

©1994 г.

АМОРФНЫЙ ГИДРИРОВАННЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЙ МАГНЕТРОННЫМ РЕАКТИВНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

Н.А.Розачев, А.Н.Кузнецов, И.Н.Трапезникова, Е.И.Теруков,
В.Е.Челноков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Получена 15 февраля 1994 г. Принята к печати 24 февраля 1994 г.)

Магнетронным реактивным распылением мишеней из кристаллического кремния, углерода и карбида кремния в атмосферах аргона, водорода, метана и силана получены пленки гидрированного аморфного карбида кремния различного состава. Установлены сходства и особенности пленок для трех типов мишеней. Пленки SiC:H стехиометрического состава для всех мишеней имеют близкие значения E_g^{opt} и показателя преломления n , измеренного на $\lambda = 0.633$ мкм, — 2.1 эВ и 2.25 соответственно. В то же время данные ИК абсорбционной спектроскопии свидетельствуют о наличии существенных различий природы связей и структурных конфигураций слоев.

Исследование процессов получения аморфных гидрированных сплавов кремния и углерода ($a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$) представляет значительный интерес. Этот интерес связан не только с расширяющимися возможностями их практического применения, но и с проблемами модификации случайной сетки аморфного кремния при добавлении углерода, а также эффективности пассивации водородом оборванных связей кремния и углерода при их значительном различии в энергии. Можно выделить три области сплавов, различающихся по содержанию в них углерода. При относительно малом содержании углерода он встраивается в случайную сетку аморфного кремния, сохраняющую в целом свою структуру. В случае приблизительного равенства содержания компонентов реализуется собственно аморфный гидрированный карбид кремния, который можно несколько перенасытить углеродом. При большом превышении концентрации углерода могут возникать различные структурные модификации, зависящие от способа введения углерода и уровня энергетического возбуждения его атомов и молекул, падающих на поверхность растущего слоя. В последнем случае структура может изменяться от графита до алмаза, включая промежуточные карбиновые модификации и возможность полимеризации водородосодержащих комплексов углерода.

Важную роль в создании структурных особенностей получаемых материалов играет водород. Исследования процессов роста слоев аморфного гидрированного кремния из водородосодержащих комплексов показали, что характер реакции отторжения водорода растущей поверхностью определяет особенности структуры и электронные свойства получаемого материала. Значительные различия в энергиях связи атомов кремния и углерода с водородом резко усложняют выбор оптимальных условий роста слоев карбида кремния.

Традиционный метод использует разложение смеси метана и силана в плазме тлеющего разряда. Главная трудность заключается в необходимости совместить оптимальные условия при разложении обоих газов. Более широкие возможности выбора параметров процесса роста слоев дает магнетронное реактивное распыление. Отметим, что в этом методе в качестве источника компонентов растущего слоя могут быть использованы не только газы, но и твердые мишени. Аморфные гидрированные сплавы кремния и углерода могут быть получены распылением кремниевой мишени в атмосфере аргона и метана, углеродной мишени в атмосфере аргона и силана и мишени из карбида кремния в аргоне и водороде. Отличительной особенностью последнего подхода является то, что необходимые водородосодержащие комплексы могут быть получены не только при разложении соответствующих газов, но и путем их синтеза в аргон-водородной плазме.

Методы получения слоев

В исследованиях использовались планарные магнетроны, разработанные в лаборатории, главной особенностью которых является возможность осуществлять реактивные процессы при малых распыляющих мощностях. Полученные результаты показывают, что тенденция повышения качества слоев заметно возрастает при уменьшении распыляющей мощности ниже 1.5 Вт/см^2 . Катод магнетрона представлял собой плоский держатель мишени диаметром 55 мм, под которым располагался электрический магнит. Кольцевой разрыв магнитопровода под мишенью обеспечивал выход магнитного поля в разрядную камеру, создавая магнитную ловушку для вторичных электронов, поддерживающих разряд. Величина магнитного поля регулировалась изменением тока в обмотке магнита и могла изменяться в области 0–600 мТ. Возможность изменять напряженность магнитного поля в магнетроне позволяла независимым образом регулировать соотношение напряжения и тока разряда, а следовательно, скорость распыления и энергетическое распределение распыленных частиц. К кольцевому аноду, расположенному в плоскости, параллельной катоду, могло прикладываться напряжение от 200 до 600 В. Выбор распыляющего напряжения определялся необходимостью распылять мишень на атомном уровне при коэффициентах распыления меньше единицы, что выполняется при его значениях меньше 350–400 В. Необходимость ограничения распыляющей мощности, с одной стороны, и условия поддержания разряда, с другой, определили выбор величин токов разряда в пределах 15–40 мА.

