

МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРЫ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПЛЕНОК α -SiC : H, ПОЛУЧЕННЫХ ВЫСОКОЧАСТОТНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ

© В.А.Лигачев, Н.Н.Свиркова, В.А.Филиков, Н.Д.Васильева

Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

(Получена 21 июня 1994 г. Принята к печати 3 октября 1995 г.)

Исследовано влияние условий приготовления, а именно — температуры подложки, на морфологию, спектры плотности состояний в щели подвижности, электрофизические и оптические параметры аморфного гидрогенизированного карбида кремния, полученного методом высокочастотного ионно-плазменного распыления. Выявлена взаимосвязь между отдельными параметрами спектров плотности состояний и морфологией исследуемых пленок. Установлена область «критических» значений варьируемого технологического параметра, при которых происходит резкое изменение электрофизических и оптических параметров материала. Причиной существования критических значений является изменение соотношения между кинетическими параметрами, определяющими характер движения комплексов на поверхности пленок в процессе их роста. Показано, что изменение условий формирования пленок приводит к изменению их морфологии и, как следствие, спектров локализованных состояний, определяющих электрофизические и оптические свойства материала.

Характеристики спектров плотности электронных состояний $N(E)$ неупорядоченных полупроводниковых материалов в конечном итоге определяют численные значения их оптических и электрических параметров. В неупорядоченных полупроводниках, формируемых в неравновесных условиях, спектры электронных состояний существенно зависят от методов и параметров приготовления этих материалов. В настоящее время не существует общепринятых модельных представлений, позволяющих связывать условия формирования неупорядоченных материалов со спектрами их электронных состояний, оптическими и электрофизическими свойствами. Это обстоятельство существенно затрудняет и удорожает поиск условий формирования материалов, обеспечивающих заданные значения их оптических и электрических параметров.

Ставшие стандартными при изучении кристаллических полупроводниковых материалов исследования взаимосвязи в ряду «условия получения—структура—свойства» оказались малоприспособными для решения аналогичных задач физики и технологии некристаллических по-

полупроводников, поскольку было установлено, что одинаковым значениям параметров ближнего порядка атомной структуры неупорядоченных материалов могут соответствовать существенно различающиеся значения их оптических и электрофизических параметров.

В качестве альтернативного подхода к изучению взаимосвязи между условиями формирования и спектрами плотности электронных состояний неупорядоченных полупроводниковых материалов можно рассмотреть исследования взаимосвязи в ряду «условия получения–морфология–электронные спектры–свойства» неупорядоченных полупроводников. Применение такого подхода к исследованиям влияния условий формирования полученных высокочастотным (ВЧ) ионно-плазменным распылением пленок аморфного гидрогенизированного кремния ($a\text{-Si:H}$) позволило выявить [¹⁻³] некоторые закономерности, связывающие размеры неоднородностей (столбов) в пленках $a\text{-Si:H}$ с амплитудой пика плотности состояний, обусловленного наличием в этом материале оборванных связей атомов кремния. В настоящей работе описываются результаты аналогичных исследований, выполненных на полученных ВЧ ионно-плазменным распылением пленках аморфного гидрогенизированного карбида кремния ($a\text{-SiC:H}$).

Пленки $a\text{-SiC:H}$ были получены на серийной установке УМР 3.279.014 с рабочей частотой ВЧ разряда 13.56 МГц. Напыление проводилось в атмосфере аргон-водород с соотношением компонентов 7:1. В качестве подложки использовался поликор с предварительно нанесенными планарными молибденовыми электродами, стекло, полированные пластины кристаллического кремния марки КДБ-10 и кристалл NaCl. Варьируемым технологическим параметром была выбрана температура подложки T_s , которая менялась в пределах 150–500°C. В течение процессов напыления и отжига каждого из полученных образцов величина T_s поддерживалась неизменной, а значения этого параметра при осаждении различных образцов отличались на величину, кратную 50°C. Значения других параметров технологического процесса получения $a\text{-SiC:H}$ (рабочее давление в камере, мощность ВЧ разряда, время напыления, продолжительность отжига) не изменялись в процессе получения всей серии образцов.

