

## Влияние условий получения и отжига на оптические свойства аморфного кремния

© А.И. Машин, А.В. Ершов, Д.А. Хохлов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского  
603600 Нижний Новгород, Россия

(Получена 1 декабря 1997 г. Принята к печати 23 декабря 1997 г.)

Представлены спектральные характеристики показателя преломления и коэффициента экстинкции в диапазоне 0.6 ÷ 2.0 эВ пленок аморфного кремния, полученных электронно-лучевым испарением при вариации температуры подложки, скорости напыления и температуры отжига на воздухе. Полученные результаты обсуждаются на основе изменений энергетической зоны Пенна в зависимости от указанных условий получения и обработки.

Интерес к аморфному гидрогенизированному кремнию (*a*-Si:H) вызван в основном его перспективностью для изготовления дешевых пленочных солнечных элементов большой площади [1]. В то же время все большее внимание исследователей уделяется "безводородному" аморфному кремнию (*a*-Si) как перспективному высокопреломляющему материалу для пассивных интерференционных элементов волоконной оптики ближнего инфракрасного диапазона [2,3].

На рис. 1 показаны типичные спектральные зависимости показателя преломления *n* и коэффициента экстинкции *k* пленок *a*-Si, полученных методом электронно-лучевого испарения в вакууме (технологические детали см., например, в работе [4]). Определение оптических постоянных осуществлялось по методике [5]. Как и в большинстве литературных данных [6], в нашем случае значения и дисперсия показателя преломления пленок *a*-Si (кривая 1) выше, чем у кристаллического кремния (*c*-Si) и у *a*-Si:H в исследуемом интервале частот. Данный факт можно объяснить, если вспомнить, что в аморфном кремнии помимо нарушения дальнего порядка имеется высокая концентрация дефектов матрицы: оборванные связи, поры, посторонние примеси и др. В данном сообщении мы рассмотрим влияние пор на оптические свойства пленок *a*-Si, полученных при различных температурах подложки (*T<sub>s</sub>*), скорости напыления (*V<sub>s</sub>*) и подвергнутых отжигу на воздухе.

В зависимости от размера пор можно рассматривать два случая.

1. Если поры достаточно велики по сравнению с межатомным расстоянием и немного превышают или сравнимы с длиной волны света, то электромагнитная световая волна испытывает многократное рассеяние и оптические свойства материала описываются в рамках теории эффективной среды. Согласно [7], в случае, когда в материале имеются только поры, справедливо равенство

$$(1 - x_v) [\hat{\epsilon}_m(\omega) - \hat{\epsilon}(\omega)] / [\hat{\epsilon}_m(\omega) + 2\hat{\epsilon}(\omega)] + x_v [\hat{\epsilon}_v(\omega) - \hat{\epsilon}(\omega)] / [\hat{\epsilon}(\omega) + 2\hat{\epsilon}(\omega)] = 0, \quad (1)$$

где *x<sub>v</sub>* — относительный объем пор;  $\hat{\epsilon}_m(\omega)$  и  $\hat{\epsilon}_v(\omega)$  — комплексные диэлектрические проницаемости среды и

поры;  $\hat{\epsilon}(\omega)$  — эффективная комплексная диэлектрическая проницаемость системы.

2. В случае, когда поры очень малы (менее 1 нм), их можно рассматривать как элементы некой однородной сетки. Тогда общий эффект влияния пор состоит в уменьшении средней силы межатомной связи и плазменной частоты вещества, и оптические свойства могут быть вычислены в рамках модели Пенна. Согласно работе [8], статический показатель преломления *n<sub>0</sub>* связан с плазменной частотой  $\omega_p$  и энергетической зоной Пенна  $\hbar\omega_g$ :

$$n_0^2 = 1 + (2/3)(\omega_p^2/\omega_g^2). \quad (2)$$

При этом величина  $\hbar\omega_g$  с хорошим приближением совпадает с максимумом спектра *k*( $\omega$ ), а