Магнетрон размещался в камере стандартной вакуумной установки, откачиваемой ротационным и диффузионным насосами. Начальный вакуум составлял 10^{-4} Па. Установка включала пятиканальную систему смешения и напуска газов, которая позволяла поддерживать

давление газовой смеси в магнетронном реакторе в диапазоне от 10^{-1} до 10 Па. Характерная величина давления газовой смеси для реактивного процесса составляла 1 Па.

Подложки, на которые осуществлялось осаждение слоев, представляли собой пластины плавленого кварца и монокристаллического кремния. Подложки размещались на держателе, который помещался на расстоянии 40 мм от поверхности мишени. Держатель подложек был снабжен нагревателем, позволявшим поддерживать их температуру в процессе осаждения слоя в диапазоне от 300 до 700 К. Полученные результаты показали, что кристаллизация слоев начинается при температуре 900–1000 К.

Были исследованы три различных магнетронных процесса осаждения слоев аморфных гидрированных сплавов кремния и углерода. В первом процессе осуществлялось распыление кремниевой мишени в атмосфере смеси аргона и метана. Мишень представляла собой диск диаметром 55 мм, вырезанный из монокристаллического кремния с удельной проводимостью $40 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, содержащего примесь бора. Предельное содержание метана в газовой смеси составляло 20%. При меньших содержаниях метана в газовую смесь добавлялся водород для поддержания его концентрации на постоянном, около 20%, уровне. Суммарное давление газовой смеси составляло 1 Па. Плотность распыляющей мощности, рассчитанная на площадь зоны эрозии мишени, была 1.1 Вт/см^2 при напряжении, поддерживающем разряд, 320 В. Второй процесс использовал распыление графитовой мишени в атмосфере смеси аргона и силана. Мишень вырезалась из пирографита. Максимальное содержание силана в аргоне составляло 15%. Для удобства сравнения результатов величины суммарного давления газовой смеси и распыляющей мощности поддерживались на уровне первого процесса. Их коренное различие заключается в способе получения водородосодержащих комплексов кремния и углерода. В одном случае они являются продуктом синтеза, а в другом — разложения газа.

Третий процесс давал возможность получать только аморфный гидрированный карбид кремния, близкий к стехиометрическому составу. Мишень, собранная из монокристаллов карбида кремния диаметром 5–7 мм, распылялась в атмосфере аргона и смеси аргона и водорода. В этом процессе водородосодержащие комплексы кремния и углерода могли образовываться только в результате синтеза на мишени, в плазме тлеющего разряда или на поверхности растущего слоя. Отличаясь от первых двух, последний дает важные экспериментальные результаты, необходимые для понимания механизмов роста пленок $a\text{-SiC:H}$.

Экспериментальные результаты

Главное внимание в работе уделено исследованию материалов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ в области значений x от 0 до 0.5. При этом особый интерес вызывает аморфный гидрированный карбид кремния, так как имеет кристаллический аналог. Сравнение свойств кристаллического и аморфного материалов с одинаковым химическим составом позволяет более четко определить природу влияния структурной разупорядоченности на электронные свойства и характер процесса пассивации дефектов при введении водорода.

