

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

В ПЛЕНКАХ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$: Н

Бабаев А. А., Теруков Е. И., Жданович Н. С., Мусабеков Е.

Исследована стационарная ФЛ в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$: Н, полученных методом разложения смесей газообразных компонентов в плазме ВЧ тлеющего разряда. Показано, что с увеличением концентрации углерода и азота в пленках наблюдается сдвиг полосы ФЛ в сторону больших энергий, увеличивается полуширина полосы ФЛ и падает квантовая эффективность. Полученные данные могут быть объяснены в рамках модели излучательной рекомбинации, предложенной для интерпретации результатов по ФЛ в пленках $a\text{-Si}$: Н.

Структурные и электронные свойства аморфных гидрированных полупроводников весьма чувствительны к условиям осаждения, используемым газовым компонентам, методам получения и т. д. Чтобы понять и объяснить свойства реального материала, нужны сведения о состояниях, локализованных в запрещенной зоне аморфного полупроводника. Одним из эффективных способов исследования локализованных состояний является фотолюминесценция (ФЛ).

В настоящей работе проведено исследование стационарной ФЛ пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$: Н. Основное внимание уделялось влиянию изменения состава на спектры возбуждения ФЛ, на форму спектра ФЛ и положение ее максимумов и характеру температурной зависимости ФЛ.

1. Методика эксперимента

Пленки для исследования получались методом разложения смеси исходных газообразных компонентов в плазме ВЧ тлеющего разряда. Подложки размещались на заземленном разогреваемом электроде, температура которого в процессе осаждения составляла 300 °С. Для получения пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н использовалась газовая смесь SiH_4/CH_4 , а для получения пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x$: Н — смесь SiH_4/N_2 . Пленки $a\text{-Si}$: Н и $a\text{-C}$: Н, представляющие собой граничные составы системы, получались из SiH_4 и CH_4 соответственно. В обеих системах x означает отношение содержания CH_4 (или N_2) к SiH_4 в газовой смеси. Реальное содержание С и N в пленках будет отличаться от содержания CH_4 и N_2 в газовой смеси, так как эффективность встраивания разных атомов в аморфную сетку может быть различной. Содержание Н определялось с помощью ИК спектроскопии в пленках, полученных на подложках из кристаллического Si.

Стационарная ФЛ исследовалась на установке, описанной в работе [1]. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа ДКСШ-1000ЭЛ. Для излучения спектрального распределения ФЛ применялся монохроматор ИКМ-1. Приемником излучения служил охлаждаемый до 77 К фотодиод ФД-93111А. ФЛ измерялась в пленках, полученных на подложках из матированного кварца, чтобы исключить эффекты интерференции в тонких исследуемых пленках.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

а) ФЛ в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н. На рис. 1 представлены типичные спектры ФЛ образцов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: Н, где x меняется от 0 до 1. Измерение спектров ФЛ проводилось при 77 К, а энергия возбуждения определялась из спектров воз-

буждения люминесценции (СВЛ). Видно, что с увеличением содержания CH_4 в газовой фазе наблюдается сдвиг максимума спектра ФЛ в сторону больших энергий и увеличивается полуширина полосы ФЛ. Зависимость этих параметров от x представлена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, зависимость

