

УДК 621.315.592.31

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$

Л. А. Балагуров, Ю. А. Дроздов, Н. Ю. Карпова, О. Е. Коробов,
А. Н. Лупачева, Э. М. Омеляновский, А. Ф. Орлов, Т. А. Ухорская

Методом ИК спектроскопии изучались структурные свойства пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ с разным составом, полученных методом тлеющего разряда. Проведен анализ факторов, влияющих на изменение силы осциллятора различных колебаний SiH_n и CH_n групп и положения максимума соответствующих полос поглощения при изменении x . Показана связь структуры в этих пленках с плотностью материала и различными оптическими параметрами (E_g , n_0 , E_g , B). Приведены зависимости E_g , n_0 от плотности.

Аморфный гидрогенизированный карбид кремния является одним из сплавов кремния, получивших в последние несколько лет широкое распространение при изготовлении солнечных элементов, фоточувствительных слоев для электрофотографии и других полупроводниковых приборных структур. Изучению явлений переноса, оптических и фотоэлектрических свойств этого материала посвящено большое число работ [1, 2], однако в настоящее время не существует ясного представления о структуре данного материала [3]. Важную информацию о структуре и химическом составе соединений позволяет получить ИК спектроскопия. Наиболее подробно ИК спектры $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ изучались в [4], где были идентифицированы основные полосы поглощения различных химических связей. Ниже будет показано, что в [4] не все полосы поглощения были идентифицированы правильно.

В настоящей работе методом ИК спектроскопии и из измерений оптического пропускания в видимой области изучались вопросы связи структуры и состава $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ с его плотностью и оптическими свойствами; исследовались факторы, определяющие изменение силы осциллятора Γ_{eff} различных колебаний и положение максимума ω_m соответствующих полос поглощения при увеличении содержания углерода. Рассматривалась также возможность количественного определения состава $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ методом ИК спектроскопии.

Пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ были получены методом тлеющего разряда при различном соотношении между CH_4 и SiH_4 в газовой фазе, температуре подложки, равной 270—290 °С, и ВЧ мощности 6—8 Вт. Методами рентгеноспектрального анализа, Оже-спектроскопии и по зависимости оптической ширины щели подвижности E_g от состава x : $E_g = 1.8 + 1.7 x$ [5] определялось содержание кремния и углерода в образцах. Зависимость значений x , полученных различными методами, от содержания метана в газовой фазе представлена на рис. 1. Видно, что использованные методы определения состава слоев $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ дают близкие результаты. Концентрация углерода в твердой фазе значительно ниже, чем в газовой: например, при составе газовой фазы $\text{CH}_4 = 90\%$ и $\text{SiH}_4 = 10\%$ в пленке $x = 0.5$. Близкое соотношение между x и составом газовой фазы было найдено и на пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$, полученных ВЧ ионным распылением [6].

Измерения ИК спектров пропускания проводились на спектрометре PE-983. Полученные спектры обрабатывались на ЭВМ.

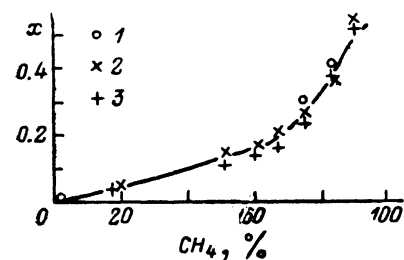
На ИК спектрах поглощения наблюдались и были идентифицированы [4, 7] полосы поглощения, соответствующие следующим типам колебаний: $640-650 \text{ см}^{-1}$ — крутильные (w) колебания SiH_n групп; $890-900$ и 845 см^{-1} — изгибовые (b) колебания SiH_2 и $(\text{SiH}_2)_n$ групп соответственно; $2000-2100 \text{ см}^{-1}$ — продольные (st) колебания SiH групп, 2100 см^{-1} — st -колебания SiH_2 связей; $770-780$ и 1000 см^{-1} — w -колебания SiCH_3 и SiCH_2 групп; $1245, 1400 \text{ см}^{-1}$ — b -колебания SiCH_3 и SiCH_2 соответственно; 2950 и 2880 см^{-1} — st -колебания CH_3 и CH_2 групп.