№ п.п.	Мишень	Состав газовой смеси	E_g^{opt} , эВ	n , для 0.63 мкм
1	C	Ar+SiH ₄	2.05	2.43
2	C	Ar+SiH ₄ +H ₂	2.1	2.27
3	SiC	Ar	0.95	2.26
4	SiC	Ar+H ₄	2.1	2.22
5	SiC	Ar+SiH ₄	1.6	2.47
6	Si	Ar+CH ₄	2.1	2.00

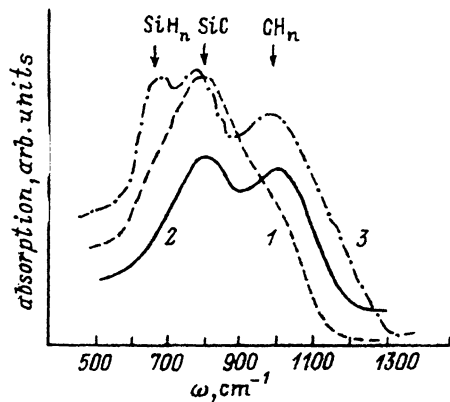
Состав и гомогенность получаемых слоев как по толщине, так и по площади исследовались методом масс-спектро스코пии вторичных ионов. Выбор состава в процессе роста слоя осуществлялся изменением парциального давления метана, силана и водорода в газовой смеси, подаваемой в реактор. Аморфная структура слоев контролировалась методом рассеяния электронов под малыми углами. Исследования показали, что слои, выращенные на подложках из кварца и кремния при температуре 750 К, не имели тенденции к кристаллизации.

Результаты оптических измерений представлены в таблице. Оптическая ширина запрещенной зоны получаемых материалов определялась экстраполяцией зависимости коэффициента поглощения света α от энергии фотонов $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim (\hbar\omega - E_g)$ для $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$. С ростом содержания углерода от 0 до 0.5 ширина запрещенной зоны возрастала от 1.8 до 2.1 эВ. Интересно отметить, что аморфный карбид кремния, полученный распылением из кристаллического карбида кремния в аргоне, показывает ширину оптической запрещенной зоны 0.95 эВ. При этом небольшие добавки в аргон как чистого водорода, так и силана приводят к ее значительному увеличению. В первом случае E_g^{opt} возрастала до 2.1 эВ, а во втором — до 1.6 эВ. Меньшее значение ширины запрещенной зоны во втором случае можно связать с избытком кремния. Материалы стехиометрического состава, полученные распылением углеродной мишени в плазме аргона и силана и кремниевой мишени в плазме аргона и метана, имеют зону около 2.1 эВ.

Известно [1], что ширина запрещенной зоны a -SiC:H может достигать 2.4 эВ, что, вероятно, связано с различным размытием края оптического поглощения. Заметим, что ширина запрещенной зоны a -SiC:H приближается к ширине запрещенной зоны кубической модификации кристаллического карбида кремния, что не вызывает удивления, так как сохранение элементов симметрии гексагональных модификаций маловероятно при аморфизации.

Коэффициент преломления света, измеренный на длине волны 0.63 мкм методом эллипсометрии, уменьшается от 3.34 в сплавах, обогащенных кремнием, до 2.2 в сплавах, близких к стехиометрии.

Абсорбционная ИК спектроскопия позволяет охарактеризовать природу связей и структурные конфигурации получаемых аморфных слоев. На рисунке представлены спектры ИК поглощения полученных материалов. Кривая 1 соответствует a -SiC:H, полученному распылением углеродной мишени в газовой смеси аргона и метана, а кривая 2 — кремниевой, в атмосфере аргона и силана. Присутствие сильной линии поглощения вблизи 750 см^{-1} связывается с доминирующей ролью



Спектры ИК поглощения образцов α -SiC:H.

связей Si-C в структуре материала. Около этой линии наблюдается область поглощения в диапазоне $900-1000 \text{ см}^{-1}$ в материалах, полученных в метаносодержащей атмосфере. Эта область связывается с колебаниями комплексов $(\text{CH}_m)_n\text{C}/\text{Si}$. Заметим, что эта область поглощения не наблюдается в случае распыления углеродной мишени в атмосфере, содержащей силан. Это указывает на то, что в последнем случае синтез водородосодержащих комплексов углерода значительно затруднен.

Кривая 3 на том же рисунке демонстрирует спектр ИК поглощения образца, полученного распылением углеродной мишени при избытке силана в реактивной газовой атмосфере. Последнее соответствует значительному превышению концентрации кремния над углеродом ($x = 0.2 \div 0.3$). Это находит отражение в появлении новой области в спектре ИК поглощения вблизи 670 см^{-1} , которая связывается с колебаниями комплексов SiH и SiH₂ [2]. Интересно отметить, что область поглощения $900-1000 \text{ см}^{-1}$ также наблюдается в этих образцах. Комплексы CH_m , наиболее вероятно, синтезируются из водорода, полученного при разложении силана. Присутствие значительной концентрации комплексов SiH_n подтверждается наблюдением относительно сильной линии поглощения около 2100 см^{-1} .

