

ESTUDI I OPTIMITZACIÓ D'UN PLASMA DE RADIOFREQUÈNCIA PER A L'OBTENCIÓ DE SILICI AMORF

per

PERE ROCA I CABARROCAS i ANTONI LLORET

Equip del CNRS «SCME». Ecole Polytechnique. F91128 Palaiseau Cedex

RESUM

En el marc de l'equip del CNRS «SCME» de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau (França) ha estat construït un reactor anomenat ARCAM, per a sintetitzar capes primes semiconductores mitjançant la dissociació de gasos amb una radiofreqüència. Aquest reactor, previst per a produir capes primes de Si, Ge, C amorfs hidrogenats i aliatges, disposa d'una gestió de gasos i d'un sistema de buit especialment concebut per a minimitzar els efectes de la contaminació residual. L'aparell és constituït per una sola cambra de buit amb tres zones de descàrrega independents (una per al material intrínsec i les altres dues per als materials dopats). Els resultats que es presenten fan referència a l'optimització de la geometria de la cambra de descàrrega, de les condicions del plasma (pressió, potència de RF...), així com la temperatura del substrat amb vista a obtenir les millors propietats electròniques del silici amorf i dels dispositius fotovoltaics.

INTRODUCCIÓ

Els materials amorfs són avui dia l'objecte d'un intens esforç de recerca gràcies a llurs propietats i nombroses aplicacions. Un dels aspectes més espectaculars d'aquesta recerca ha estat la comprensió que certs amorfs obtinguts en la forma de làmines molt primes (d'algunes micres de gruix) poden presentar propietats semiconductores.¹ Aquest és el cas del silici amorf hidrogenat (aSi:H) al qual tothom confereix una gran importància en el camp de la microelectrònica i la captació fotovoltaica de l'energia solar. L'elaboració

d'aquest material, el aSi:H, és duta a terme normalment dissociant el gas silà en descàrregues luminiscentes contínues o de radiofreqüència. Els processos de condensació dels elements actius dissociats són complexos. La característica fonamental de l'elaboració d'aquests nous semiconductors rau en el fet que llurs propietats depenen molt fortament de tots els paràmetres que intervenen en els processos de creixement, sobretot dels paràmetres del plasma. En una paraula: la qualitat del material depèn de les característiques del reactor on ha estat sintetitzat.

Per tal de progressar en aquest camp, l'equip «SCME» de l'Ecole Polytechnique de Palaiseau ha construït un reactor amb objectius de recerca anomenat ARCAM.² És un reactor on els gasos es dissocien amb una excitació de radiofreqüència (RF). L'aparell combina dues originalitats: 1) el sistema és escalfat en la seva totalitat (únicament el reactor descrit en³ segueix aquesta concepció), i 2) hi ha tres regions generadores de plasma en una única cambra de buit. El present treball descriu els primers resultats obtinguts amb aquest nou reactor, que es distingeix de les solucions multicambres⁴ fins ara adoptades.

DESCRIPCIÓ DE L'APARELL

El reactor és constituït per una cambra de buit on hi ha implantades tres regions o cambres de plasma RF de 13.56 MHz amb acoblament capacitiu, una destinada al creixement de capes semiconductores intrínseques de aSi:H i aliatges, i les altres dues a l'elaboració de capes dopades (fig. 1). Per tal d'evitar la contaminació química en la fabricació del material intrínsec, la cambra en funcionament es troba a una pressió diferencial positiva respecte a la resta. Els substrats són col·locats en sis regions d'un dispositiu giratori situat a la part superior del reactor. Cada una d'aquestes regions té un diàmetre de 100 mm i permet el tractament d'un nombre important de mostres. El reactor disposa de dos sistemes de bombatge independents, l'un constituït per una bomba turbomolecular per a l'obtenció d'un buit elevat, i l'altre per un depressor «roots» per a evacuar els gasos actius. Aquests són tractats abans d'ésser expulsats a l'atmosfera. La gestió dels gasos (vàlvules i fluxímetres) és controlada per un microordinador i comporta nou línies de gasos, cosa que permet una gran flexibilitat de la recerca. Un sistema de seguretat particularment elaborat permet d'afrontar els perills ocasionats pels hidrurs: incendi, explosió i toxicitat, fins al punt que el reactor pot funcionar tot sol durant tota la nit. Aquesta possibilitat és important, ja que permet l'elaboració de capes gruixudes, de més de 5 μm .