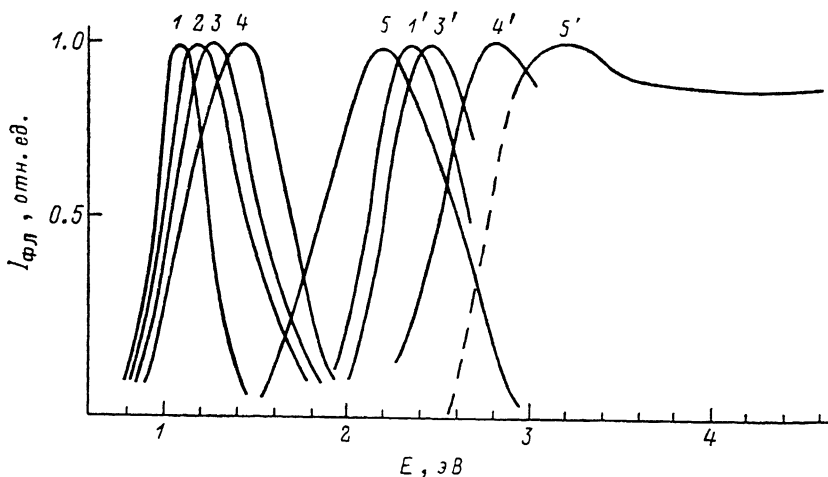


Рис. 1. Спектры ФЛ (1—5) и СВЛ (1'—5') пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$.
 x : 1, 1' — 0.33, 2 — 0.5, 3, 3' — 0.8, 4, 4' — 0.9, 5, 5' — 1.

$E_{\text{ФЛ}}(x)$ не является линейной, что свидетельствует, на наш взгляд, об изменении эффективности встраивания углерода в аморфную матрицу с увеличением содержания CH_4 в газовой смеси. Такой вывод не противоречит работам [2, 3], в которых показано, что отношение эффективности встраивания в пленки для

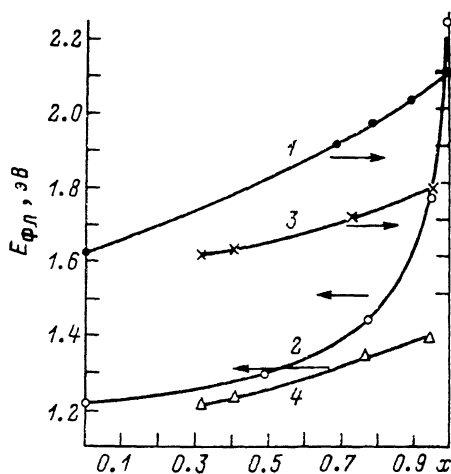


Рис. 2. Зависимость положения максимума ФЛ ($E_{\text{ФЛ}}$) и его полуширины (δ) от состава пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ (1, 2) и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x:\text{H}$ (3, 4).

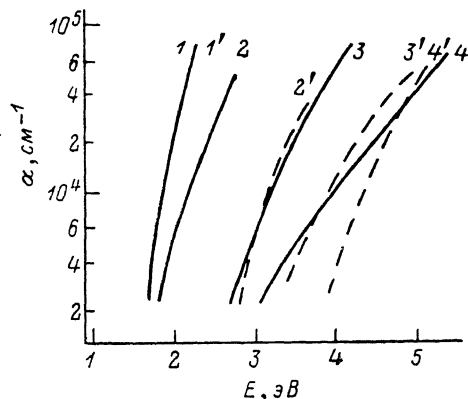


Рис. 3. Спектральные зависимости коэффициента поглощения $\alpha(E)$ пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ (1—4) и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x:\text{H}$ (1'—4').
 x : 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 0.9, 4 — 1.0, 1' — 0.3, 2' — 0.5, 3' — 0.72, 4' — 0.93.

Si и C колеблется от 10 : 1 до 30 : 1 и более в зависимости от содержания CH_4 в газовой фазе.

Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H}$ для $x=0, 0.5$ и 1 приведены на рис. 3. Видно, что рост содержания углерода в пленках ведет к увеличению ширины запрещенной зоны, с одной стороны, и изменению хвоста локализованных состояний у зоны проводимости — с другой, что проявляется в изменении наклона кривой $\alpha(E)$. Уменьшение наклона с увеличением x свидетельствует об увеличении хвоста плотности состояний

при введении в пленки углерода. Отметим, что относительно зависимости E_g от содержания С в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ в литературе существуют различные точки зрения. Согласно [4], эта зависимость является линейной, в работе же [5] она характеризуется максимумом при отношении SiH_4/CH_4 в газовой смеси, равном 0.3. Подобные различия могут быть, на наш взгляд, связаны с вариацией параметров технологического процесса, а также с использованием различных газовых смесей. В нашем случае при увеличении концентрации С наблюдаются увеличение E_g и уменьшение наклона $\alpha(E)$ в области края поглощения, что, видимо, и отражается в спектрах ФЛ (уширение максимума ФЛ и смещение его в область больших энергий при увеличении x).