$$\omega_p^2 = (4\pi e^2/m)(\rho L_A/A)n_v, \quad (3)$$

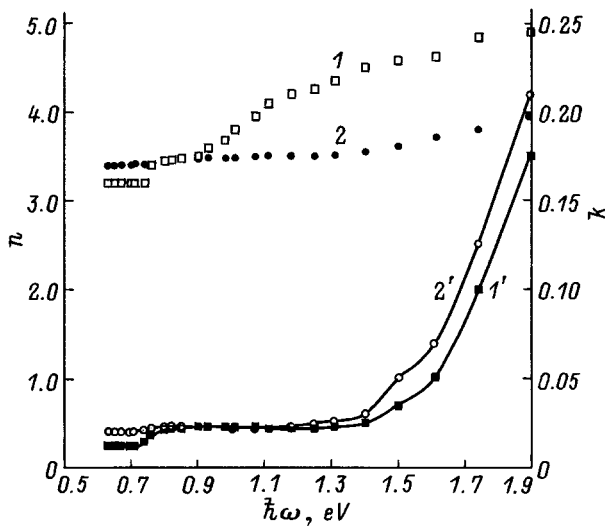
где *e* и *m* — заряд и масса электрона;  $\rho$  — плотность материала; *A* — молекулярная масса; *L<sub>A</sub>* — число Авогадро. Для *c*-Si *n<sub>v</sub>* = 4.

Величину  $\hbar\omega_p$  называют энергией плазмона, представляющего собой коллективное возбуждение электронного газа, локализованное главным образом в плотных областях случайной сетки и лишь мало проникающее в поры, в свою очередь создающие дефицит плотности в *a*-Si. Таким образом, энергия плазмона может служить мерой микроскопической плотности аморфного полупроводника.

Согласно данным [9], для пленок *a*-Si характерны поры диаметром не более 0.5 нм, тогда пору можно рассматривать как кластер атомов, удаленных из полностью координированной структуры, и выражение (2) может быть записано как [10]

$$n = 1 + (2/3)(\omega_p^2/\omega_g^2)(\rho/\rho^0)^{1-4f}, \quad (4)$$

где *f* = *d* ln *C* / *d* ln  $\rho$  — доля связей кластера на поверхности поры; *C* — среднее координационное число; индекс "0" обозначает параметр полностью координированного вещества. Величина *f* изменяется от 0 до 1 в зависимости от размера поры, и в случае малых пор (менее 2–3 координационных сфер) *f* > 0.25, а также *n* такой среды будет больше, чем у полностью координированного вещества.



**Рис. 1.** Спектральные зависимости показателя преломления  $n$  (1, 2) и коэффициента экстинкции  $k$  (1', 2') пленок  $a$ -Si, полученных электронно-лучевым испарением при температурах подложки  $T_s = 250$  (1, 1') и  $20$  (2, 2') °С.

Основываясь на этих рассуждениях, можно сказать, что в нашем случае пленки  $a$ -Si, полученные электронно-лучевым испарением при  $T_s = 250$ °С (рис. 1), имеют поры, диаметр которых сравним с первым или вторым координационным радиусом, и, соответственно, характеризуются большим показателем преломления.

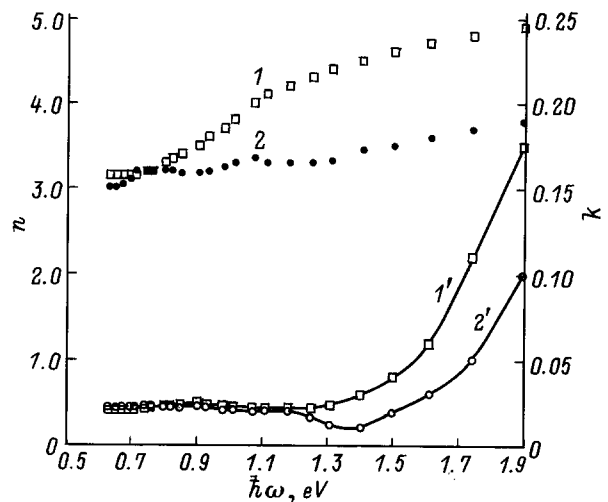
Вариация условий получения, а именно, уменьшение  $T_s$  от 250 до 20°С и  $V_s$  примерно в 2 раза (рис. 1, 2), приводит к качественно одинаковому изменению  $n$  в пленках — к снижению его величины вблизи края поглощения. При этих условиях уменьшается и дисперсия показателя преломления. В результате отличие в поведении кривых 1 и 2 обоих рисунков очень существенно в коротковолновой области. Так, если для энергии фотона  $\hbar\omega \approx 1.9$  эВ различие показателей преломления составляет величину  $\sim 1$  (рис. 1), то при  $\hbar\omega \approx 1.0$  эВ оно составляет  $\sim 0.4$ . При  $\hbar\omega < 0.8$  эВ величина показателя преломления практически не зависит от указанных условий напыления.

