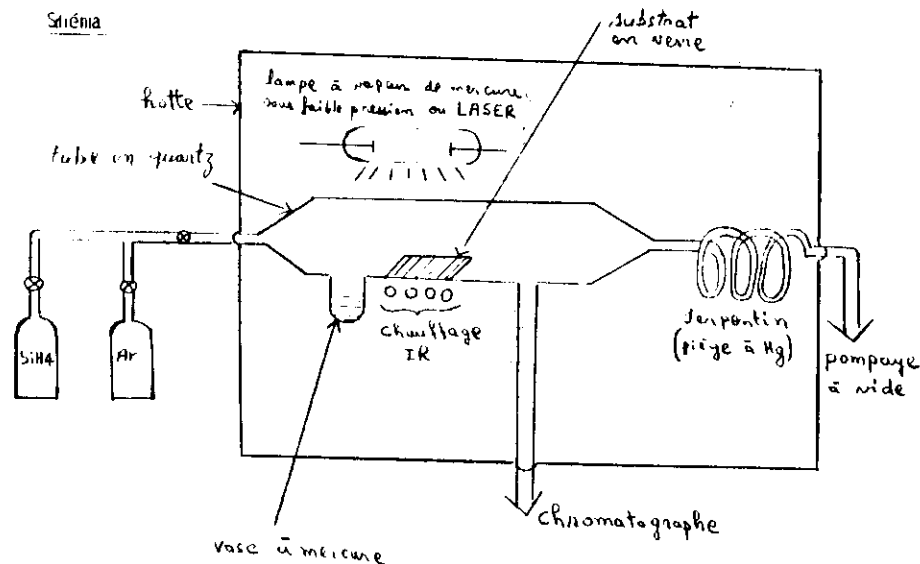
RESUME

La décomposition photochimique de SiH_4 est faite soit directement par une lumière cohérente fournie par un laser excimer UV à 193 nm soit par photosensibilisation au mercure grâce à une lumière incohérente fournie par une simple lampe à vapeur de mercure sous faible pression émettant à une longueur d'onde de résonance de 254 nm.

Les produits observés au chromatographe en phase gazeuse sont dans l'ordre d'importance décroissante H_2 , Si_2H_6 , Si_3H_8 . On note en plus un dépôt d'hydru de silicium sur le substrat et dans une moindre mesure sur les parois du réacteur. Un modèle cinétique est proposé que nous pensons mieux correspondre aux résultats expérimentaux.

Enfin, l'intérêt photovoltaïque d'un tel procédé est discuté.

1/ APPAREILLAGE



Description

Du gaz SiH_4 dilué à 90% à l'argon est envoyé dans un réacteur où est placé un substrat en verre chauffé par rayonnement infrarouge. Du mercure liquide est déposé dans un creux du réacteur dans le cas où on veut procéder à une photosensibilisation au mercure. Un serpentin à l'arrière du réacteur permet éventuellement de refroidir la vapeur de mercure. Un pompage primaire et secondaire permet de faire le vide dans le réacteur. Nous utilisons à volonté un faisceau de lumière fournie par un laser excimer UV ou une lampe UV sous faible pression. La lampe UV ayant une puissance de 30 W et le LASER excimer à ArF une puissance de 24 W par pulse.

Nature des réactifs et des produits

Pour notre expérience, nous avons utilisé SiH_4 mais on pourrait utiliser aussi bien Si_2H_6 qui a pu être décomposé directement sans photosensibilisateur mais avec un faible rendement.² L'analyse faite au chromatographe en phase vapeur ont montré la présence dans l'ordre d'importance décroissante des produits de réaction H_2 , Si_2H_6 , Si_3H_8 et des silanes supérieurs en très faibles quantités, ce qui est en accord avec les expériences décrites dans la littérature.^{1, 12}

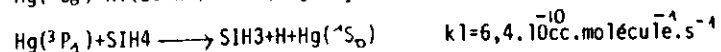
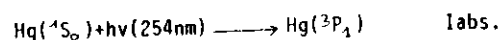
Un polymère solide d'hydru de silicium est observé sur le substrat et dans une moindre mesure sur les parois du réacteur.^{1, 13}