В образцах, изготовленных распылением мишени из SiC в атмосфере аргона, видна одна линия 750 см^{-1} , которая связана со связями SiC. Добавление водорода приводит к появлению дополнительного поглощения, свидетельствующего о возникновении углерод-водородных комплексов.

Некоторые авторы [3] связывают присутствие связей SiC с линией 670 см^{-1} в спектре поглощения. Примесь углерода идентифицировалась по линии 606 см^{-1} в спектре поглощения кристаллического кремния [4]. Тем не менее было определено, что длительный отжиг таких образцов при температуре $1000-1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ведет к появлению преципитата. При этом формируются микрообласти кристаллического карбида кремния кубической модификации [5]. Эти образования связывают с линией оптического поглощения при 833 см^{-1} . Поглощение в области $750-800 \text{ см}^{-1}$ может быть резонно отнесено к колебаниям связей SiC.

Области поглощения, характеризующие колебательные спектры водородосодержащих комплексов кремния и углерода, свидетельствуют

о наличии в материалах микрополостей и разрыхления структуры. В принципе можно избежать образования этих дефектов в случайной сетке $a\text{-SiC:H}$, о чем свидетельствует наличие материалов, где указанные области отсутствуют.

Материалы, полученные распылением кремниевой мишени в смеси аргона и метана, демонстрируют рост концентрации водорода при повышении концентрации углерода. Как было показано в работе [2], содержание водорода в $a\text{-SiC:H}$ может в 4 раза превышать его концентрацию в $a\text{-Si:H}$. Это объясняется малой эффективностью отторжения водорода, связанного с углеродом, поверхностью растущей пленки и ведет к образованию дефектов. С этой точки зрения распыление углеродной мишени в атмосфере аргона и силана представляется более предпочтительным процессом. Образование связей SiC является энергетически более выгодным, так как сумма энергий двух Si-C превышает сумму энергий связей Si-Si и C-C [6], хотя энергия связи C-C является наибольшей. Эти свойства определяют особенности формирования структуры $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{H}$. Избыток кремния делает образование связей SiC более выгодным, чем Si-Si. В этом случае мы имеем четырехкоординированный углерод. Избыток углерода способствует образованию связей C-C, и трехкоординатная структура типа графита будет более вероятной.

Заключение

Аморфный гидрированный карбид кремния может быть получен в результате нескольких магнетронных процессов. Наибольший интерес представляет процесс распыления углеродной мишени в смеси аргона и силана, так как связанный с кремнием водород отторгается поверхностью растущей пленки более эффективно.

Список литературы

- [1] R.S. Sussman, R. Ogden. *Phil. Mag. B*, **44**, 137 (1981).
- [2] H. Rubel, B. Schroder, W. Fuhs, J. Krauskorf, T. Rupp, K. Bethge. *Phys. St. Sol. B*, **131**, 131 (1987).
- [3] H. Wieder, M. Cardona, C.R. Guarnieri. *Phys. St. Sol. B*, **92**, 99 (1979).
- [4] K. Hoshikawa, H. Konda, K. Ikuta. *Japan. J. Appl. Phys.*, **20**, 241 (1981).
- [5] R.C. Newman. *Infrared Studies of Crystal Defects* (London, Taylor and Francis, 1973).
- [6] F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry* (N.Y., Wiley, 1972).

Редактор В.В. Чалдышев

Amorphous Hydrogenated Silicon Carbide Obtained by Magnetron Reactive Sputtering

N.A. Rogachev, A.N. Kuznetsov, I.N. Trapeznikova, E.I. Terukov and V.E. Chelnokov

Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences, 194021, St.Petersburg, Russia

Amorphous hydrogenated silicon carbide films were produced by reactive magnetron sputtering of Si, C and SiC targets. Structural, optical and electrophysical properties of the films were investigated. It was shown that films obtained by using different targets possess different properties. A correlation between vibration bonds and technological conditions was established.