Значения концентраций различных групп C определялись из соотношения

$$C_n = A_n I_n, \quad I_n = \int (\alpha(\omega)/\omega) d\omega,$$

где $\alpha(\omega)$ — зависимость коэффициента поглощения α от частоты света ω ; A_n — коэффициент, обратно пропорциональный Γ_{eff} для данной моды колебаний.

Зависимости I_n от содержания CH_4 в газовой фазе для всех наблюдавшихся полос поглощения представлены на рис. 2, а, б. Γ_{eff} w -колебаний



SiH_n групп намного меньше, чем Γ_{eff} других типов колебаний, и может испытывать влияние изменения ближайшего окружения, что подтверждает

Рис. 1. Зависимость состава $x a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ от содержания CH_4 в газовой фазе.

1 — Оже-метод, 2 — $E_g=1.8+1.7x$, 3 — рентгено-спектральный анализ.

ется данными для $a\text{-Si} : \text{H}$, где $A_w = \text{const}$ и не зависит от технологических режимов и концентрации водорода C_H [8].

На изменение A_w в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ может оказывать влияние только изменение диэлектрической проницаемости среды ϵ . В работе [9] приведена следующая зависимость от ϵ : $A(\epsilon) \sim ((1+2\epsilon)^2 \sqrt{\epsilon}) / (9\epsilon^2)$; зная ϵ для исследованных пленок (диапазон от 10.3 до 3.2), легко получить зависимость $A(\epsilon)$ ($1.55 > A(\epsilon) > 1.06$). Уменьшение A при увеличении x , обусловленное этой причиной ($A = A_w A(\epsilon)$), относится к полосам поглощения и для всех других типов колебаний; максимальный поправочный коэффициент к величине A при этом равен 1.5, а для пленок с $x < 0.3 \sim 1.1$. Рост I w -колебаний (SiH) $_n$ групп I_w (рис. 2, 1) при увеличении содержания CH_4 до 75 % свидетельствует о соответствующем росте C_H , связанного с Si. Этот вывод подтверждается увеличением I для st -колебаний SiH и SiH_2 групп I_{st} , а также данными по C_H рентгеноспектрального анализа, однако противоречит выводу [10] о том, что увеличение углерода до $x \sim 0.2$ приводит к уменьшению общей C_H в пленке. На полученных зависимостях 1, 2 (рис. 2) наблюдается резкий рост C_H даже при незначительном содержании углерода: так, при $x=0.05$ (20 % CH_4) C_H почти в два раза превышает C_H в $a\text{-Si} : \text{H}$, полученного при тех же условиях; пленка становится более рыхлой и плотность материала ρ уменьшается (рис. 3, 1). Эти экспериментальные факты, а также наличие особой точки на зависимостях ($\text{CH}_4=75\%$, $x=0.3$), где происходит изменение преобладающего типа связей, хорошо согласуются с представлениями о возможной структуре $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ и о существовании критической точки для $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ независимо от способа получения [3, 6]. Положение критической точки в работах [3, 5, 6] меняется от $x=0.3$ до 0.4.

В отличие от $a\text{-Si} : \text{H}$, где ω_{st} st -колебаний SiH и SiH_2 связей фиксировано при 2000 и 2100 см^{-1} , в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ не удается разделить суммарную

полосу поглощения на эти два пика из-за существенного сдвига пика поглощения st -колебаний SiH к $2070-2080\text{ см}^{-1}$. При этом возрастание рыхлости пленок с увеличением x и C_N не сопровождается образованием SiH_2 связей, как это свойственно для α - $Si:H$ пленок; содержание SiH_2 групп в α - $Si_{1-x}C_x:H$ практически не меняется, так как $I_b(845) + I_b(890) = \text{const}$. При $x > 0.3$ эти пики поглощения не удается выделить на фоне возрастающих полос поглощения при 770 и 1000 см^{-1} .