Кривые 5 и 5' на рис. 1 относятся к $a\text{-C} : \text{H}$ ($x=1$). Максимум ФЛ для этой пленки соответствует энергии 2.2 эВ, а полуширина полосы составляет 0.7 эВ. Аналогичные результаты были получены в работах [6, 7], однако полуширина полосы была на 0.2–0.3 эВ больше и наблюдалось некоторое различие в форме спектра, что может быть связано с технологическими моментами получения пленок.

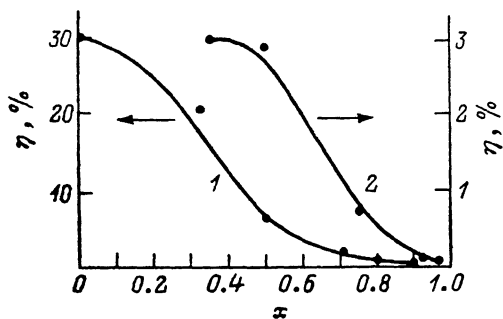


Рис. 4. Зависимость квантовой эффективности η пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ (1) и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$ (2) от состава.

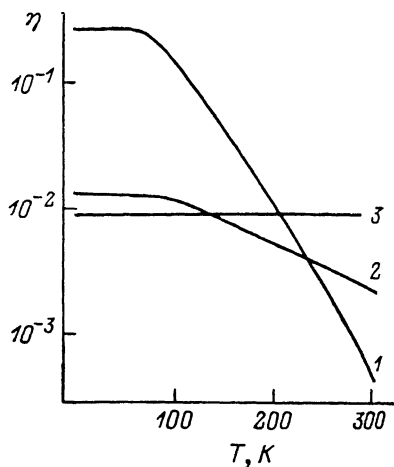


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности ФЛ пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$.
 x : 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1.0.

Интересной особенностью обладает спектр возбуждения пленок $a\text{-C} : \text{H}$, который в отличие от пленок $a\text{-Si} : \text{H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ характеризуется резким подъемом со стороны низких энергий (2.6–3.3 эВ), небольшим спадом после максимума и дальнейшим пологим участком вплоть до 5.2 эВ. Как известно, спад в спектре возбуждения со стороны низких энергий связывается с уменьшением уровня поглощения [8]. Спад со стороны высоких энергий в случае $a\text{-Si} : \text{H}$ объясняется увеличением вероятности разделения пары носителей с последующей безызлучательной рекомбинацией, когда носители термализуются, удаляясь на более далекие расстояния друг от друга в собственном кулоновском поле. Отсутствие подобной зависимости в пленках $a\text{-C} : \text{H}$ может свидетельствовать об отсутствии таких полей в этом материале.

На рис. 4 показано изменение квантовой эффективности пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ с x . В качестве эталона были использованы образцы $a\text{-Si} : \text{H}$, обладающие квантовым выходом $\eta \approx 30\%$. Квантовая эффективность пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ определялась путем сравнения интенсивности ФЛ соответствующего образца с интенсивностью ФЛ высококачественной пленки $a\text{-Si} : \text{H}$. Из рис. 4 видно, что с увеличением содержания углерода наблюдается падение интенсивности ФЛ, и в случае пленок $a\text{-C} : \text{H}$ квантовая эффективность при 77 К составляет около 1%. Разброс точек на кривой свидетельствует о разной плотности дефектов в пленках, которая, по-видимому, меняется при изменении содержания CH_4 в газовой смеси. И, наконец, на рис. 5 сравниваются температурные зависимости интенсивности ФЛ пленок $a\text{-Si} : \text{H}$, $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5} : \text{H}$ и $a\text{-C} : \text{H}$. Для $x=0$ и 0.5 интенсивность ФЛ приблизительно постоянна при $T < 70$ К и падает при увеличении температуры. Интересно отметить, что за счет выполаживания кривой при нагреве интенсивность ФЛ для $x=0.5$ при комнатной

температуре превышает интенсивность ФЛ для $x=0$ ($a\text{-Si} : \text{H}$), в то время как при 77 К ФЛ в $a\text{-Si} : \text{H}$ на порядок выше, чем в $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5} : \text{H}$.