Если обратиться к частотным зависимостям коэффициента экстинкции (кривые 1', 2' на рис. 1 и 2), то видно, что вариации  $T_s$  и  $V_s$  по-разному влияют на поведение  $k(\omega)$ . Так, уменьшение температуры подложки (рис. 1) ведет к смещению края поглощения в длинноволновую область, а уменьшение  $V_s$  (рис. 2) вызывает смещение края поглощения аморфного кремния в область высоких энергий. Этот факт позволяет нам считать, что механизм уменьшения показателя преломления при снижении  $T_s$  и  $V_s$  различен.

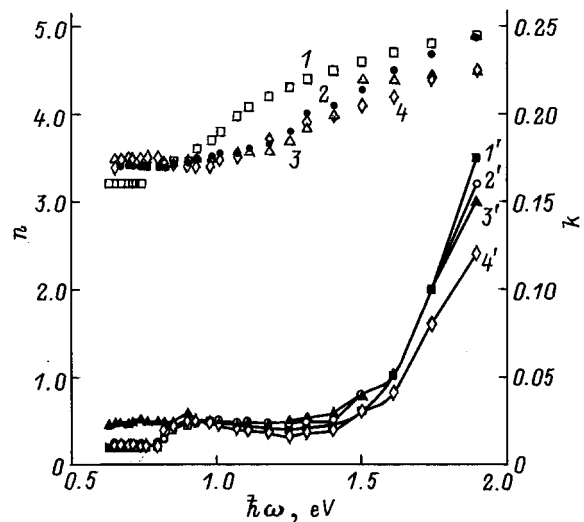
Снижение  $T_s$  ведет, очевидно, к росту размеров пор в  $a$ -Si. Это, в свою очередь приводит к снижению  $n$ , приближая его к значениям  $c$ -Si, а при очень больших порках (50 ÷ 100 нм) к значениям показателя преломления, меньшим чем у кристаллического. Поскольку при этом

происходит уменьшение ширины зоны Пенна, максимум зависимости  $k(\omega)$  и, следовательно, край поглощения смещаются в длинноволновую область, что мы и наблюдаем на приведенных экспериментальных зависимостях (рис. 1). Уменьшение  $\hbar\omega_g$  в этом случае объясняется уменьшением среднего координационного числа.

Уменьшение скорости напыления должно приводить к уменьшению пористости пленки, и в этом случае, согласно (4), должен наблюдаться рост показателя преломления. С другой стороны, при низких скоростях напыления в пленку попадает большее количество посторонних примесей, таких как кислород, водород, углерод и т.д.



**Рис. 2.** Влияние скорости напыления на спектральные зависимости показателя преломления  $n$  (1, 2) и коэффициента экстинкции  $k$  (1', 2') пленок  $a$ -Si. Скорость напыления пленки  $V_s$ , нм/с: 1, 1' — 0.53; 2, 2' — 0.30.



**Рис. 3.** Спектральные зависимости показателя преломления  $n$  (1–4) и коэффициента экстинкции  $k$  (1'–4') пленок  $a$ -Si, полученных при  $T_s = 250$ °С и отожженных на воздухе в течение 1 ч при температурах 20, 100, 150 и 250°С (1–4 или 1'–4' соответственно).