Используя данные работы [11], можно оценить концентрацию SiH_2 групп $C_n = 6$ ат. % и их вклад в полосу поглощения $2000-2100\text{ см}^{-1}$, рав-

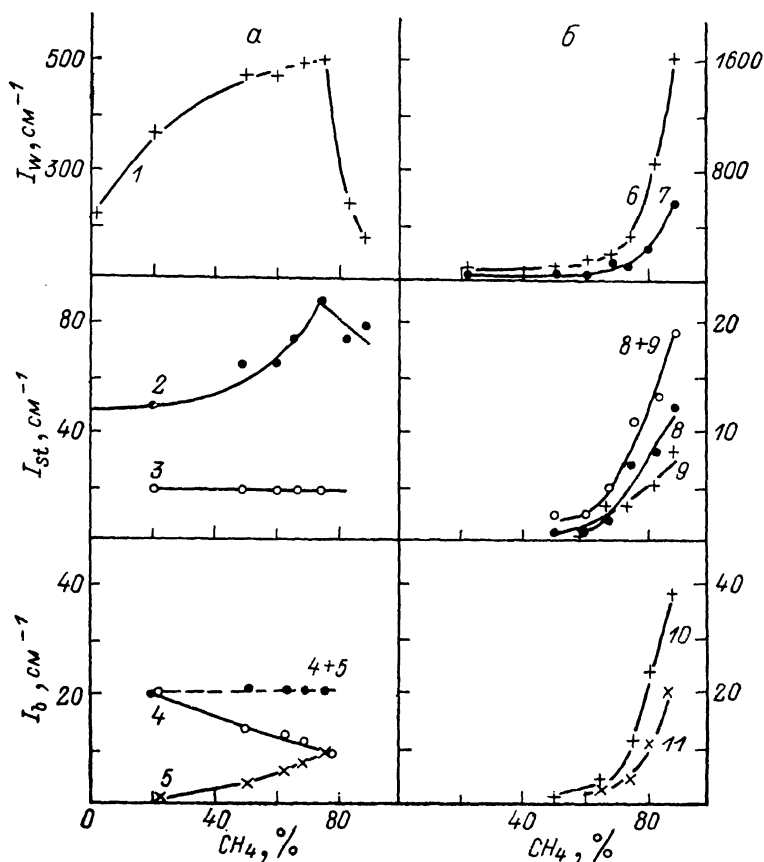


Рис. 2. Зависимости интегралов интенсивностей I_w , I_{st} , I_b различных полос поглощения, вызванных w -, st - и b -колебаниями SiH_n (а), $SiCH_n$, CH_n (б) групп, от содержания CH_4 в газовой фазе.

а: 1 — $I_w SiH_n$ ($640-650\text{ см}^{-1}$); 2 — $I_{st} (Y-Si-H)$, где $Y-Si$ или C ($200-2100\text{ см}^{-1}$); 3 — $I_{st} SiH_2$ (2100 см^{-1}); 4 — $I_b SiH_2$ (890 см^{-1}); 5 — $I_b (SiH_2)_n$ (845 см^{-1}); 4+5 — $I_b = I_b(SiH_2) + I_b((SiH_2)_n)$; б: 6+7 — $I_b SiCH_3$ ($770-780\text{ см}^{-1}$), 7 — $I_b SiCH_2$ (1002 см^{-1}), 8 — $I_{st} CH_2$ (2883 см^{-1}), 9 — $I_{st} CH_3$ (2950 см^{-1}), 8+9 — $I_{st} = I_{st}(CH_2) + I_{st}(CH_3)$, 10 — $I_b SiCH_3$ (1245 см^{-1}), 11 — $I_b SiCH_2$ (1400 см^{-1}).

ный 20 см^{-1} . Это в свою очередь позволяет выделить полосу поглощения SiH групп. Как и ожидалось [4], введение C приводит к усилению связи SiH и смещению ω_m в область больших волновых чисел (см^{-1}). При $x=0.3$ ω_m достигает величины 2070 см^{-1} , что соответствует в основном таким SiH связям, где Si связан с одним атомом C . В диапазоне $0.05 < x < 0.3$ зависимость сдвига ω_m ($\Delta\omega$) от x слабая, вызванная только изменением ϵ , и хорошо описывается выражением $\Delta\omega \sim (\epsilon-1)/(2\epsilon+1)$ [9]. При $x > 0.3$ C_N , связанного с Si , быстро уменьшается, о чем свидетельствует спад зависимости I_w (рис. 2, 1), однако общая C_N продолжает расти, так как резко увеличиваются полосы поглощения мод колебаний H , связанного с C (рис. 2, б). В этой же области значений x более резкой становится зависимость ρ (рис. 3, 1) и ω_m . Сдвиг ω_m уже нельзя объяснить только измене-

нием ε , что обусловлено появлением SiH групп, в которых Si связан уже с двумя атомами С ($\omega_m > 2090 \text{ см}^{-1}$ [12]).