Перед каждым напылением подложки подвергались стандартным операциям отмывки. Рабочая камера установки откачивалась до предельно возможного вакуума (как правило, не хуже 10^{-5} Тор), после чего с помощью нагревателя подложкодержатель с закрепленными на нем подложками разогревался до заданной температуры T_s . Для контроля температуры использовалась хромель-копелевая термопара, горячий спай которой находился в непосредственном контакте с подложкодержателем. Рабочее давление в камере поддерживалось равным 7 мТор, а мощность ВЧ разряда — 100 Вт. Перед напылением проводилась очистка мишени в тлеющем разряде на постоянном токе. Время напыления составляло 3 ч. После отключения ВЧ напряжения на мишени пленки подвергались отжигу в течение 1 ч при температуре, равной температуре осаждения, и давлении смеси, соответствующем рабочему.

Исследования морфологии полученных образцов $a\text{-SiC:H}$ выполнены с использованием просвечивающего электронного микроскопа УЭМВ-100 К. Пленки $a\text{-SiC:H}$, осажденные на подложку из NaCl, отделялись от подложки при ее растворении в дистиллированной воде. В электронном микроскопе свободные от подложки пленки $a\text{-SiC:H}$ поме-

палась между источником электронов и фотопластиной. Доля поглощенных пленкой падающих электронов в первую очередь определяется локальной атомной плотностью рассматриваемого участка пленки. Следовательно, прошедший через пленку электронный пучок содержит информацию о морфологии исследуемого материала. Фиксируемое фотопластиной распределение атомной плотности пленок $a\text{-SiC:H}$ увеличивалось в 15000 раз по отношению к оригиналу.

С помощью спектрофотометра «Specord-M 800» получены спектры пропускания пленок $a\text{-SiC:H}$ на кремниевых подложках в диапазоне значений волновых чисел $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Затем были определены значения волновых чисел, соответствующие максимумам пиков поглощения. Идентификация полос поглощения выполнялась в соответствии с [4–6].

Исследования спектров коэффициента оптического поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ полученных нами пленок проводились в диапазоне $185\text{--}900\text{ нм}$ по методике, описанной в [7]. Полученные спектры $\alpha(\hbar\omega)$ использовались для «привязки» результатов исследования пленок с помощью метода постоянного фототовета (МПФ) и для определения оптической ширины запрещенной зоны E_g . Ширина запрещенной зоны определялась путем экстраполяции линейного в координатах Тауца участка спектра коэффициента поглощения до пересечения с осью абсцисс.

На рис. 1 представлены результаты исследований зависимостей компонентного состава, параметров морфологии, электрических параметров, оптической ширины запрещенной зоны и характеристической энергии Урбаха пленок $a\text{-SiC:H}$ от обратной величины температуры подложки. Следует отметить, что все графики имеют особенности в области $250^\circ\text{C} \leq T_s \leq 300^\circ\text{C}$. Объяснить согласованное поведение различных зависимостей в области критических значений температуры подложки можно на основе представлений о кинетике формирования пленок $a\text{-SiC:H}$.

Во время распыления мишени область пространства, примыкающую к подложкодержателю, можно рассматривать как виртуальный источник радикалов (комплексов). Химический состав и зарядовое состояние комплексов определяются многоступенчатыми физико-химическими процессами на распыляемой поверхности мишени и в плазме ВЧ разряда, однако данные ИК спектроскопии сформированных пленок $a\text{-SiC:H}$ свидетельствуют (рис. 1, а), что среди комплексов, движущихся к поверхности подложки, преобладают CN_n^- ($n = 1, 2, 3$) и Si-CN_m -комплексы ($m = 2, 3$). Попадая на поверхность растущей пленки, указанные комплексы хаотически движутся по поверхности роста, и такое движение продолжается до тех пор, пока комплекс рассматриваемого типа не будет захвачен в структуру формирующейся пленки или не реиспарится с поверхности роста. Среднее время жизни комплекса до реиспарения τ_a или до захвата в структуру пленки τ_c в основном задается числом и энергией его ненасыщенных химических связей, поскольку именно эти характеристики определяют энергию связи комплекса с поверхностью роста и энергию его поверхностной диффузии. Комплексы с небольшим числом ненасыщенных водородом связей (например, CN_n^- -комплексы при $n = 2, 3$) оказываются связанными с поверхностью роста слабее остальных и поэтому наиболее подвижными. Следовательно, за время жизни τ_c они имеют возможность удалиться на большее расстояние от их исходного положения на поверхности роста. Таким образом, комплексы с небольшим числом ненасы-

