

Особенности оптических спектров аморфного гидрированного кремния, легированного бором, в инфракрасной области спектра

© И.А. Курова, Л.И. Белогорохова, А.И. Белогорохов*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119899 Москва, Россия

* Институт редкометаллической промышленности (Гиредмет), 109017 Москва, Россия

(Получена 28 июля 1997 г. Принята к печати 22 октября 1997 г.)

В оптических спектрах исследованных пленок $a\text{-Si:H(B)}$ обнаружены колебательные моды на волновых числах 1879 и 1848 см^{-1} , ранее наблюдавшиеся только в спектрах кристаллического диборана. Это указывает на образование в аморфной сетке комплексов и связей, подобных имеющимся в диборане, в частности, мостикового водорода. Изменение амплитуд обнаруженных мод после отжига пленок связывается со структурными перестройками, приводящими к уменьшению концентрации слабо связанного мостикового водорода и увеличению концентрации четырехкоординированного бора. Это объясняет обнаруженное ранее увеличение проводимости отожженных пленок.

Свойства аморфного гидрирования кремния ($a\text{-Si:H}$) определяются наличием водорода и микроструктурой его связей в аморфной сетке. Последние успешно исследуются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии [1]. Наибольшее количество работ посвящено исследованию водородных связей с кремнием в нелегированном $a\text{-Si:H}$. Влияние примесей (в частности, бора) на водородные связи исследовано значительно меньше. В работе [2] в пленках, легированных бором, обнаружен пик поглощения на частоте $\nu = 2475\text{ см}^{-1}$, отсутствующий в спектрах нелегированного материала. Авторы связывают его с колебательной модой растяжения B–H-связей. Других особенностей спектра в работе не наблюдалось. Однако в кристаллическом кремнии ($c\text{-Si}$) с водородом в работе [3] обнаружен пик поглощения при $\nu = 1875\text{ см}^{-1}$, который авторы связывают с колебательной модой растяжения Si–H-связей, взаимодействующих с близко расположенным электрически неактивным бором. При нагреве до температуры $T > 250^\circ\text{C}$ в результате диффузии водорода вместо Si–H-связи образуется связь Si–B, бор становится четырехкоординированным электрически активным, и пик поглощения при $\nu = 1875\text{ см}^{-1}$ исчезает. При этом в результате увеличения степени легирования $c\text{-Si}$ бором возрастает его проводимость. Аналогичные эффекты увеличения проводимости после отжига наблюдались и в $a\text{-Si:H}$, легированном бором [4]. Поэтому исследование ИК спектров поглощения аморфного кремния, легированного бором, $a\text{-Si:H(B)}$, представляет интерес с точки зрения структуры водородных связей в $a\text{-Si:H}$ при наличии примеси бора и ее изменения под влиянием различных внешних воздействий (в том числе, высокотемпературного отжига), а также для изучения корреляции структурных перестроек связей с изменением параметров материала, например, проводимости.

В настоящей работе исследовались легированные бором пленки $a\text{-Si:H}$ на подложках из $c\text{-Si}$ и кварцевого стекла, а также структуры типа $c\text{-Si}/p^+a\text{-Si:H(B)}/p\text{-}a\text{-Si:H(B)}/a\text{-SiC}$. Выращивание пленок и структур

проводилось методом осаждения в плазме высокочастотного тлеющего разряда при температурах подложек $T_s = 300 \div 320^\circ\text{C}$. Концентрация бора в исследованных слоях $a\text{-Si:H(B)}$ составляла $5 \cdot 10^{17} \div 1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ и измерялась методом вторично-ионной масс-спектрометрии (SIMS). На структурах и пленках с подложкой из $c\text{-Si}$ измерялись спектры поглощения, на пленках с подложкой из кварцевого стекла — спектры отражения.

Оптические спектры были получены с помощью быстросканирующего ИК фурье-спектрометра IFS-113 v (Bruker) с разрешением 0.5 см^{-1} в области исследованных волновых чисел $1000 \div 4000\text{ см}^{-1}$. В ряде случаев измерения проводились путем накопления сигнала с последующим усреднением по 1024 спектрам. Спектры поглощения слоев $a\text{-Si:H}$ в структуре получались путем вычитания из суммарного спектра структуры спектров подложки $c\text{-Si(B)}$ и защитного слоя $a\text{-SiC}$, измеренных отдельно. В спектрах поглощения структур и в спектрах отражения пленок $a\text{-Si:H(B)}$ на кварце проявлялись сильные интерференционные эффекты. Для их учета использовался подход моделирования интерференции с помощью известных соотношений [5]. Анализируемый оптический спектр слоев $a\text{-Si:H(B)}$ получался после вычитания смоделированной кривой из массива экспериментальных данных.

