

Влияние температуры вакуумного отжига на край фундаментального поглощения и структурную релаксацию пленок $a\text{-SiC:H}$

© А.В. Васин[†], А.В. Русавский, В.С. Лысенко, А.Н. Назаров, В.И. Кушниренко, С.П. Старик*, В.Г. Степанов

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева
03026 Киев, Украина

* Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля,
04074 Киев, Украина

(Получена 23 августа 2004 г. Принята к печати 6 октября 2004 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследования влияния температуры вакуумного отжига на свойства края фундаментального поглощения и реконструкцию ближнего порядка пленок аморфного гидрогенизированного карбида кремния $a\text{-SiC:H}$, полученных с помощью магнетронного распыления кремния в атмосфере $\text{Ar} + \text{CH}_4$. Показано, что при низких температурах отжига (450°C) происходит перераспределение связанного водорода, определяемое обрывом кремний-водородных связей и захватом атомарного водорода на оборванные связи атомов углерода, что приводит к усилению видимой фотолюминесценции. При более высоких температурах отжига происходит обрыв углерод-водородных связей и кластеризация свободного углерода. Обосновывается, что центрами безызлучательной рекомбинации в пленках $a\text{-SiC:H}$ в основном являются электронные состояния, обусловленные оборванными связями атомов углерода.

1. Введение

Гидрогенизированный аморфный карбид кремния $a\text{-SiC:H}$ относится к классу гидрогенизированных аморфных полупроводников, к которому также принадлежат $a\text{-Si:H}$, $a\text{-Ge:H}$, $a\text{-C:H}$, $a\text{-SiGe:H}$ и др. Большая ширина запрещенной зоны, высокая теплопроводность, высокая стойкость к электрическому пробую, фоточувствительность и возможность синтеза слоев большой площади при низкой температуре делают аморфный и нанокристаллический карбид кремния привлекательным материалом для применения в тонкопленочной микро- и оптоэлектронике. Однако аморфная структура предполагает наличие большого количества разнообразных структурных дефектов, таких как микропоры, флуктуации плотности и состава, оборванные связи, вариации длин и углов межатомных связей. При большой концентрации дефектов материал становится неприменимым практически. Особенности электронных свойств гидрогенизированных аморфных полупроводников определяются тем, что водород, введенный в структуру пленок, может интенсивно взаимодействовать со многими из этих дефектов. Например, известно, что пленки $a\text{-SiC:H}$, в отличие от $a\text{-SiC}$, могут проявлять интенсивную фото- и электролюминесценцию при комнатной температуре в видимой области спектра. Это объясняется тем, что атомарный водород может пассивировать дефектные состояния, являющиеся центрами безызлучательной рекомбинации. При повышенной температуре ($400\text{--}600^\circ\text{C}$) происходят интенсивные процессы перераспределения связанного водорода в объеме материала пленок $a\text{-SiC:H}$ и эффузия водорода из пленок, что приводит к существенному изменению электронных свойств материала [1–3]. Детальное изучение изменений структурных и оптических свойств, происходящих при повышенной температуре,

необходимо для более глубокого понимания особенностей электронных свойств пленок $a\text{-SiC:H}$ и оптимизации технологии синтеза.

2. Эксперимент

Пленки аморфного гидрогенизированного карбида кремния осаждались с помощью распыления монокристаллической кремниевой мишени (диаметром 4 см) магнетроном постоянного тока в атмосфере газовой смеси $\text{Ar}(60\%)/\text{CH}_4(40\%)$. Данная технология позволяет осаждать пленки при относительно низких температурах подложки и не использует химически агрессивные кремнийсодержащие газы. Рабочий объем предварительно откачивался до давления $\sim 10^{-5}$ Па, затем напускалась рабочая газовая смесь до рабочего давления 5 Па. Подложка подогревалась с помощью галогеновых ламп до температуры 200°C . В качестве подложек использовались пластины кварца и кремния. Ток и напряжение разряда магнетрона составляли 200 мА и 250 В соответственно. Расстояние от мишени до подложки составляло 6 см. Для повышения однородности пленок подложкодержатель совершал вращательно-поступательные движения над мишенью. Перед началом процесса осаждения мишень тренировалась при рабочих параметрах разряда в течение 5 мин при закрытой заслонке для обезгаживания и достижения необходимой степени карбонизации поверхности мишени. При таких технологических параметрах скорость осаждения составляла ~ 4 нм/мин. После завершения процесса осаждения подложки с пленкой $a\text{-SiC:H}$ (толщина 300 нм) разрезались на части, которые подвергались изохронному отжигу в вакууме в течение 15 мин в диапазоне температур до $T_a = 850^\circ\text{C}$ при давлении 10^{-4} Па.