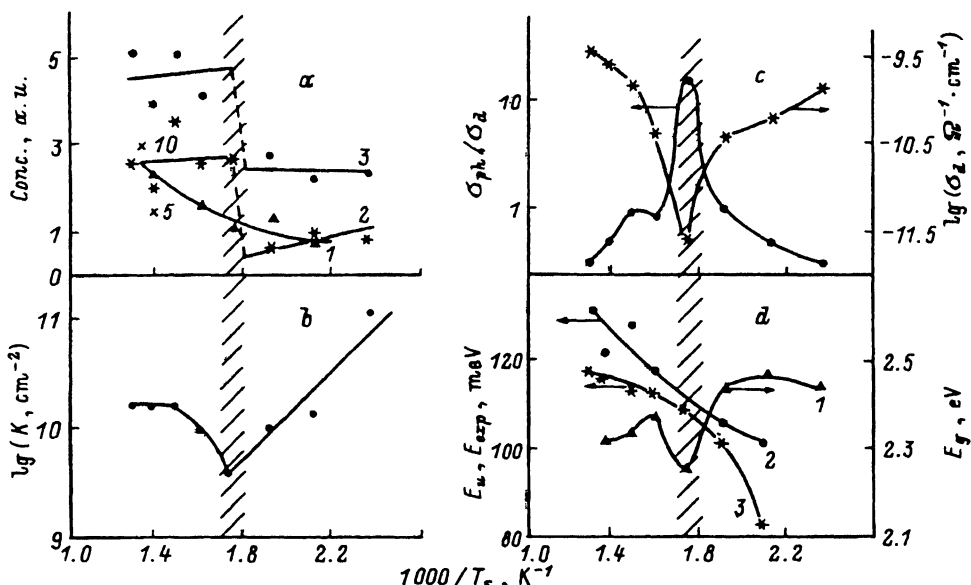


Рис. 1. Влияние условий получения пленок $a\text{-SiC:H}$ на их компонентный состав, морфологию, параметры спектров плотности локализованных состояний, электрофизические и оптические параметры, измеренные при температуре 300 К: a — графики зависимостей относительной концентрации С-С-связей (1), Si-CH_n -комплексов (2) и Si-CH_m -комплексов (3) от обратной величины температуры подложки; показанные на рисунке значения концентраций для зависимости 1 увеличены в 5 раз по отношению к их истинным значениям, а для зависимости 2 — в 10 раз; b — график зависимости десятичного логарифма усредненной поверхностной концентрации столбов K от обратной величины температуры подложки; c — графики зависимостей десятичного логарифма темновой проводимости σ_d и кратности фотопроводимости σ_{ph}/σ_d от обратной величины температуры подложки; d — графики зависимостей оптической ширины запрещенной зоны E_g (1), характеристической энергии края поглощения Урбаха E_u (2) и хвоста валентной зоны E_{exp} (3) от обратной величины температуры подложки.

Штриховкой выделена область критических режимов осаждения пленок.

ценных химических связей формируют в материале неоднородности с наибольшими характерными размерами. Следует отметить, что размер неоднородностей зависит также и от физических параметров поверхности роста, например ее эффективной температуры (рис. 1, b), поскольку с повышением эффективной температуры растет вероятность диффузионных перескоков по поверхности роста. Однако при слишком высоких значениях эффективной температуры более вероятным может оказаться реиспарение слабо связанных комплексов с поверхности роста, что может резко изменить кинетику формирования пленок и состав содержащихся в ней комплексов.