2/ ETUDE DE LA CINETIQUE CHIMIQUE

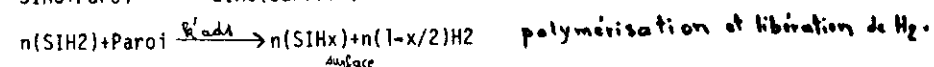
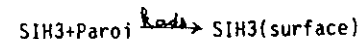
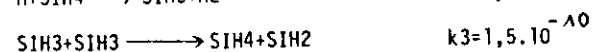
Les produits de réaction obtenus et une analyse thermodynamique nous ont conduit à proposer le mécanisme chimique suivant dans le cas de la photosensibilisation au mercure, expérience que nous avons particulièrement réussie. Le monosilane ayant une faible absorption aux longueurs d'onde supérieures à 195 nm. Les composés divalents du silicium étant très instables, ils réagissent rapidement avec des produits stables ou alors ils sont adsorbés à la surface du substrat. Dans le cas typique de la photosensibilisation au mercure seul le radical silyle monovalent SiH_3 est produit en prédominance dans le processus pri-

maire. ^{1, 13}

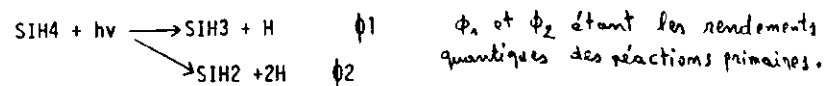
Processus primaire. ^{5, 14}



Processus secondaire ^{9, 10, 12}



Pour toute sorte de décomposition de SiH_4 , il est utile d'envisager les 2 formes suivantes qui interviennent le plus souvent dans le processus primaire.



NIKI & MAINS ¹ ont, pour l'expérience de décomposition par photosensibilisation au mercure de SiH_4 , la courbe suivante:

Produits obtenus lors de la photolyse de SiH_4 photosensibilisé par Hg.

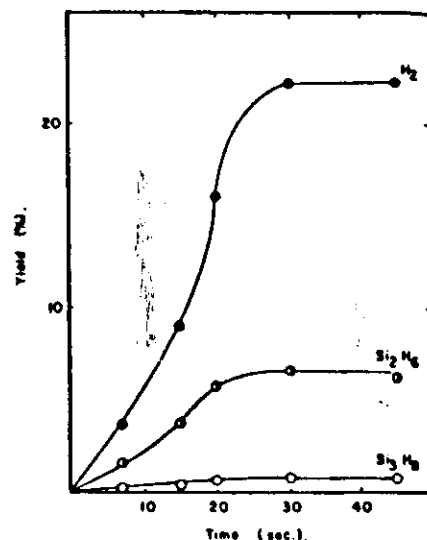


Figure 2. Mercury-sensitized photolysis of monosilane at 1 cm. pressure and 23°; product yields vs. time.

3/ SPECTRE INFRAROUGE

Le spectre de transmission IR ci-dessous de la couche obtenue par photo-CVD avec le laser montre l'existence de liaison Si-H à une fréquence d'oscillation d'environ 650 cm^{-1} et aussi des liaisons Si-H₂ à une fréquence d'élongation de 2100 cm^{-1} . Un pic observé à une fréquence de 1025 cm^{-1} montre l'existence de liaison Si-O d'où la présence d'impuretés oxygène dans la couche due à l'oxygène résiduel de l'air malgré le vide de 10^{-4} torr.