Пленки анализировались с помощью оже-электронной спектроскопии (Jump 10s), спектроскопии поглощения в видимой (SPECORD M40) и инфракрасной

[†] E-mail: vasin@lab15.kiev.ua

(фурье-спектрометр Инфралюм ФТ-801) областях спектра. Измерения комбинационного рассеяния света (КРС) проводились с помощью двойного монохроматора ДФС-24 и охлаждаемого фотоэлектронного умножителя в режиме счета фотонов. КРС возбуждалось излучением аргонового лазера (длина волны $\lambda = 514$ нм). Фотолюминесценция (ФЛ) возбуждалась излучением азотного лазера ИЛГИ-503 с длиной волны 337.1 нм и регистрировалась с помощью монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-100.

3. Результаты

3.1. Состав

Состав пленок измерялся с помощью оже-электронной спектроскопии. Коэффициенты относительной чувствительности кремния и углерода подгонялись по спектрам монокристаллического образца карбида кремния 6H-SiC. Количественный анализ оже-спектров a -SiC:H показал, что исследуемая пленка имеет следующий состав: 40 ат% Si, 55 ат% C, 3 ат% O, 2 ат% N. Высоковакуумный отжиг до температуры 850°C не вызывал заметного изменения состава пленок.

3.2. Комбинационное рассеяние света

На исходных пленках и пленках, отожженных при температуре ниже 750°C, никакого сигнала КРС в диапазоне 400–1600 см^{-1} не регистрировалось. Это означает, что в пленках отсутствуют микрокластеры свободного кремния и углерода, характеризующиеся полосами КРС в области 460–520 см^{-1} (Si-Si) и 1000–1600 см^{-1} (C-C) [4]. Отсутствие полос КРС в области 700–800 см^{-1} , характерных для колебаний Si-C, можно объяснить очень низким сечением КРС для такой аморфной структуры.

При температуре отжига 750°C в спектрах КРС пленок наблюдается слабая широкая полоса с максимумом в области 1400 см^{-1} (рис. 1). Увеличение температуры до $T_a = 850^\circ\text{C}$ приводит к высокочастотному смещению полосы до 1440 см^{-1} . При этом сигналов в области 460–520 см^{-1} и при 800 см^{-1} не регистрировалось. Полосу в области 1400 см^{-1} можно однозначно приписать кластерам аморфного углерода. Обычно спектры КРС аморфного углерода представляют собой суперпозицию двух полос, обозначаемых как G (graphitic, 1500–1600 см^{-1}) и D (disordered, 1300–1400 см^{-1}), которые свидетельствуют о наличии (хотя и сильно искаженных) графитовых гексагонов как структурных единиц. Отсутствие разделенных D - и G -полос свидетельствует о большой степени разупорядоченности углеродных кластеров. Высокочастотный сдвиг наблюдаемой полосы после отжига при 850°C можно объяснить увеличением размеров кластеров и частичной релаксацией напряжений в них.