Применение описанных выше представлений для анализа кинетики формирования пленок $a\text{-SiC:H}$ приводит к определенным противоречиям с данными ИК спектроскопии. Например, упоминалось, что повышение температуры поверхности роста может приводить к реиспарению слабо связанных комплексов, что должно сопровождаться резким уменьшением их концентрации в уже сформированной пленке.

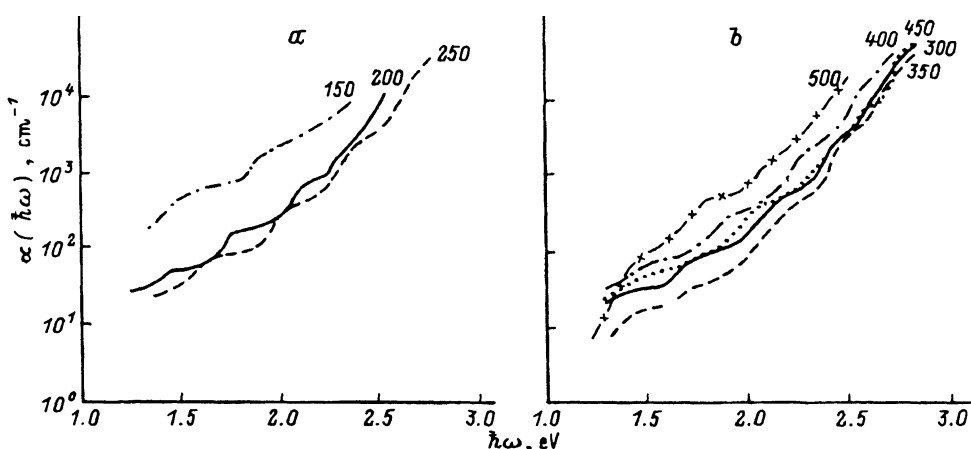


Рис. 2. Определенные с использованием МПФ спектры коэффициента оптического поглощения пленок, осажденных при различных значениях температуры подложки T_s . Цифры рядом с кривыми соответствуют значениям T_s (в $^{\circ}\text{C}$), при которых получены пленки.

Из рис. 1, *a* видно, что при увеличении температуры подложки от 250 до 300 $^{\circ}\text{C}$ резкое изменение концентрации Si-CH $_m$ - и CH $_n$ -комплексов действительно происходит, однако с ростом значений T_s их концентрация не уменьшается (как должно быть в случае реиспарения этих комплексов с поверхности роста при $T_s > 300^{\circ}\text{C}$), а возрастает. Такой характер концентрационных зависимостей может быть интерпретирован в рамках усовершенствованной кинетической модели, в которой вводится дополнительный параметр — среднее время жизни Si-CH $_m$ -комплексов на поверхности роста до разрыва химической связи между атомами кремния и углерода τ_b . В такой модели наблюдаемое экспериментально (рис. 1, *a*) резкое увеличение концентрации Si-CH $_m$ - и CH $_n$ -комплексов в пленках объясняется следующим образом: изначально на поверхность роста поступают в основном Si-CH $_m$ -комплексы, которые через среднее время τ_b распадаются на CH $_n$ -комплексы и атомы кремния. И те, и другие по сравнению с Si-CH $_m$ -комплексами имеют большую вероятность быть захваченными поверхностью роста, поскольку атомы кремния обладают большим числом ненасыщенных связей, а энергия углеродных связей больше энергии кремниевых. В конечном итоге это и приводит к резкому росту концентрации Si-CH $_m$ - и CH $_n$ -комплексов при увеличении температуры подложки от 250 до 300 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1, *a*).