RESULTATS

El mètode de funcionament és el següent: 1) S'estabilitza la temperatu-

ra del reactor i bomba fins a un buit de 5×10^{-7} mbars; 2) S'introdueix el gas fixant el cabal i la pressió; 3) S'efectua un dipòsit de silici sense substrat per tal de cobrir les impureses residuals de la cambra; 4) S'efectua el dipòsit previst.

Les condicions de funcionament relatives al present estudi són: potència RF = 1-10W, pressió = 10-100 m Torr, flux de gas = 10-100 sccm, temperatura del reactor (i del substrat) $T_s = 50-300^\circ\text{C}$.

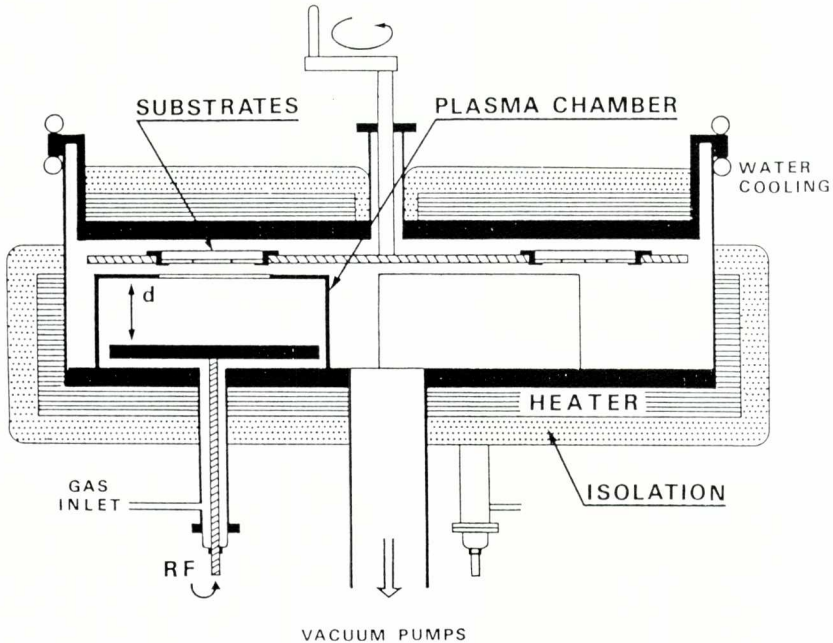


Figura 1. La cambra de buit del reactor «ARCAM».

a) Estudi de la velocitat de creixement del material

La velocitat de creixement V_d del aSi:H interessa en particular l'aspecte industrial del tema. És qüestió d'obtenir la velocitat més elevada sense que la qualitat del material quedi pertorbada. Aquest paràmetre, relacionat amb els processos de dissociació i ionització del silà, ha estat estudiat en funció de la configuració geomètrica dels elèctrodes RF, de la potència RF, de la pressió de silà i de la temperatura del reactor.

La geometria de la cambra de plasma pot ésser descrita mitjançant els paràmetres d (distància entre els elèctrodes), i R (raó entre les superfícies del càtode i l'ànode, $R = S_c/S_a$). En el cas del present reactor, els dos paràmetres

d i R es troben fortament correlacionats. El càtode és un disc d'acer inoxidable de 150 mm de diàmetre i es troba envoltat per l'ànode col·locat a una distància d variable (fig. 1). Una disminució de R (reduint Sc), tot i mantenint d constant, té com a conseqüència un augment de Vd . Alhora el potencial plasma, així com l'energia de bombardeig iònic, disminueix d'acord amb Coburn i Kay.⁵ Aquest fet és important, ja que contribueix a disminuir les tensions mecàniques de la làmina dipositada. Si ara variem la distància d (cosa que fa canviar R en variar Sa) i la potència RF, obtindrem el comportament descrit en la fig. 2.