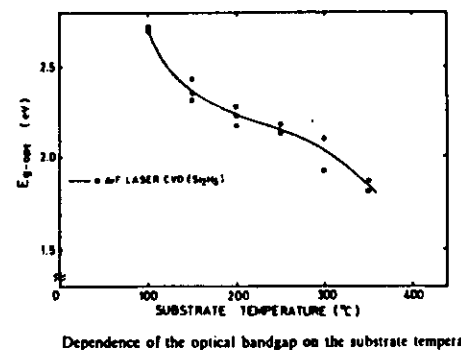
YASUO et al. ⁶ dans le cas, cette fois ci, de la photo CVD par photosensibilisation à Hg de Si_2H_6 ont mesuré une vitesse de dépôt très élevée de 100 nm/mn à une température de substrat de 250°C à une pression de disilane de 200 pascals. La vitesse de dépôt dépend fortement de la température du substrat, de la pression des réactants et un peu de la température du mercure. Dans le cas de SiH_4 , nous avons mesuré une vitesse de dépôt de 30 Å/mn , en supposant l'épaisseur proportionnelle à la durée de l'essai qui est de une heure.

4/ PROPRIETES ELECTRONIQUES

Nous reportons ci-dessous la courbe tirée du spectre d'absorption de la couche amorphe sur un substrat porté à 300°C . En portant $\frac{1}{\alpha}$ en fonction de l'énergie du photon $h\nu$ nous tirons le gap optique E_g qui est de 1.90 eV .

Une mesure ultérieure de la photoconductivité et de la résistivité nous permettra de comparer le silicium amorphe obtenu par la photo-CVD avec les autres procédés d'obtention; Les propriétés du silicium amorphe dépendant beaucoup des conditions de préparation et du type de procédé utilisé.

A titre d'exemple nous montrons ci dessous la dépendance du gap optique en fonction de la température T° dans l'expérience faite par YOSHIKAWA & YAMAGA avec un laser excimer ArF sur le disilane.



Dependence of the optical bandgap on the substrate temperature.

5/ CONCLUSION

La photo CVD est une méthode nouvelle d'obtenir du silicium^{amorphe}hydrogéné, matériau pouvant servir dans la fabrication des transistors à effet de champ, des tubes lecteurs d'image, dans la reprographie, les montres et calculatrices dites solaires etc.^{3,4,14}.

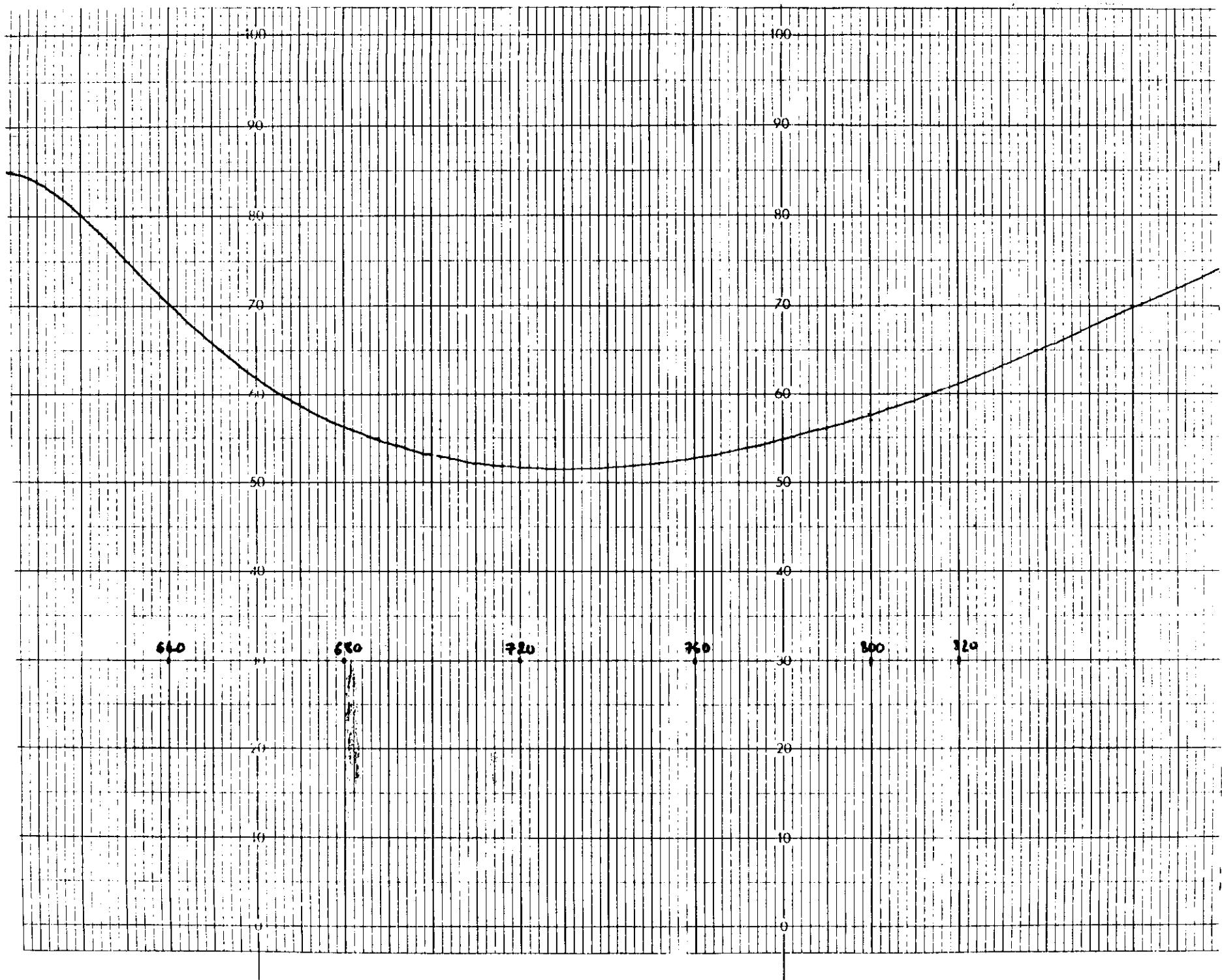
Le silicium amorphe est relativement bon marché comparé à son homologue cristallin dont l'obtention nécessite de nombreuses étapes.