Результаты исследований влияния условий осаждения пленок a-SiC:H на их электрофизические параметры — темновую электропроводность при комнатной температуре (σ_d) и кратность фотопроводимости (σ_{ph}/σ_d) при этой же температуре при условиях освещенности, близких к AM1, — показаны на рис. 1, *c*.

На рис. 1, *d* показаны результаты исследований влияния температуры осаждения T_s на оптическую ширину запрещенной зоны. Отметим, что хотя относительные изменения E_g и невелики (не превышают 10%), оптическая ширина запрещенной зоны все же зависит от условий осаждения.

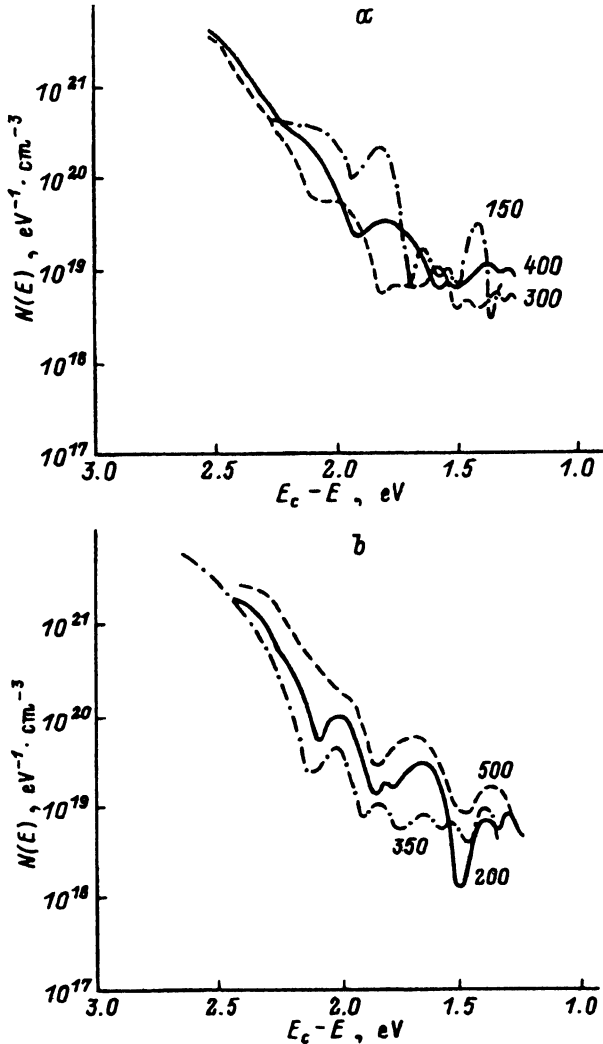


Рис. 3. Спектры плотности состояний, рассчитанные по данным МПФ. Цифры рядом с кривыми соответствуют значениям T_s (в $^{\circ}\text{C}$), при которых получены пленки.

Спектры плотности состояний (СПС) в щели подвижности пленок $a\text{-SiC:H}$ были получены с помощью метода постоянного фототовета (МПФ). Основные особенности эксперимента описаны в работе [7], а алгоритм расчета спектров — в работе [1]. Результаты исследований представлены на рис. 2, 3. На рис. 2 показаны спектры коэффициента оптического поглощения исследованных пленок, которые служили исходными данными для расчетов зависимостей $N(E)$ (рис. 3). Форма кривых СПС соответствует общепринятым представлениям, следуя которым в спектрах можно выделить участки экспоненциальной зависимости и отдельные пики $N(E)$. Положения пиков на шкале энергий несколько изменяются от образца к образцу, тем не менее можно выделить три неперекрывающихся диапазона энергий (1.36–1.42 эВ,