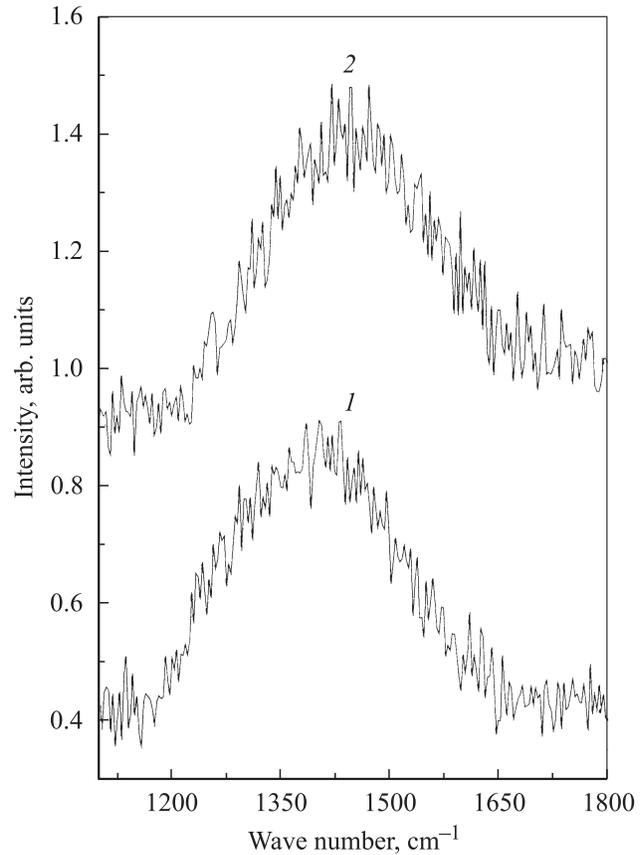


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния света пленок после вакуумного отжига при температурах 750 (1) и 850°C (2).

3.3. Край поглощения

Одним из основных характеристических свойств полупроводников является величина ширины запрещенной зоны. Понятие ширины запрещенной зоны сохраняется для аморфных полупроводников, хотя и не имеет на сегодняшний день четкого формального определения, такого как в случае зонной структуры кристаллических полупроводников. Электронные свойства аморфных полупроводников обычно рассматриваются в терминах энергетического распределения плотности электронных состояний. Наиболее часто оптическая ширина запрещенной зоны E_g пленок аморфных полупроводников экспериментально определяется с помощью линейной экстраполяции до нуля спектра поглощения в соответствии с соотношением Тауца [5], которое описывает дисперсию коэффициента поглощения материала в области фундаментального края поглощения,

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотонов, E_g — ширина запрещенной зоны, B — некоторый коэффициент, физический смысл которого до сих пор дискутируется. Действительно, как показывает многолетний опыт, для многих аморфных полупроводников значение коэффициента поглощения в области края поглощения можно описать простым степенным законом,

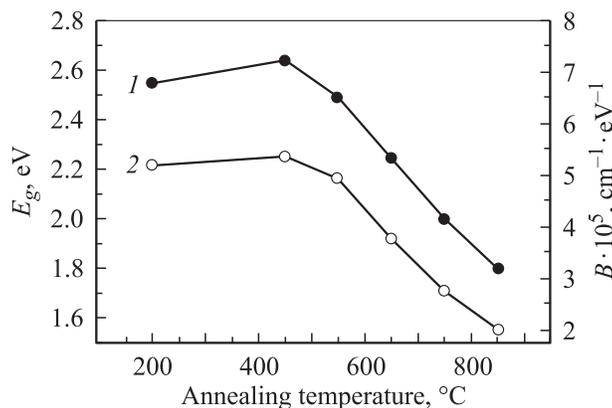


Рис. 2. Изменение оптической ширины запрещенной зоны E_g (1) и величины коэффициента B (2) при вакуумном отжиге.

что дает возможность определять величину оптической ширины запрещенной зоны E_g . Однако до тех пор, пока неизвестна зависимость плотности состояний и матричных элементов переходов от энергии, нельзя однозначно говорить о том, является ли данная E_g действительно шириной запрещенной зоны в плотности состояний, или это какая-то другая характерная энергия, связанная с величиной щели подвижности [6].

Некоторые авторы делали попытки интерпретировать коэффициент B , т.е. наклон линейной части зависимости Тауца, в терминах структурной разупорядоченности. Применительно к a -SiC:H многие исследователи полагают, что коэффициент B прямо связан с характером структурного и химического беспорядка, однако экспериментальные данные крайне противоречивы. Поэтому, на наш взгляд, в настоящее время понимание характера оптических переходов в разупорядоченных системах недостаточно и существует необходимость дальнейших экспериментальных и теоретических исследований.

Край фундаментального поглощения пленок a -SiC:H анализировался в спектрах поглощения пленок на кварцевых подложках в диапазоне длин волн 200–800 нм. Анализ края фундаментального поглощения с помощью соотношения Тауца показал, что оптическая ширина запрещенной зоны свежесозданных пленок a -SiC:H составляла ~ 2.6 эВ. На рис. 2 приведена зависимость оптической ширины запрещенной зоны E_g и коэффициента B от температуры вакуумного отжига. После отжига при $T_a = 450^\circ\text{C}$ наблюдается небольшое увеличение E_g . При более высокой температуре отжига величина E_g постепенно уменьшается. При этом коэффициент B изменяется аналогичным образом.