Поскольку $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ имеет более сложную структуру, чем $a\text{-Si:H}$, определение состава этого материала методом ИК спектроскопии представляет собой более сложную задачу. В работах [7, 12-15] для этого использованы коэффициенты: $A_1 = 1.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [13], связывающий I_w и концентрацию SiH_n групп; $A_2 = (1.35-1.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [7, 12, 14, 15] для *st*-колебаний групп SiH, SiH₂; $A_3 = (1-1.7) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [12-15] для *st*-колебаний CH_n групп. Как уже отмечалось выше, коэффициент $A_1 = A_w$ менее всего подвержен влиянию различных факторов; в $a\text{-Si:H}$ $A_w = \text{const}$ и есть основания полагать, что и для $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ он мало меняется при изменении состава. В [11] было показано, что даже в $a\text{-Si:H}$ A_2 не остается постоянным, а зависит от C_H. Поскольку изменение A_1 обусловлено только изменением ε , которое оказывает одинаково малое влияние на обе полосы погло-

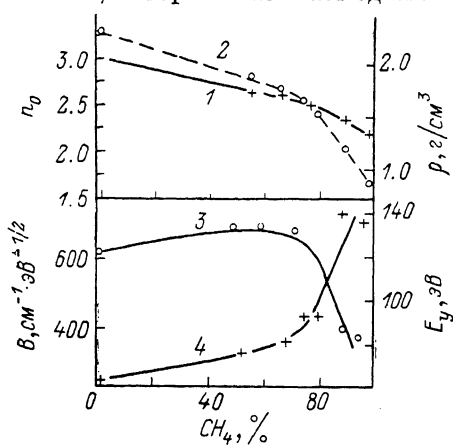


Рис. 3. Зависимости плотности материала (1) и оптических параметров: показателя преломления n_0 (2), B (3), E_m (4) от содержания CH_4 в газовой фазе.

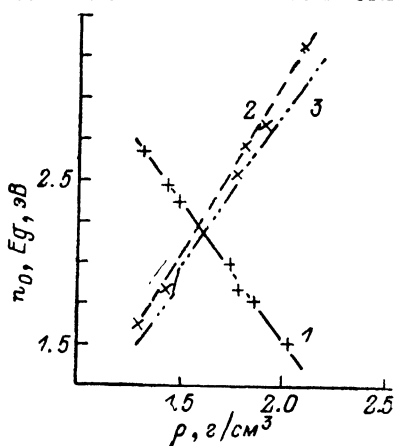


Рис. 4. Зависимость E_g (1) и n_0 (2 — эксперимент, 3 — расчет) от плотности материала для $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ с различным составом x .

щения I_w и I_{st} для SiH связей, зависимости I_w и I_{st} от содержания CH_4 в газовой фазе (рис. 2, а, кривые 1, 2) указывают на уменьшение A_2 при увеличении доли C_H в пленке (при $A_1 = \text{const}$ $I_{st}/I_w \sim 1/A_2$ и увеличивается примерно в 4 раза). Такое изменение A_2 от состава объясняется увеличением Γ_{off} ($\Gamma_{off} \sim 1/A_2$) SiH связей, в которых Si связан с одним или двумя атомами С, из-за большей электроотрицательности С по сравнению с Si. Однако попытки определить зависимость $A_2(x)$, используя в качестве калибровочного метод рентгеноспектального анализа, оказались неудачными из-за большой погрешности измерения C_H.