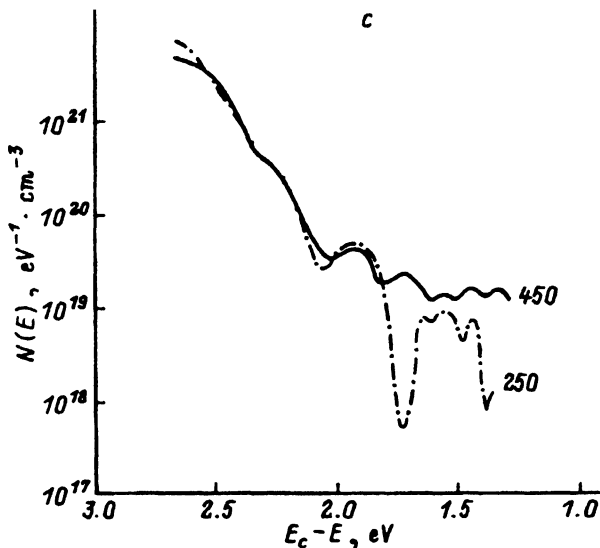


Рис. 3 (продолжение).

1.56–1.78 эВ, 1.80–2.12 эВ), соответствующих пикам, проявляющимся на всех полученных нами спектрах $N(E)$. Анализ параметров спектров плотности состояний осуществлялся следующим образом:

— в спектрах коэффициента оптического поглощения (рис. 2) выделены участки экспоненциальной зависимости $\alpha(\hbar\omega)$, на которых с использованием метода наименьших квадратов (МНК) определены численные значения характеристической энергии края поглощения Урбаха E_u ;

— в спектрах $N(E)$ также выделены экспоненциальные участки и с использованием МНК определены численные значения их характеристических энергий E_{exp} , отождествляемых с характеристическими энергиями хвостов валентной зоны материала (алгоритм расчета численных значений E_{exp} аналогичен алгоритму расчета E_u);

— определена амплитуда пиков плотности состояний в трех указанных выше диапазонах энергий путем вычитания из рассчитанных по данным МПФ зависимостей $N(E)$ экспонент, полученных с использованием МНК на предыдущем этапе анализа.

На рис. 1, *d* показаны зависимости численных значений параметров E_u и E_{exp} от условий осаждения исследованных в работе пленок $\alpha\text{-SiC:H}$. Оба параметра возрастают с ростом T_s , а их разность достигает минимума в области критических значений температуры подложки $250^\circ\text{C} \leq T_s \leq 300^\circ\text{C}$. Принимая во внимание, что спектр коэффициента оптического поглощения является сверткой спектров исходных (заполненных) и конечных (пустых) электронных состояний [8], разность значений параметров E_u и E_{exp} можно интерпретировать как характеристическую энергию E_1 наклона экспоненциального участка хвоста плотности незаполненных электронных состояний, примыкающего к зоне проводимости (по нашим данным, погрешность такой оценки численных значений E_1 не превышает 2 мэВ). Из результатов, представленных на рис. 1, *d*, следует, что при критических режимах осаждения

пленок $a\text{-SiC:H}$: Н примыкающий к зоне проводимости хвост плотности локализованных электронных состояний существенно меньше простирается в глубь щели подвижности, чем при всех других режимах осаждения. Известно, что незаполненные электронные состояния в щели подвижности являются эффективными центрами рекомбинации носителей заряда, находящихся в зоне проводимости, поэтому следует ожидать относительно высоких значений фотопроводимости в образцах, сформированных именно при критических режимах осаждения пленок $a\text{-SiC:H}$, обеспечивающих получение пленок с максимальным значением усредненного поперечного размера неоднородностей (рис. 1, *b*). Обоснованность изложенных выше представлений о взаимосвязи параметров спектров плотности состояний с измеряемыми электрофизическими параметрами материала подтверждается представленными на рис. 1, *c* результатами экспериментальных исследований электропроводности пленок в постоянном электрическом поле.