3.4. Инфракрасная спектроскопия

Очевидно, что температурная зависимость параметров края фундаментального поглощения должна определяться изменением характера ближнего порядка. Для исследования поведения химически связанного водорода и структурных изменений после отжига использовалась инфракрасная (ИК) спектроскопия поглощения. На

рис. 3 представлены спектры пропускания пленок до (спектр 1) и после отжига при различных температурах (спектры 2–6). В спектре исходной пленки доминирующей является полоса поглощения около 800 cm^{-1} , которая может быть приписана колебаниям растяжения Si–C. Кроме этой основной полосы, регистрируются также две дополнительные полосы около 1000 и 2100 cm^{-1} . Поглощение в области 2100 cm^{-1} связано с колебаниями растяжения водородных связей типа Si–Si–H $_n$ и C–Si–H $_n$ ($n = 1-3$). Поглощение в области 1000 cm^{-1} соответствует колебательным модам углерод-водородных связей в радикалах CH $_n$, которые химически связаны с атомами кремния, т.е. в структурных цепочках типа Si–C–H $_n$ [7,8].

Для количественного анализа интенсивностей полос поглощения было проведено компьютерное моделирование спектров в виде суперпозиции трех полос гауссового вида с максимумами интенсивности около 800 , 1000 и 2100 cm^{-1} . На рис. 4, а показана температурная зависимость приведенной интенсивности полосы Si–H $_n$ (I_{2100}), за 100% принята интенсивность поглощения в свежесозданной пленке. Видно, что интенсивность полосы 2100 cm^{-1} быстро уменьшается с ростом температуры отжига и при $T_a > 650^\circ\text{C}$ полоса вообще не регистрируется. Амплитуда полосы поглощения в области 800 cm^{-1} заметно не изменялась после отжига. Для описания изменения относительной интенсивности

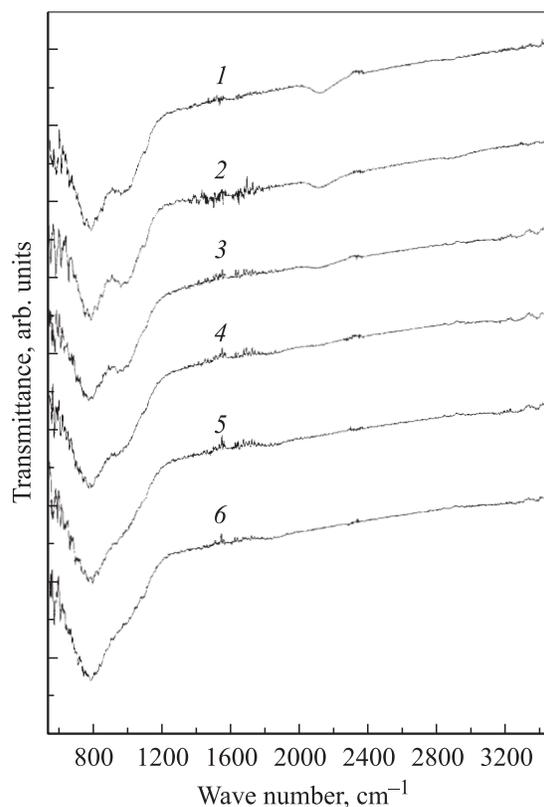


Рис. 3. ИК спектры пропускания пленок a -SiC:H до (1) и после вакуумного отжига при температуре 450 (2), 550 (3), 650 (4), 750 (5), 850°C (6).