Использование постоянного коэффициента A_3 для определения C_H, связанного с С, также, по-видимому, должно приводить к большим ошибкам. Одной из причин ошибок может быть то, что берется один коэффициент A_3 для двух близких полос поглощения различных групп CH₂ и CH₃. Изменение A_3 для CH₂ и CH₃ групп может быть вызвано уменьшением их силы осциллятора в матрице $a\text{-Si}$ из-за увеличения доли связей, имеющих один или два атома Si в качестве второго соседа С [4]. В наших пленках максимальное значение $x=0.5$ и поэтому практически все CH₂ и CH₃ группы связаны с атомами Si. В $a\text{-C:H}$, где $x=1$, мы получили несколько отличающиеся ω_m для CH_n (2958, 2921, 2868 см^{-1}) и I , приблизительно в 10 раз превышающий максимальный I для $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Такая большая разница в I может быть объяснена только в предположении о сильном изменении величины A_3 .

Для изучения влияния состава и структуры $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ на оптические свойства материала нами были проведены измерения спектров оптического

пропускания света в видимой области спектра. В результате их обработки были определены частотные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$ и показателя преломления $n(\omega)$. Измерения проводились на автоматизированной установке, изготовленной на основе монохроматора МДР-23 и ЭВМ НР-86.

Полученная зависимость $n(E)$ хорошо описывается уравнением [16]

$$(n^2 - 1)^{-1} = E_m/E_d - E^2/E_m E_d, \quad (1)$$

где E — энергия кванта света; E_m , E_d — характерные энергетические параметры материала. Такие экспериментальные зависимости позволили определить значения E_m и E_d и экстраполированные к $E=0$ величины статического показателя преломления n_0 пленок. Линейная зависимость $(n^2 - 1)^{-1} = f(E)$ для всех образцов имела одинаковый наклон, что говорит о неизменности произведения E_m и E_d , так как $\text{tg } \psi = E_m E_d = 0.01$, где ψ — угол наклона этой зависимости. Из $\alpha(\omega)$ рассчитывались также E_g , величина «урбаховского» хвоста E_g , характеризующего ширину хвоста плотности состояний вблизи края щели подвижности [17], и B — наклон зависимости $(\alpha E)^{1/2} = f(E)$ в области собственных переходов. Зависимости найденных оптических параметров и ρ слоев от содержания SiH_4 в газовой фазе представлены на рис. 3. Обращает на себя внимание прежде всего абсолютное качественное подобие характера этих зависимостей и зависимостей I для полос поглощения мод колебаний различных связей (рис. 2): относительно слабые зависимости при содержании $\text{SiH}_4 < 75\%$ ($x < 0.3$), которые при $x > 0.3$ становятся значительно резче.

Получено, что E_g имеет строго линейную зависимость от n_0 : $E_g = = 3.5 - 0.53 n_0$ в широком диапазоне $1.7 \text{ эВ} < E_g < 2.6 \text{ эВ}$. Также линейными оказались зависимости E_g и n_0 от ρ (рис. 4): $E_g = 4.09 \rho - 1.19$ (кривая 1), $n_0 = 2.25 \rho - 1.13$ (кривая 2). Эти зависимости позволяют определять любой из трех параметров, имея один из них. Ясно, кроме того, что структура и состав $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н влияют на оптические параметры через изменение плотности материала.

Показатель преломления можно выразить через ρ , используя уравнение $n_0^2 = 1 + E_d/E_m$, которое легко получить из (1), и формулу для $E_d = \beta N_c Z_a N_s$ [16], где β — параметр, характеризующий тип связи; Z_a — химическая валентность; N_c , N_s — координационное число и общее число электронов в атоме. Считая, что β и N_c не меняются при переходе от аморфного к кристаллическому, можно получить $E_d = \rho (E_d^k/\rho^k)$, где E_d^k , ρ^k — параметры кристаллической фазы. Для определения значений E_d^k/ρ^k в сплавах мы пользовались линейной экстраполяцией между отношением E_d^k/ρ^k для кремния ($E_d^k = 44 \text{ эВ}$, $\rho^k = 2.33 \text{ г/см}^3$) и карбида кремния ($E_d^k = 42 \text{ эВ}$, $\rho^k = 3.2 \text{ г/см}^3$) [14]. Выражая затем E_m через E_d ($E_m E_d = = \text{const}$), мы нашли расчетную зависимость $n_0(\rho) = 1 + 0.0065 \rho^2 (18 - 10x)^2$ (рис. 2, 3). Эта зависимость нелинейна, однако она хорошо совпадает с экспериментальной, что подтверждает сделанный ранее вывод об определяющем влиянии ρ на n_0 .