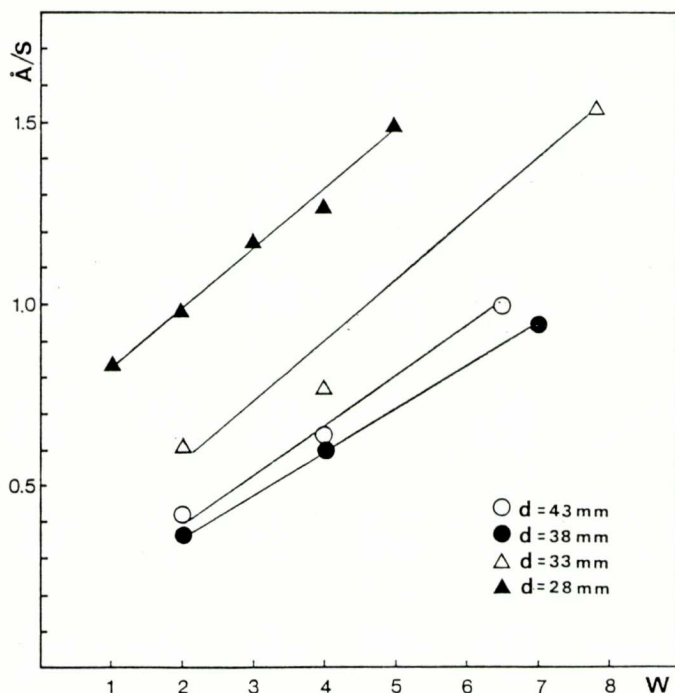


Figura 2. La velocitat de creixement Vd del aSi:H en funció de la potència RF en el cas de diverses distàncies d entre els elèctrodes.

Un aspecte particularment interessant és que la velocitat de creixement Vd depèn de la temperatura del reactor T_s (taula I). Aquest efecte, que no ha estat observat en els reactors de paret freda, no ha estat encara ben entès. Unes primeres observacions realitzades en el reactor de descàrrega contínua amb confinament electrostàtic del Departament de Física Aplicada i Electrònica de la Universitat de Barcelona per J. Andreu, A. Lloret i J.L. Morenza semblen indicar que efectivament la densitat d'electrons d'un plasma de ni-

trogen o de silà augmenta amb la temperatura del reactor. Per a concloure aquesta qüestió cal esperar el final de l'estudi experimental.

TAULA I. Efectes de la temperatura T_s del reactor. Les condicions del plasma són; pressió = 40 mTorr, flux de gas = 10 sccm, potència = 2 W

T_s °C	PDS			Spectroscopic ellipsometer		
	e μm	N_s cm^{-3}	E_0 meV	E_{max} eV	ϵ_2	V_d Å/s
50	1.12	2.7×10^{17}	121	3.52	20.95	0.6
100	1.3	3×10^{16}	61	3.50	24.30	0.7
150	0.9	2.4×10^{16}	64	3.46	26.34	0.8
200	0.98	2.7×10^{16}	62	3.50	27.90	1.1
250	0.9	3.2×10^{16}	63	3.42	26.94	1.3
300	—	—	—	3.42	27.04	—

b) Estudi de la densitat i de la superfície de les capes

Gràcies a l'el·lipsometria espectroscòpica hom pot estudiar la part imaginària de la funció dielèctrica $\epsilon_2(E)$.⁶ La figura 3 ens mostra que els espectres obtinguts amb mostres de aSi:H sobre Cr depenen de la temperatura T_s en la regió $T_s = 50\text{--}300^\circ\text{C}$. Així, per exemple, per a $T_s = 200^\circ\text{C}$, $\epsilon_2(E) = 28$, la qual cosa indica que la densitat de la capa és pròxima de la del silici cristal·lí.⁷ En canvi, a $T_s = 50^\circ\text{C}$, el material és menys dens, ja que $\epsilon_2(E) = 21$. En realitat, les densitats obtingudes són particularment elevades si hom les compara amb les que s'obtenen habitualment.⁸ L'explicació rau, amb tota probabilitat, en les diferències de bombardeig iònic. En el nostre cas, en el qual la geometria del plasma presenta un $R = 0.4$, aquest és particularment important.⁹ Els espectres el·lipsomètrics obtinguts ens descriuen també quina és la rugositat de la superfície. El desplaçament de E_{max} cap a valors febles per a $T_s > 200^\circ\text{C}$ és interpretat com un augment de la rugositat.

c) La deflexió fototèrmica espectroscòpica (PDS)

La mesura de l'absorció α dels fotons corresponents a la banda prohibida realitzada amb un dispositiu PDS, ens proporciona informació sobre la

densitat d'estats N_s i el pendent E_0 de la cua d'Urbach.¹⁰ A la taula 1 es mostren aquests dos valors en funció de la temperatura T_s . Els valors $N_s = 3 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ i $E_0 = 62 \text{ meV}$ corresponen a un aSi:H de bona qualitat i això malgrat que T_s sigui inhabitualment baixa, entre 100°C i 200°C . Això és interpretat també com un efecte del bombardeig iònic.⁹

El millor material obtingut fins ara presenta els valors següents: $N_s = 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ i $E_0 = 55 \text{ meV}$ (la potència del plasma és de 0.5 W , el gruix $e = 3.3 \mu\text{m}$ i $T_s = 200^\circ\text{C}$).