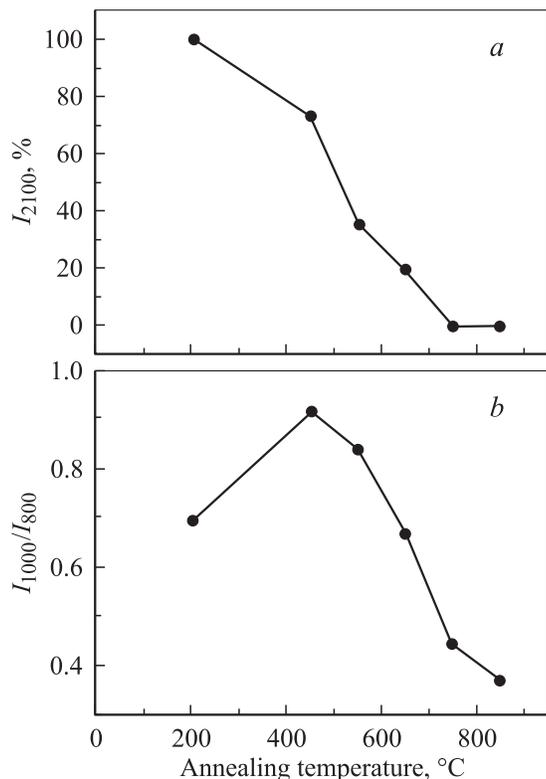


Рис. 4. Зависимости интенсивностей полос поглощения от температуры отжига: *a* — приведенная интенсивность полосы поглощения в области 2100 см^{-1} (за 100% принята интенсивность полосы для исходного образца); *b* — отношение интенсивностей полос поглощения в области 1000 см^{-1} (I_{1000}) и 800 см^{-1} (I_{800}).

поглощения в области 1000 см^{-1} мы использовали отношение интенсивностей полос Si–C–H (I_{1000}) и Si–C (I_{800}). Изменение величины отношения I_{1000}/I_{800} после отжига показано на рис. 4, *b*. После низкотемпературного отжига ($T_a = 450^\circ\text{C}$) наблюдается значительное увеличение относительной интенсивности I_{1000} , что свидетельствует об увеличении концентрации углерод-водородных связей. При $T_a > 550^\circ\text{C}$ отношение интенсивностей постепенно уменьшается.

Необходимо отметить тот факт, что даже при максимальной температуре отжига 850°C не наблюдалось уменьшения ширины основной полосы поглощения Si–C (800 см^{-1}). Напротив, после отжига при температуре 650°C и выше полоса несколько уширялась. Это означает, что в данном температурном диапазоне не происходит существенного упорядочения углов и длин связей Si–C.

3.5. Фотолюминесценция

Измерения ФЛ проводились при комнатной температуре. Свежеосажденные пленки *a*-SiC:H проявляли очень слабое свечение в видимой области с максимумом интенсивности при 2.3 эВ (рис. 5, спектр 1). Однако

после вакуумного отжига при температуре 450°C интенсивность ФЛ увеличивается в несколько раз (рис. 5, спектр 2). При температуре отжига $T_a = 550^\circ\text{C}$ (рис. 5, спектр 3) и выше интенсивность свечения постепенно уменьшается. Узкая линия около 1.85 эВ является одной из гармоник лазера и может служить репером для оценки энергетического положения полосы ФЛ. Важно отметить, что энергетическое положение максимума и ширина полосы ФЛ при увеличении температуры отжига не изменялись.

4. Обсуждение результатов

Как было сказано выше, согласно результатам оже-электронного анализа содержание углерода и кремния в пленках соответствует составу, близкому к стехиометрическому составу кристаллического карбида кремния, с небольшим преобладанием углерода и остаточными примесями кислорода и азота. Отсутствие в спектрах КРС свежеосажденных пленок сигналов, связанных с аморфным кремнием и аморфным углеродом, говорит о том, что структура пленки на макро- и микроуровне является гомогенной. Кластеризация аморфного углерода наблюдается только при высоких температурах отжига. Однако очевидно, что на наноуровне при таких условиях