На рис. 1 показан спектр поглощения структуры (сплошная линия), который получен путем вычитания спектров подложки ($c\text{-Si}$), защитного слоя ($a\text{-SiC}$) и с учетом интерференции (толщина и концентрация бора в p^+ - и p -слоях $a\text{-Si:H(B)}$ составляли соответственно $d_1 = 0.1\text{ мкм}$, $d_2 = 5\text{ мкм}$, $N_{B1} = 1 \cdot 10^{19}\text{ см}^{-3}$ и $N_{B2} = 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$). Из рисунка видно, что в спектральной области $\nu = 1800 \div 2200\text{ см}^{-1}$ имеет место сильное поглощение. Приведенный на рис. 1 спектр можно представить в виде суммы нескольких колебательных мод. Эти моды аппроксимируются четырьмя гауссианами с различными амплитудами и полуширинами. На рис. 1 они показаны штриховыми линиями.

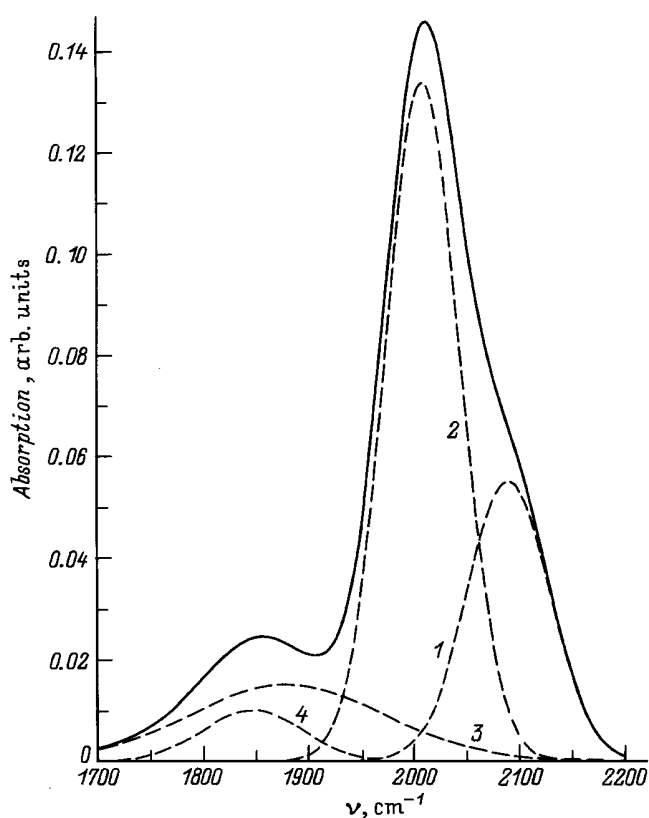


Рис. 1. Типичный экспериментальный спектр поглощения структуры p^+/p на основе $a\text{-Si:H(B)}$ (сплошная линия) и 4 гауссиана, на которые разложен данный спектр (штриховые линии). Положения максимумов гауссианов ν , cm^{-1} : 1 — 2090, 2 — 2003, 3 — 1879, 4 — 1848.

Положение их максимумов приходится на частоты 2090, 2003, 1879, 1848 cm^{-1} . Сумма этих четырех гауссианов соответствует экспериментальной кривой. Спектральное положение первого и второго максимумов (2090 и 2003 cm^{-1}) обусловлено поглощением на колебательных модах растяжения связей Si-H₂ и Si-H [6]. Положение третьего и четвертого максимумов (1879 и 1848 cm^{-1}) совпадает с наблюдаемыми пиками поглощения в спектре пленок $a\text{-Si:H(B)}$ (толщина пленки $d = 1$ мкм, концентрация бора $N_B = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), на подложке из $c\text{-Si}$ (рис. 2). На рис. 2 положение этих пиков для наглядности показано стрелками. Этот спектр поглощения получен путем вычитания спектра подложки и с учетом эффекта интерференции. Отметим, что отношение амплитуды пика поглощения, соответствующего моде растяжения Si-H-связи при $\nu = 2003 \text{ cm}^{-1}$, к амплитуде обнаруженных пиков поглощения составляет более 100. Таким образом, вклад в поглощение обнаруженных мод достаточно мал и обнаружение их оказалось возможным только благодаря преимуществам фурье-спектроскопии.