Электронно-микроскопические исследования морфологии пленок $a\text{-SiC:H}$ позволили нам установить, что неоднородности в пленках имеют форму «столбов», вытянутых перпендикулярно к подложке. Зависимость поверхностной концентрации столбов от условий осаждения пленок $a\text{-SiC:H}$ показана на рис. 1, *b*. Пространство между столбами заполнено «соединительной тканью», атомная плотность которой существенно ниже, чем плотность материала столбов, о чем непосредственно свидетельствует различие интенсивности электронного пучка, прошедшего через материал столбов и соединительной ткани. Боковые поверхности столбов являются, таким образом, пространственными границами материала с относительно высокой атомной плотностью, следовательно, на этих поверхностях мы должны ожидать появления значительного количества дефектов атомной структуры типа «оборванная связь», поскольку сравнительно невысокая атомная плотность соединительной ткани не позволяет сформировать на границе топологически совершенную (неразрывную) структуру химических связей с более плотным материалом столбов. Для оценки правомерности изложенных выше соображений мы вначале по данным электронной микроскопии (рис. 1, *b*) определили среднюю длину периметра столбов L , находящихся на единичной (1 см^2) площади поверхности пленки. Численные значения L рассчитывались в предположении, что выделенный участок поверхности заполнен соприкасающимися между собой одинаковыми столбами, поверхностная концентрация которых равна определенной из эксперимента средней поверхностной концентрации столбов K (рис. 1, *b*). Нетрудно убедиться, что в этом случае $L = 2(\pi K)^{1/2}$ [1]. Суммарная площадь боковых поверхностей столбов (находящихся на единичной площади поверхности подложки) теперь может быть легко подсчитана как произведение $L \times d$, где d — толщина пленки. На рис. 4, 5 показаны графики зависимостей логарифма амплитуд пиков плотности состояний в трех указанных выше диапазонах энергии от логарифма произведения $L \times d$ в исследованных пленках. Из рис. 4 видно, что амплитуды пиков с максимумом при $E_c - E = 1.36\text{--}1.42\text{ эВ}$ и при $E_c - E = 1.80\text{--}2.12\text{ эВ}$ с приемлемой для экспериментальных исследований точностью оказываются пропорциональны суммарной площади боковой поверхности столбов, расположенных на единичной площади поверхности подложки. В то же время амплитуда пиков ПЛС с максимумами при $E_c - E = 1.56\text{--}1.78\text{ эВ}$ не зависит от площади боковой поверхности столбов (рис. 5).

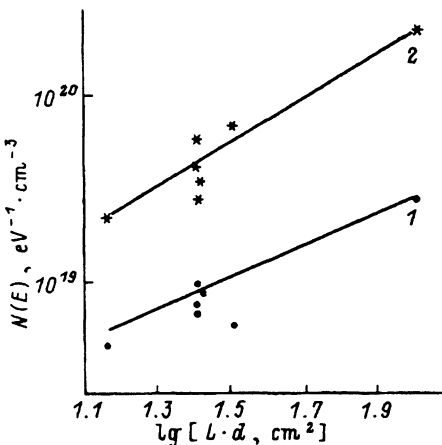


Рис. 4. Графики зависимостей амплитуды пиков плотности состояний с максимумами при $E_c - E = 1.36-1.42$ эВ (1) и при $E_c - E = 1.80-2.12$ эВ (2) от десятичного логарифма суммарной площади боковой поверхности столбов $L \times d$ (см. текст), расположенных на единице площади поверхности подложки.

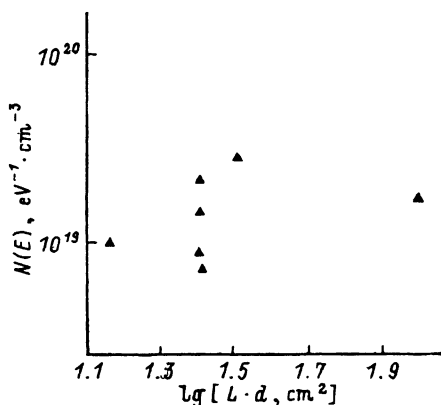


Рис. 5. График зависимости амплитуды пика плотности состояний с максимумом при $E_c - E = 1.56-1.78$ эВ от десятичного логарифма суммарной площади боковой поверхности столбов $L \times d$, расположенных на единице площади поверхности подложки.