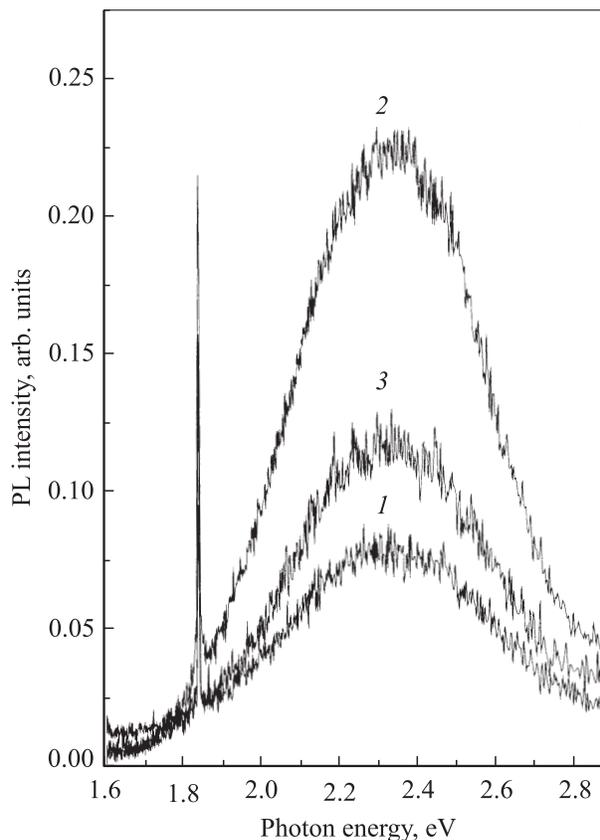


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции (PL) свежеосажденных пленок *a*-SiC:H (1) и после вакуумного отжига в течение 15 мин при 450°C (2) и 550°C (3).

синтеза возможны флуктуации состава. Элементный состав пленок (кроме водорода) после отжига практически не изменяется. Поэтому естественно сделать вывод, что изменение оптической ширины запрещенной зоны при отжиге не связано с изменением состава. Можно предположить, что одним из факторов, определяющих изменение E_g при отжиге, является изменение количества и характера водородных связей. Химически связанный водород может влиять на величину оптической ширины запрещенной зоны за счет того, что электронные переходы между связывающими и антисвязывающими состояниями на углерод-водородных и кремний-водородных связях значительно больше, чем соответствующая энергия переходов на кремний-углеродных связях. Известно также, что энергия связи C–H (4.2 эВ) больше, чем энергия связи Si–H (3.4 эВ) [7], поэтому можно ожидать, что вклад углерод-водородных связей в увеличение оптической ширины запрещенной зоны больше, чем соответствующий вклад от кремний-водородных связей. Это подтверждается небольшим увеличением E_g после вакуумного отжига при 450°C. При такой температуре кремний-водородные связи уже разрушаются, в то время как углерод-водородные связи все еще стабильны [9]. Высвободившийся слабо связанный атомарный водород мигрирует по материалу пленки и может быть захвачен оборванными связями атомов углерода. Это приводит к увеличению количества углерод-водородных связей и увеличению относительной интенсивности поглощения в области 1000 см⁻¹. При этом увеличение E_g за счет увеличения количества связей C–H преобладает над конкурирующим эффектом уменьшения E_g за счет уменьшения количества связей Si–H. При более высоких температурах ($\geq 550^\circ$) разрушаются как связи Si–H, так и связи C–H.

Приведенные данные хорошо согласуются с результатами работы [1]. В [1] было обнаружено, что концентрация парамагнитных центров N_s в стехиометрических пленках $\alpha\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{:H}$, полученных разложением метансилановой смеси в плазме тлеющего высокочастотного разряда, увеличивается на 1–1.5 порядка после вакуумного отжига при температуре 300–500°C. Авторы предположили, что при относительно низких температурах слабо связанный водород высвобождается и диффундирует из нанопор в объем материала пленки. При этом происходит дополнительная пассивация оборванных связей. При увеличении температуры отжига выше 500°C наблюдалось постепенное увеличение N_s . Проведенные нами изменения электронного парамагнитного резонанса пленок $\alpha\text{-SiC:H}$ полностью согласуются с этими данными. Кроме этого, как было показано выше, после низкотемпературного отжига мы наблюдали резкое увеличение интенсивности видимой ФЛ. Это позволяет утверждать, что центрами безызлучательной рекомбинации в пленках аморфного карбида кремния являются электронные состояния, связанные с оборванными связями атомов углерода.