На рис. 3 представлены спектры отражения пленок $a\text{-Si:H(B)}$ на подложках из кварцевого стекла

($d = 1$ мкм, $N_B = 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Спектр 1 соответствует контрольной пленке, спектры 2, 3 — отожженным пленкам при температурах отжига $T_a = 360$ и 335°C соответственно. Спектр 3 можно представить суммой двух гауссианов (штриховые линии) с максимумами при $\nu_3 = 1879 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_4 = 1848 \text{ cm}^{-1}$, что совпадает с положением максимумов экспериментальных спектров, представленных кривыми 1 и 2. Штриховая линия соответствует кривой, которая является суммой этих двух гауссианов. Из рисунка видно, что данная кривая совпадает со спектром 3. Кроме того стрелками показано наличие неясно выраженных максимумов, присутствующих как в спектре 1, так и в спектре 2. Их спектральное положение соответствует частотам 1848 и 1879 cm^{-1} , т.е. в спектре контрольной (неотожженной) пленки основное поглощение имеет место на частоте 1879 cm^{-1} , а в спектре поглощения пленки, отожженной при максимальной температуре (360°C), — на частоте 1848 cm^{-1} . Смещение максимумов поглощения пленок $a\text{-Si:H(B)}$ в ИК область при отжиге можно объяснить изменением соотношения амплитуд составляющих их мод с максимумами при ν_3 и ν_4 . При отжиге амплитуда моды [4] увеличивается, а амплитуда моды 3 уменьшается. При промежуточной температуре отжига ($T_a = 335^\circ\text{C}$) в оптическом спектре явно выражены обе моды.

Согласно литературным данным, пики поглощения при $\nu_3 = 1879 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_4 = 1848 \text{ cm}^{-1}$ не наблюдались ранее в оптических спектрах слоев $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si:H(B)}$.

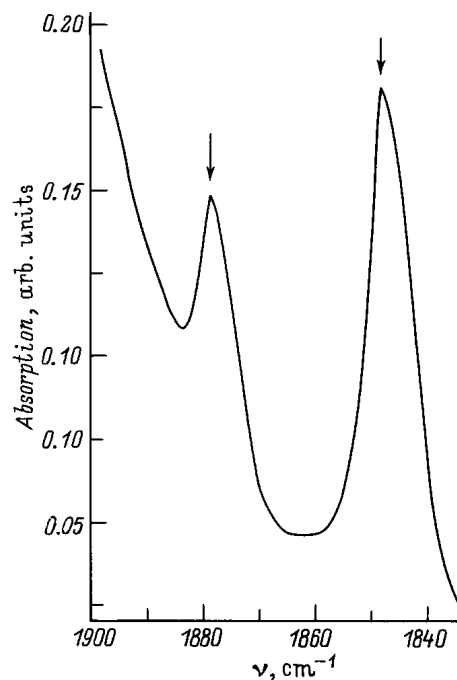


Рис. 2. Спектр поглощения пленки $a\text{-Si:H(B)}$, полученный после вычитания спектра подложки $c\text{-Si}$ и с учетом интерференции. Стрелками показаны положения максимумов поглощения: 1879, 1848 cm^{-1} .