La photo-CVD a l'avantage comparée aux méthodes classiques d'obtention de silicium amorphe, à savoir la pulvérisation cathodique, l'évaporation ou même la décharge lumineuse, d'éviter les dommages dus aux ions et aux électrons cathodiques.

Le silicium amorphe obtenu par photo-CVD présente aussi une forte résistivité et une bonne photoconductivité¹⁴, ce qui fait de lui un bon candidat pour la conversion photovoltaïque. Les recherches se poursuivent.

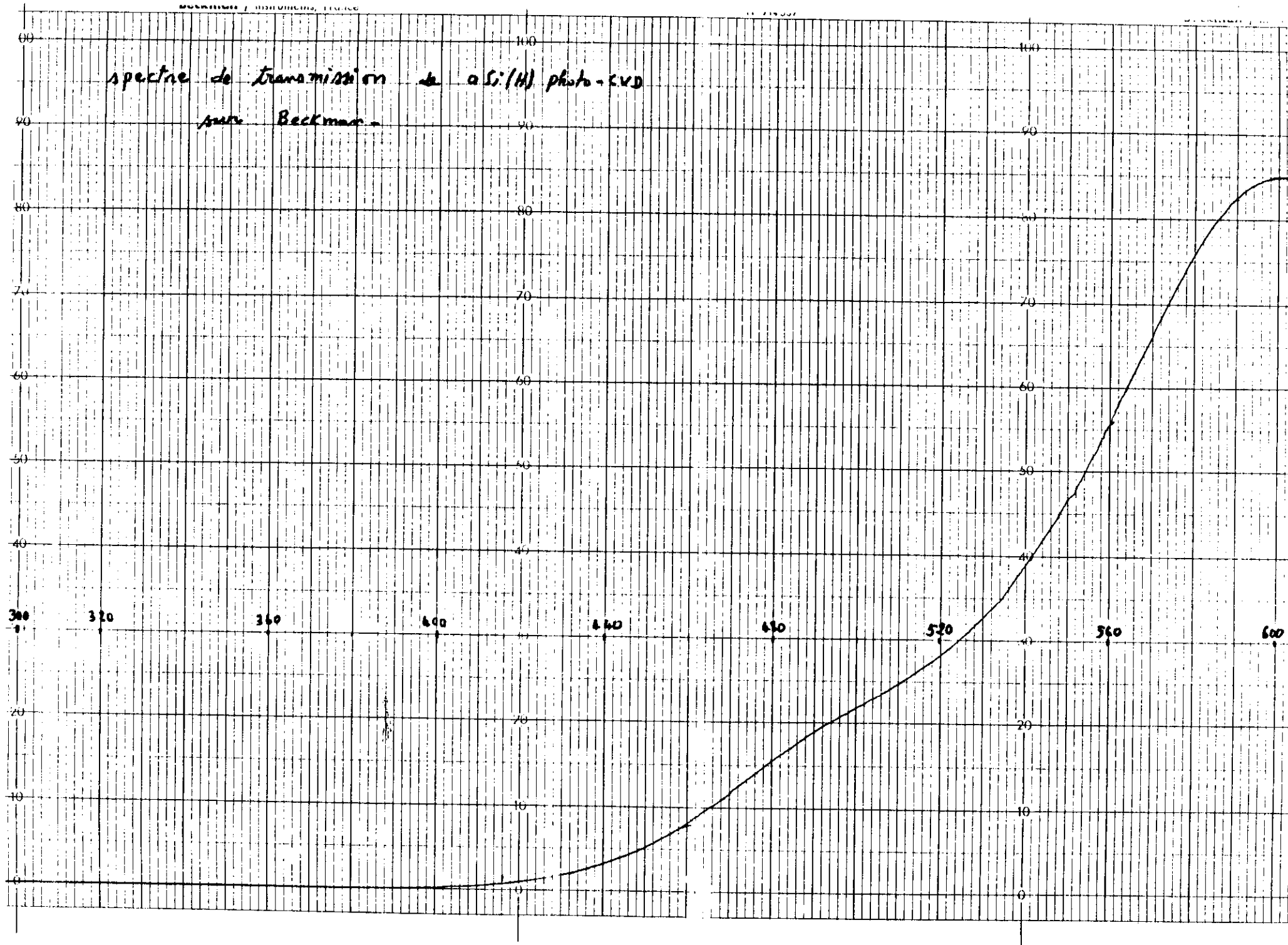
REFERENCES

- 1/ NIKI & MAINS J. phys.chem 68,304(1964)
- 2/ Y.MISHIMA,H.hirose,Y. OSAKA,K. NISHIMURA, Jap.J.appl.phys.Vol22 n°1 pL16(1983)
- 3/ T.SAITOH, S.TURKENTIN, S.HATSUMURA, " " " "vol22(1983) supplement22-1p617
- 4/ M.KOHAGAI,T.TANAKA,K.WJUL YECI,K.TAKAKURA,Polymicrocrystalline& amorphous semiconductors STRASBOURG p551 (1984)