Уменьшение величины E_g при высоких температурах отжига (выше 650°C) можно объяснить кластеризацией

свободного негидрогенизированного углерода (C–C). Кластеризация свободного углерода свидетельствует об увеличении степени неоднородности структуры пленок. Это подтверждается уширением полосы поглощения в области 800 см⁻¹. Причиной увеличения химической и структурной неоднородности является нестабильность химически разупорядоченной системы. Однако необходимо отметить, что неизменность параметров полосы ФЛ (кроме ее амплитуды) при отжиге означает наличие структурных областей, электронные свойства которых при отжиге изменяются мало. Мы предполагаем, что данные области являются аморфными кластерами стехиометрического негидрогенизированного карбида кремния, в которых координация атомов соответствует объемному карбиду кремния. По-видимому, излучательная рекомбинация происходит именно в этих структурных областях. Эти химически упорядоченные кластеры являются термически стабильными, и энергия излучательных переходов, как и „локальная“ оптическая ширина запрещенной зоны, в них не изменяется вплоть до температуры отжига 850°C. Изменение структуры ближнего порядка, кластеризация свободного углерода и связанное с этим изменение поглощения в области фундаментального края происходят в неомогенных, химически разупорядоченных областях. С этой точки зрения приходится признать, что величина оптической ширины запрещенной зоны, полученная с помощью соотношения Тауца, является не вполне адекватной величиной применительно к многокомпонентным аморфным полупроводниковым материалам, характеризующимся структурной и химической неоднородностью.

5. Заключение

Проведены исследования влияния температуры вакуумного отжига на край фундаментального поглощения и структуру ближнего порядка в пленках $\alpha\text{-SiC:H}$. Установлено, что при относительно низкой температуре вакуумного отжига (450°C) происходит перераспределение химически связанного водорода: обрыв кремний-водородных связей, захват атомарного водорода оборванными связями углерода и, как следствие, „разгорание“ фотолюминесценции. При высокой температуре (выше 650°C) происходит кластеризация свободного углерода. Показано, что изменение величины оптической ширины запрещенной зоны при вакуумном отжиге определяется изменением количества и характера водородных связей и кластеризацией свободного углерода. На основании анализа влияния температуры отжига на край фундаментального поглощения и фотолюминесценцию предлагается структурная модель пленок $\alpha\text{-SiC:H}$, согласно которой структура материала пленок состоит из однородных кластеров аморфного карбида кремния и матрицы химически разупорядоченного твердого раствора $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Список литературы

- [1] I.N. Trapeznikova, O.I. Kon'kov, V.E. Chelnokov, E.I. Terukov, M.P. Vlasenko. *Proc 5th Int. Conf. SiC and Related Materials* (Washington, DC, 1993) p. 125.
- [2] I. Magafas. *J. Non-Cryst. Sol.*, **318** (1–2), 158 (1998).
- [3] A.L. Baia Neto, S.S. Camargo, jr., R. Carius. *Surf. Coat. Technol.*, **120–121**, 395 (1999).
- [4] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **2** (2), 500 (1984).
- [5] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. *Phys. Status Solidi*, **15** (1), 627 (1966).
- [6] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1982) т. 1, гл. 6, с. 334. [Пер. с англ.: N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron processes on non-crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979)].
- [7] J. Cui, Rusli, S.F. Yoon. *J. Appl. Phys.*, **89** (5), 2699 (2001).
- [8] A.L. Baia Nato, S.S. Camargo, R. Carius, F. Finger, W. Beyer. *Surf. Coat. Technol.*, **120–121**, 395 (1999).
- [9] L. Magafas. *J. Non-Cryst. Sol.*, **238** (1–2), 158 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

Effect of vacuum annealing temperature on the fundamental absorption edge and structure relaxation of a -SiC:H films

A.V. Vasin, A.V. Rusavsky, V.S. Lysenko, A.N. Nazarov, V.I. Kushnirenko, S.P. Starik*, V.G. Stepanov

Institution of Semiconductor Physics,
03026 Kiev, Ukraine

* Bakul Institute of Superhard Materials,
04074 Kiev, Ukraine

Abstract Experimental results of the investigation of the vacuum annealing temperature effect on characteristics of fundamental absorption edge and the short order reconstruction in amorphous hydrogenated silicon carbide thin films, a -SiC:H, prepared by magnetron sputtering are presented. It is shown that redistribution of chemically bonded hydrogen that takes place at low annealing temperature (450°C) is determined by (1) breaking silicon-hydrogen bonds and (2) trapping atomic hydrogen by carbon dangling bonds. This leads to enhancement of visible photoluminescence. Breaking of carbon-hydrogen bonds and clusterization of amorphous carbon are observed at a higher annealing temperature. It is substantiated that nonradiative recombination centers in a -SiC:H films are mainly associated with carbon related dangling bonds.