Проведенные исследования $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н позволили сделать следующие основные выводы.

1. Переход от $a\text{-Si}$: Н к $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н сопровождается существенным ростом S_H и уменьшением плотности материала: даже при $x=0.05$ S_H возрастает почти в два раза по сравнению с $a\text{-Si}$: Н, а плотность уменьшается от 2.0 до 1.72 г/см³.

2. Зависимости концентраций всех наблюдаемых групп связей водорода с кремнием и углеродом и оптических параметров от состава имеют два характерных участка: участок относительно слабой и участок сильной зависимости с фиксированной областью перехода при $x=0.3$.

3. Благодаря различию в электроотрицательности кремния и углерода SiH связь становится более сильной, если атом кремния связан с углеродом, и, наоборот, CH связь ослабевает, если атом углерода связан с кремнием, что проявляется в изменении силы осциллятора и сдвиге полос поглощения.

4. Структура и состав $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н влияют на оптические параметры через изменение его плотности; изменение одного из трех параметров: показателя преломления, ширины щели подвижности или плотности позволяет определить остальные два, используя найденные эмпирические линейные зависимости между ними.

Список литературы

- [1] Pajasova L., Zemek J., Janca J., Navratil K. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 97/98. Pt 1. P. 451—454.
- [2] Beyer W. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 97/98. Pt 2. P. 1027—1034.
- [3] Bullot J., Schmidt M. P. // *Phys. St. Sol. B*. 1987. V. 143. N 2. P. 345—418.
- [4] Wieder H., Cardona M., Guarnieri C. R. // *Phys. St. Sol. B*. 1979. V. 92. N 1. P. 99—112.
- [5] Della Sala D., Fiorini P., Frova A., Gregori A. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 853—856.
- [6] Sotiropoulos J., Weiser G. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 92. N 1. P. 95—106.
- [7] Saraie J., Fujii Y., Yoshimoto M., Yamazoe K., Matsunami H. // *Thin Sol. Films*. 1984. V. 117. N 1. P. 59—69.
- [8] Shanks H., Fang C. J., Ley L., Cardona M., Demond F. J., Kalbitzer S. // *Phys. St. Sol. B*. 1980. V. 100. N 1. P. 43—55.
- [9] Cardona M. // *Phys. St. Sol. B*. 1983. V. 118. N 2. P. 463—481.
- [10] McKenzie D. R. // *J. Phys. D*. 1985. V. 18. N 9. P. 1935—1948.
- [11] Балагуров Л. А., Иванов Л. С., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Стариков М. Н., Уткин-Эдин Д. П. // *ФТП*. 1986. Т. 20. № 3. С. 457—461.
- [12] Tawada Y., Tsuge K., Kondo M., Okamoto H., Hamakawa Y. // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. N 7. P. 5273—5281.
- [13] Morimoto A., Miura T., Kumeda M., Shimizu T. // *J. Appl. Phys.* 1982. V. 53. N 11. Pt 1. P. 7299—7305.
- [14] Fujimoto F., Ootuka A., Komaki K., Iwata Y., Yamane I., Yamashita H., Hashimoto Y., Tawada Y., Nishimura K., Okamoto H., Hamakawa Y. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1984. V. 23. N 7. Pt. 1. P. 810—814.
- [15] Guanghua C., Fangqing Z., Xixiang X. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. V. 90. N 1—3. P. 275—282.
- [16] Wemple S. H. // *Phys. Rev. B*. 1973. V. 7. N 8. P. 3767—3777.
- [17] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. В. 1. Структура, приготовление и приборы: Пер. с англ. / Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. М.: Мир, 1987. 368 с.

Государственный
научно-исследовательский
и проектный институт
редкометаллической промышленности
Москва

Поступило в Редакцию
27 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
26 мая 1989 г.