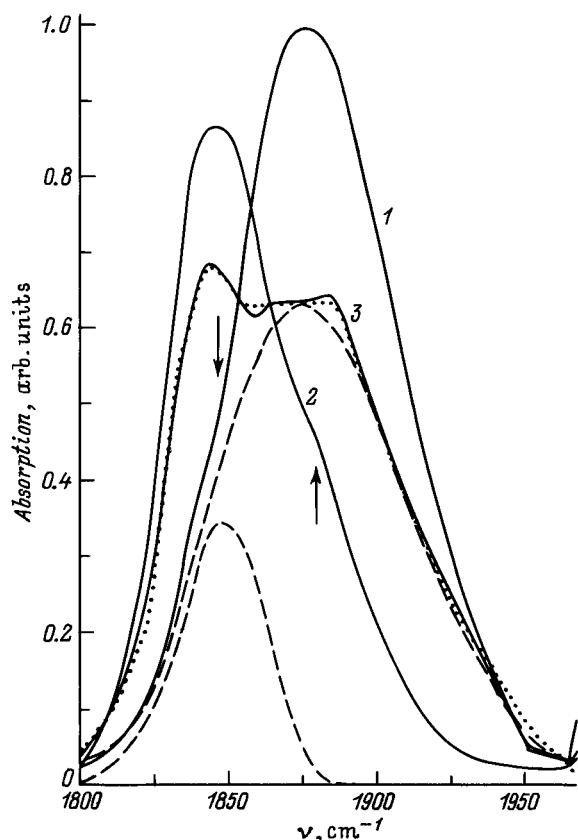


Рис. 3. Спектр поглощения неотожженной (1) и отожженных при температурах 360°C (2) и 335°C (3) пленок $a\text{-Si:H(B)}$ на подложках из кварцевого стекла. Стрелками показано положение неявно выраженных пиков поглощения в спектрах 1 и 2. Штриховые линии — 2 гауссиана, на которые разложен спектр 3, точечная линия — сумма гауссианов.

Однако они наблюдались в поляризованных ИК спектрах жидкого и кристаллического диборана B_2H_6 [7]. Согласно работе [7], эти моды обусловлены наличием мостикового водорода (1879 см^{-1}) и связей типа бор–бор (1848 см^{-1}). Обнаруженные нами в оптических спектрах материала $a\text{-Si:H(B)}$ моды колебаний, подобные имеющимся в кристаллическом и жидком диборане, могут указывать на кластерирование бора и водорода. В результате этого происходит образование в $a\text{-Si:H(B)}$ структурных связей типа имеющихся в молекулах диборана. Мода 3 обусловлена наличием слабо связанного мостикового водорода. При температуре отжига $T_a = 360^\circ\text{C}$ эти связи изменяются, в частности, вследствие диффузии слабо связанного водорода. Поэтому интенсивность колебания моды 3 уменьшается, а интенсивность колебания моды, связанной с бором, (мода 4) увеличивается.

Таким образом, в оптических спектрах всех исследованных слоев $a\text{-Si:H(B)}$ обнаружены ранее не описанные в литературе колебательные моды при $\nu_3 = 1879\text{ см}^{-1}$ и $\nu_4 = 1848\text{ см}^{-1}$. Наличие этих мод указывает на кластерирование бора и водорода и присутствие мостикового

водорода в системе трехцентровой связи с атомами кремния и бора, а также связей типа В–В. Установлено, что амплитуды этих мод изменяются при отжиге пленок $a\text{-Si:H(B)}$ в результате структурных перестроек связей: уменьшения концентрации слабо связанного мостикового водорода и увеличения концентрации электрически активных атомов бора, определяющих моду 4.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 96-02-18853.

Список литературы

- [1] G.L. Kong, D.L. Zhang, J.P. Zhao, X.B. Liao. Sol. St. Phenomena, **44–46**, 677 (1995).
- [2] S.C. Shen, M. Cardona. Phys. Rev. B, **23**, 5322 (1981).
- [3] J.I. Pankove, P.S. Zanzucchi, C.W. Magee. Appl. Phys. Lett., **46**, 421 (1985).
- [5] I.A. Kurova, A.N. Lupacheva, N.N. Meleshko et al. Semiconductors, **28**, 628 (1994).
- [6] M. Cardona. Modulation Spectroscopy (Academic Press, N. Y., 1969).
- [7] G. Lucovsky, R.S. Nemanich, S.C. Knight. Phys. Rev. B, **19**, 2064 (1979).
- [8] I. Freund, R.S. Halford. J. Chem. Phys., **43**, 3795 (1965).

Редактор Л.В. Шаронова

Peculiarities of infrared optical spectra of amorphous silicon doped with boron atoms

I.A. Kurova, L.I. Belogorokhova, A.I. Belogorokhov*

Moscow State University, Physics department,
119899 Moscow, Russia

* State Institute of Rare Metals,
109017 Moscow, Russia

Abstract Vibrational modes at wavenumbers of 1879 and 1848 см^{-1} have been found in infrared optical spectra of amorphous $a\text{-Si:H(B)}$ layers under investigation. The modes have been observed only in the spectra of crystalline diborane and could indicate on a creation of complexes and bonds within amorphous silicon net which are similar to those in the diborane, in particular, as bridging hydrogen. Changes in the intensity of the modes under annealing may be caused by structural reconstruction of the bonds which leads to decreasing of concentration of weakly stringed bridging hydrogen and to increasing of the 4-coordinated boron concentration. The experimental data explain the increasing of the conductivity of the annealed layers which has been revealed earlier.

Fax: (095)4387664 (Л.И. Белогорохова)

E-mail: abelog@glas.apc.org (Л.И. Белогорохова)