- 5/ K.AUSTIN & W.LAMPE J.phys.chem.vol 80 no 26p2611 (1976)
- 6/ Y.TAKUI,K.NOTOH,T.SUGIURA,T.SAITOH, Mat.revs.soc.symp.proc.vol 29p109(1981)
- 7/ M.MEUNIER,T.R.GATTASO,B.ADLER,J.S.MAGUIRETY, Appl.phys.letter 43(3)p273(1983)
- 8/ YOSHIKAWA A. & S.YAMAGA Jap.J.appl.phys.vol23no2 pL91 (1984)
- 9/ F.F.J.KAMPAS & R.W.GRIFFITH appl.phys.lett 39(5) 1981
- 10/ P.JOHN & J.H.PURNELL Trans.Paraday J.chem.soc. I,69 (1973)
- 11/ J.PERRIN, T.BREKHUIZEN,R.BENFERHAT Modeling of mercury-photosensitized decomposition of SiH₄ and a-Si:H film deposition in a parallel plate reactor (to be published) Ecole Polytechnique 91180 palaiseau-France
- 12/ M.BOWREY, J.H.PURNELL J.amer.chem.soc. 92:8 p2594 (1970)
- 13/ A.PERKINS, R.AUSTIN, W.LAMPE Amer.chem.soc. 101:5 p1109 (1979)
- 14/ J.BAIXERAS, O.MENCARAGLIA, E.ARENE, A.AMARAL Ann.chim.Fr. 1983,8, p3-18