В $a\text{-C} : \text{H}$ ($x=1$) в диапазоне температур от гелиевой до комнатной интенсивность ФЛ практически постоянна. Этот факт трудно понять в рамках модели ФЛ, предложенной для $a\text{-Si} : \text{H}$ [9], где наблюдаемое падение интенсивности ФЛ с ростом T объясняется уменьшением при повышении температуры количества пар локализованных электронов и дырок, участвующих в излучательной рекомбинации, вследствие их диссоциации, сопровождаемой диффузией одного из партнеров. Отсутствие температурного гашения ФЛ, а также аномальное поведение СВЛ в пленках $a\text{-C} : \text{H}$ свидетельствуют о специфике ФЛ в этом материале, требующей дополнительных исследований.

б) ФЛ в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$. На рис. 2 показано изменение положения максимума ФЛ с увеличением концентрации N_2 в газовой смеси. Как и в случае $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$, одновременно с увеличением ширины запрещенной зоны максимум ФЛ смещается в сторону больших энергий по мере увеличения x . Полоса ФЛ становится несколько шире, чем в $a\text{-Si} : \text{H}$, но изменение полуширины полосы существенно меньше, чем в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ (рис. 2). В случае $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ уширение полосы ФЛ с ростом x связывается с уширением хвостов плотности состояний, для $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$ эта связь, по-видимому, менее прямая. Интенсивность же ФЛ с увеличением содержания N_2 в газовой смеси падает (рис. 2), хотя существуют сведения о том, что при использовании вместо N_2 аммиака наблюдается рост интенсивности ФЛ [10].

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

Основные особенности ФЛ в системах $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$, а именно сдвиг максимума ФЛ в сторону высоких энергий, уширение полосы ФЛ и уменьшение ее интенсивности с ростом x являются прямым следствием увеличения ширины запрещенной зоны, выполаживания хвостов плотности состояний и увеличения концентрации оборванных связей, наблюдаемых при увеличении содержания C и N в пленках. Несмотря на общность полученных результатов по ФЛ в системах $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$, следует также иметь в виду, что в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$, полученных из газовых смесей на основе метана, почти все атомы углерода образуют тетраэдрические связи с атомами кремния, в то время как сетка пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{N}_x : \text{H}$ состоит из тетраэдрических связей атомов N с атомами кремния и некоторого количества атомов N с координационным числом 3, поэтому и структура дефектов этого материала по сравнению с $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ более сложна, что проявляется, на наш взгляд, в ФЛ. Новые дефекты структуры играют роль излучательных и безызлучательных центров, что ведет к непрямой связи сдвига параметров ФЛ от x .

Л и т е р а т у р а

- [1] Kolomiets B. T., Mamontova T. N., Babaev A. A. // J. Non-Cryst. Sol. 1970. V. 4. P. 289—294.
- [2] Sussmann R. S., Ogden R. // Phil. Mag. 1981. V. B44. N 1. P. 137—159.
- [3] Siebert W., Carius R., Jahn K., Fuhs W. // Phys. St. Sol. 1987. V. 140. N 1. P. 311—321.
- [4] Minekata H., Shiozaki A., Kukimoto H. // J. Luminesc. 1981. V. 24/25. N 1. P. 43—52.
- [5] Bullo J., Gauthier H., Schmidt H., Catherine Y., Zamouche A. // Phil. Mag. 1984. V. B49. N 5. P. 489—503.
- [6] Watanabe I., Inoue M. // Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 3. P. L176—L178.
- [7] Morimoto A., Oozora S., Kumeda M., Shimizu T. // Sol. St. Commun. 1983. V. 47. N 10. P. 773—777.
- [8] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических телах. Т. 2. М., 1982. 289 с.
- [9] Street R. A. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 5. P. 593—676.
- [10] Hiroze H. // Amorphous Semiconductors // Ed. by Y. Hamakawa. North-Holland, 1983. P. 137.