Если согласиться с [9] и предположить, что в исходном  $a$ -Si размер пор около 0.5 нм, то трудно представить себе дальнейшее уменьшение их размера при снижении скорости напыления. Таким образом, влияние снижения скорости напыления на оптические характеристики  $a$ -Si через уменьшение размера пор является маловероятным.

Для выявления влияния посторонних примесей мы посчитали целесообразным рассмотреть совместно влияние скорости напыления и последующего отжига  $a$ -Si на воздухе, поскольку в последнем случае следует ожидать проникновения посторонних примесей в пленку из атмосферы. Согласно экспериментальным данным отжиг  $a$ -Si на воздухе, так же как и уменьшение скорости напыления (рис. 2 и 3), ведет к уменьшению показателя преломления и к смещению края поглощения в высокоэнергетичную область.

Учитывая вышесказанное, мы считаем, что характер изменения оптических свойств  $a$ -Si при вариации условий получения и термообработке хорошо описывается в рамках модели Пенна. При этом величина зоны Пенна определяется как наличием и характером поведения посторонних примесей в пленке, так и структурой ближнего порядка аморфного кремния. Так, диффузия кислорода в объем материала приводит к насыщению оборванных связей и образованию связи Si–O вместо Si–Si. Поскольку связь Si–O энергетически более сильная, чем Si–Si, происходит увеличение зоны Пенна  $\hbar\omega_g$  и смещение максимума  $k(\omega)$  в коротковолновую область. С другой стороны, "залечивание" сетки, т.е. уменьшение числа оборванных связей, ведет к увеличению координационного числа, а релаксация уже полностью связанной сетки (уменьшение разброса величин длин связей, валентных и диэлектрических углов) увеличивает щель Пенна.

## Список литературы

- [1] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., Мир, 1991) с. 670. [Пер. с англ.: A. Madan, M. Shaw. *The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors* (Boston–San Diego–N.Y.–London–Sydney–Tokyo–Toronto, Academic Press, 1988)].
- [2] K. Hamada, M. Wada, H. Shimizu, M. Kume, F. Susa, T. Shibutani, N. Yoshikawa, K. Itoh, G. Kano, I. Teramoto. *IEEE J. Quant. Electron.*, **QE-21**, 623 (1985).
- [3] А.В. Ершов, Н.Б. Звонков, А.И. Машин, Д.А. Хохлов. В кн.: *Материалы рос. конф. "Структура и свойства кристаллических и аморфных материалов"* (Н. Новгород, ННГУ, 1996) с. 28.
- [4] А.В. Ершов, А.И. Машин, А.Ф. Хохлов. *Высококачественные вещества*, **2**, 35 (1995).
- [5] А.С. Валеев. *Опт. и спектр.*, **15**, 500 (1963).
- [6] M.H. Brodsky, R.S. Title, K. Weiser, G.D. Pettit. *Phys. Rev.*, **B1**, 2632 (1970).
- [7] D.R. Penn. *Phys. Rev.*, **128**, 2093 (1962).
- [8] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*. Вып. 2. *Электронные и колебательные свойства*, под ред. Дж. Джоунупулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1988) с. 447 [Пер. с англ.: *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II. Electronic and Vibrational*

*Properties*, ed. by J.D. Joannopoulos and G. Lucovsky (Berlin-Heidelberg–N.Y.–Tokyo, Springer Verlag, 1984)].

- [9] N.J. Shevchik, W. Paul. *J. Non-Cryst. Sol.*, **16**, 55 (1974).
- [10] J.C. Philips. *Phys. St. Sol. (b)*, **44**, K1 (1971).

Редактор Л.В. Шаронова

## The influence of deposition and treatment conditions on the optical properties of amorphous silicon

A.I. Mashin, A.V. Ershov, D.A. Khokhlov

N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, 603600 Nizhni Novgorod, Russia

**Abstract** The refractive index and extinction coefficient in 0.6 ÷ 2.0 eV range of amorphous silicon films produced by electron-beam evaporation were studied under variations of the deposition rate, substrate temperature and temperature of the annealing in air atmosphere. The results are discussed on basis of Penn's gap as a function of deposition and treatment conditions.

E-mail: mashin@phys.unn.runnet.ru