Пик ПЛС при $E_c - E = 1.36-1.42$ эВ можно идентифицировать как оборванные связи атомов кремния, поскольку в пленках $a\text{-Si}:\text{H}$ энергетическое положение таких дефектов лежит в пределах $0.9-1.2$ эВ [1]. Небольшие отличия в энергетическом положении этих дефектов в $a\text{-Si}:\text{H}$ и в $a\text{-SiC}:\text{H}$ могут быть объяснены присутствием атомов углерода в пленках $a\text{-SiC}:\text{H}$. Из-за большей энергии связи $\text{Si}-\text{C}$ по сравнению с энергией связи $\text{Si}-\text{Si}$ положение дефектов может действительно оказаться несколько смещенным к потолку валентной зоны. Природу пиков с максимумом при $E_c - E = 1.80-2.12$ эВ в рамках настоящей работы установить не удалось, однако, судя по графику на рис. 4, появление этого пика на спектрах $N(E)$ также связано с дефектами на поверхности столбов. Нельзя исключить, что эти дефекты могут оказаться оборванными связями атомов углерода, однако ни подтверждений, ни опровержений этого предположения в доступных нам данных других исследователей найти не удалось. Неустановленной осталась также и природа пика с максимумом при $E_c - E = 1.56-1.78$ эВ.

Тем не менее в данной работе удалось установить взаимосвязь между отдельными параметрами спектров плотности состояний и морфологией пленок $a\text{-SiC}:\text{H}$, полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением кремниевой мишени в атмосфере аргон-водород. Показано, что пики плотности состояний с максимумом при $E_c - E = 1.36-1.42$ эВ и при $E_c - E = 1.80-2.12$ эВ соответствуют дефектам типа оборванная связь, расположенным на боковой поверхности столбов. Поскольку усредненные поперечные размеры столбов зависят от условий осаждения пленок $a\text{-SiC}:\text{H}$, то, меняя эти условия, можно добиться изменения концентрации дефектов в щели подвижности материала, а значит, и его электрофизических и оптических параметров.

- [1] В.А. Лигачев, В.А. Филиков. ФТП, **25**, 133 (1991).
- [2] В.А. Лигачев, В.Н. Гордеев, В.А. Филиков, Х. Сулеман. ФТП, **25**, 1536 (1991).
- [3] V.A. Ligachov. Proc. 35th Int. Kolloq. TH Ilmenau (Ilmenau, DDR, 1990) pt. 4, p. 56.
- [4] Й. Тавада. В кн.: *Аморфные полупроводники и приборы на их основе*, под ред. Й. Хамакава (М., 1986) с. 376.
- [5] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., 1991).
- [6] Дж. Люковски, У. Поллард. В кн.: *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски (М., 1988) вып. 2, с. 448.
- [7] Н.Н. Свиркова, В.А. Филиков, В.А. Лигачев. ФТП, **28**, 2109 (1994).
- [8] M. Vanesek, A. Abraham, O. Stika, J. Stuchlik, J. Kocka. Phys. St. Sol. (a), **83**, 617 (1984).

Редактор В.В. Чалдышев

Morphology and spectra of density of states in α -SiC:H films prepared by high frequency sputtering

Ligachov V.A., Svirkova N.N., Filikov V.A., Vasiljeva N.D.

Moscow Power Engineering Institute (Technical University) 111250 Moscow, Russia

The influence of preparation conditions (temperature of substrate) on morphology, spectra of density of electron states (SDES) in mobility gap, electrophysical and optical parameters of prepared by radio frequency sputtering hydrogenated amorphous silicon-carbon films is investigated. The correlation between separate parameters of the SDES and the films morphology is revealed. The area of «critical» values of the technological parameters is established in which the sharp change of electrophysical and optical parameters of the material happens. The origin of the «critical» values is the change of ratio of kinetic parameters, which determine character of movement of complexes on outer surfaces of the films in the process of their growth. It is shown that variation of preparation conditions of the films results in change of their morphology and, in turn, parameters of the SDES, which influence electrophysical and optical properties of the material.