d) Resultats preliminars d'una cèl·lula p-i-n

Les primeres cèl·lules solars construïdes amb el nou reactor ARCAM proporcionen resultats molt esperançadors. Vegeu com a exemple els següents valors obtinguts amb una p-i-n sense finestra d'entrada de Si-C, per a un flux de llum de 31 mW/cm^2 :

Àrea = 0.0314 cm^2
 Rendiment = 6.23%
 $V_{oc} = 0.768 \text{ V}$
 $I_{cc} = 3.68 \text{ mA/cm}^2$
 FF = 0.68

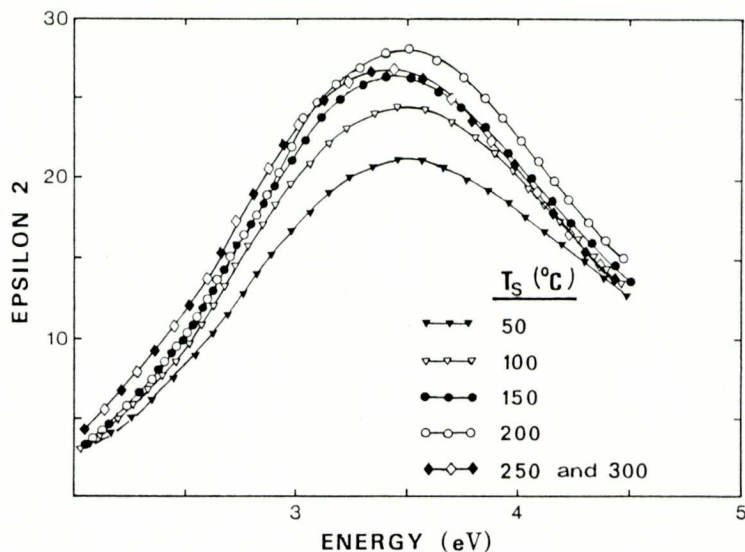


Figura 3. Resultats de l'el·lipsometria: $\epsilon_2(E)$ per a diferents temperatures T_s del substrat.

CONCLUSIONS

Ha estat construït un nou reactor per a dipositar capes primes semiconductores emprant solucions inhabituals com és ara: 1) tres cambres de plasma en una única cambra de buit, i 2) una calefacció global del reactor. Les primeres optimitzacions dels paràmetres del plasma donen resultats molt positius i per consegüent molt esperançadors pel que fa al material aSi:H obtingut i les cèl·lules p-i-n construïdes. Aquests bons resultats auguren un interessant treball de recerca amb aquest reactor.

REFERÈNCIES

1. W.E. SPEAR and P.G. LE COMBER. *Solid State Commun.* 17 (1975) 1193.
2. P. ROCA I CABARROCAS, B. EQUER, J. HUC, A. LLORET and J.P.M. SCHMITT. 7th E.C. Photovoltaic Solar Energy. Sevilla, Spain, October 1986.
3. F. BOULITROP, N. PROUST, J. MAGARIÑO, and E. CRITON, *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 3494.
4. YUKINORI KUWANO, MICHITOSHI OHNISHI, SHINDA TSUDA, YUKIO NAKASHIMA and NOBURU NAKAMURA. *Jpn. J. Appl. Phys.* 21 (1982) 413. A. YASEASHTA, Y. DALAL, A. GREENWALD and W.D. HALVERSON. IEEE Photovoltaic Specialists Conf. Las Vegas (1985) 523.
5. J.W. COBURN and ERIC KAY. *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 4965.
6. B. DREVILLON and F. VAILLANT. *Thin Solid Films* 124 (1985) 217.
7. B. DREVILLON and M. TOULEMONDE. *J. Appl. Phys.* 58 (1985) 535.
8. B. DREVILLON, J. PERRIN, J.M. SIEFERT, J. HUC, A. LLORET, G. DE ROSNY and J.P.M. SCHMITT. *Appl. Phys. Lett.* 42 (9), (1983) 801.
9. P. ROCA I CABARROCAS, A.M. ANTOINE, B. DREVILLON and J.P.M. SCHMITT. 7th Int. Symp. on Plasma Chemistry. C.J. Timmermans ed. Univ. of Technology, Eindhoven. The Netherlands (1985) 136.
10. NABIL M. AMER. *Semiconductors and semimetals*. J.I. Pankove ed. Academic Press (1984), Vol. 21, part B, p. 83.