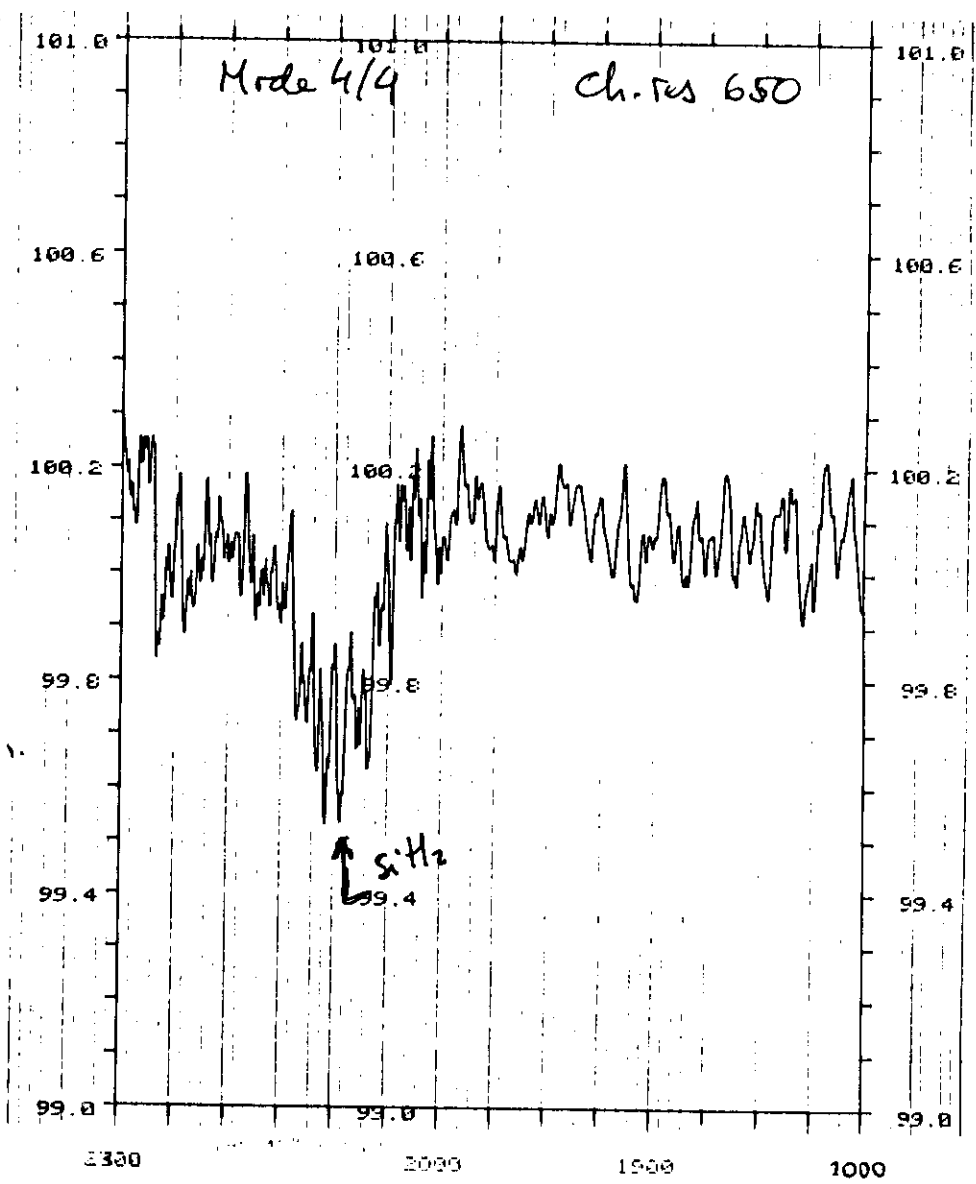
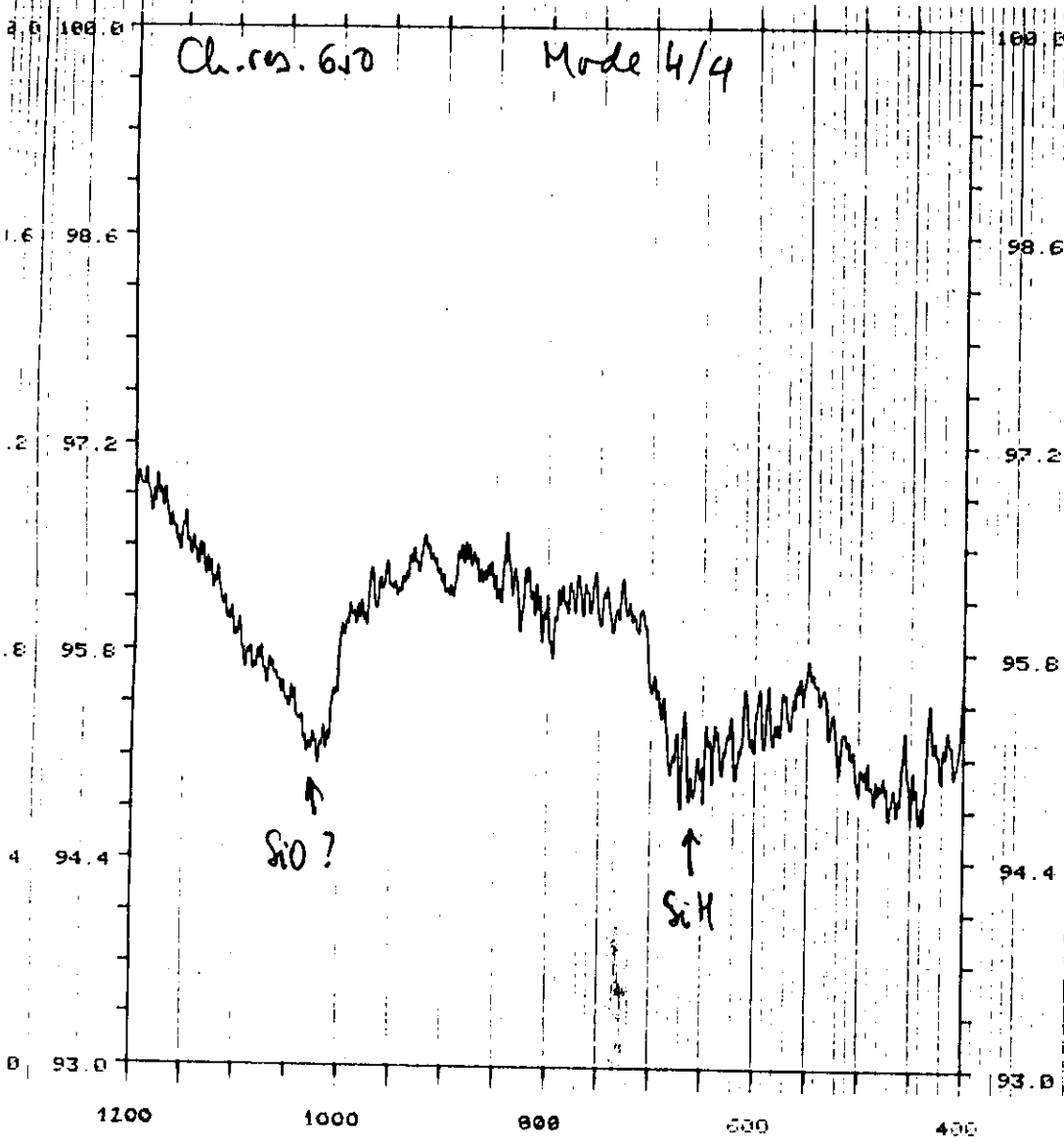


spectre de transmission de a Si(H) photo-CVD

avec Beckman



Spectre de transmission
 110486 α -Si(H) Photo-CVD



spectre d'absorption
de $\alpha\text{-Si}(H)$ Photo-CVD dans le visible.

