

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК a-Si:H и a-SiC:H

С.М. Манаков

НИИЭТФ, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г.Алматы

Исследованы оптические и структурные свойства пленок аморфного гидрогенизированного кремния и аморфного карбида кремния. Приведена методика определения оптических характеристик пленок и продемонстрирована ее эффективность для однородных пленок. Показано, что введение в аморфную сетку углерода приводит не только к увеличению оптической ширины запрещенной зоны, но и к возрастанию структурных нарушений в области ближнего и среднего порядка.

Введение

Тонкие пленки аморфного гидрогенизированного кремния (a-Si:H) и карбида кремния (a-SiC:H) привлекают значительный исследовательский интерес. Эти материалы применяются при изготовлении оптоэлектронных приборов, таких как светодиоды и солнечные батареи (фоточувствительный слой *i*-типа, окна *p*-типа, слои на границе *p/i* перехода, обеспечивающие более высокое их качество, активные широкозонные слои) [1,2]. Кроме того, a-Si:H и a-SiC:H интересны с точки зрения понимания фундаментальных свойств неупорядоченных сплавов, закономерностей формирования различных типов связей и их влияния на свойства аморфных материалов.

Известно, что микроструктура и электронные свойства пленок a-SiC:H очень чувствительны как к концентрации углерода в пленках, так и к условиям их получения [3]. В настоящее время пленки a-SiC:H, с требуемыми электронными свойствами, формируют в так называемом режиме «низкой мощности», проводимом при сильном разбавлении смеси SiH₄+CH₄ водородом. Однако, в этом случае скорость осаждения аморфного материала очень низка, что затрудняет формирование толстых активных приборных слоев. В данной работе приводятся результаты исследования оптических и структурных свойств пленок a-Si:H и a-SiC:H, приготовленных методом химического осаждения паров в плазме тлеющего разряда на постоянном токе, с использованием магнетрона планарной конструкции.

Экспериментальная часть

Для получения пленок использовалась триодная магнетронная система планарного типа, работающая на постоянном токе. Такая система в отличие от обычных диодных схем обеспечивает высокую степень ионизации газа, более высокие скорости осаждения пленок и работает при более низком давлении в вакуумной камере.

В качестве рабочего газа для получения пленок a-Si:H и a-SiC:H использовались смеси: 20% силана SiH₄ в гелии и 10% SiH₄, 40% CH₄ в гелии соответственно. Температура подложек в процессе роста поддерживалась постоянной T=280⁰C, давление в камере осаждения составляло P = 0,2 Па, ток разряда составлял I=20 мА, напряжение U= 400-420 В.

Спектры пропускания полученных образцов измерялись на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 35 в диапазоне 400-1100 нм. Определение оптических параметров пленок производилось в соответствии с методом, приведенным в [4]. Исследование комбинационного рассеяния света производилось с использованием спектрометра NT-MDT Ntegra Spectra, при возбуждении лазером мощностью 25 мВт на длине волны 477 нм.

Результаты и обсуждение

В качестве модельной структуры рассмотрим тонкую однородную полупроводниковую пленку толщиной d , осажденную на прозрачную подложку. Пленка характеризуется спектральной зависимостью коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ и показателем преломления n_f , подложка имеет показатель преломления n_s . С учетом многократных отражений от трех границ раздела (воздух-пленка, пленка-подложка и подложка-воздух) зависимость коэффициента пропускания T от длины волны λ в идеальном случае можно рассчитать по формулам, приведенным в работе [4]:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2}, \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} A &= 16n_s n_f^2, & D &= (n_f - 1)^2 (n_f - n_s^2), \\ B &= (n_f + 1)^2 (n_f + n_s^2), & \varphi &= 4\pi n_f d / \lambda, \\ C &= 2(n_f^2 - 1)(n_f^2 - n_s^2), & x &= \exp(-\alpha d). \end{aligned}$$

Для значений $\varphi = 0$ и $\varphi = \pi$ получим максимальные T_{\max} и минимальные T_{\min} значения пропускания как непрерывные функции длины волны:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (2)$$

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos \varphi + Dx^2} \quad (3)$$

Известно, что спектральную зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ при энергии фотона $h\nu$, превышающей оптическую ширину запрещенной зоны E_g , зависимость $\alpha = f(h\nu)$ определяется уравнением Тауца [5]:

$$\sqrt{\alpha h\nu} = B(h\nu - E_g), \quad (4)$$

где B – параметр, зависящий от свойств а-Si:H. Для $h\nu < E_g$ спектральная зависимость коэффициента поглощения соответствует закону Урбаха [5]:

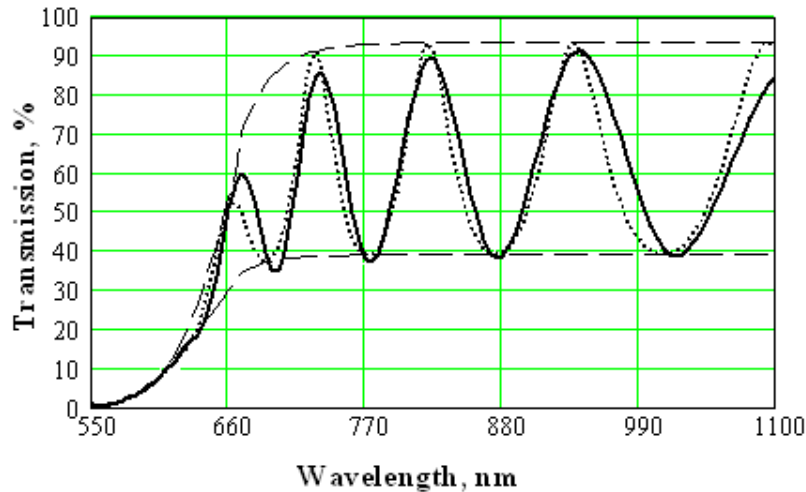
$$\alpha(h\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{E_0}\right), \quad (5)$$

где α_0 и E_0 – параметры, определяемые свойствами материала полупроводниковых пленок.

На рисунке 1 представлен спектр пропускания пленки а-Si:H, полученный экспериментально (сплошная линия) и теоретическая зависимость (точки), построенная в соответствии с выражениями (1-3). На графике $T(\lambda)$ можно выделить три области: 1 – область сильного поглощения (550-600 нм), 2 – область среднего поглощения (600-780 нм), 3 – область слабого поглощения (780-1100 нм). Определение оптических констант производилось методом последовательных итераций.

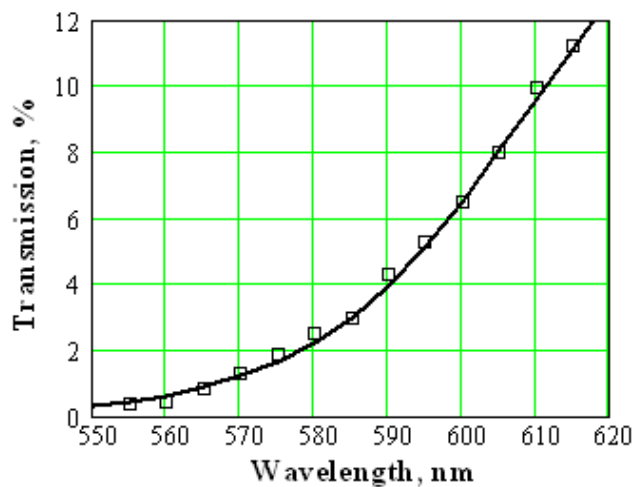
Интерференционная кривая в области слабого поглощения наиболее чувствительна к изменениям толщины пленки d и показателя преломления n_f . На первом этапе подбирали значение n_f , таким образом, чтобы расчетная зависимость $T_{\min}(\lambda)$ совпадала с экспериментом. Затем задавали толщину пленки d , таким образом, чтобы количество экстремумов расчетного графика и их положение соответствовало экспериментальной кривой. Используя зависимость (4) путем подбора E_g и параметра B добивались совпадения

расчета с экспериментом в области сильного поглощения (рис. 2). В области среднего поглощения подбирали величины α_0 и E_0 в уравнении (5). Для всех измеренных пленок следующие параметры изменялись в небольших интервалах: энергия Урбаха $E_0=0,06-0,07$ эВ, $B=680-720$ эВ^{1/2}см^{1/2}. Как видно из рисунков 1-2, наблюдается хорошее совпадение расчетов с экспериментом. Толщина данной пленки составила $d=965\pm 5$ нм, $E_g=1,76$ эВ, $n_f=3.4$.



Сплошная линия – эксперимент, точки – расчет.

Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания пленки a-Si:H от длины волны



Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет.

Рисунок 2 – Зависимость коэффициента пропускания пленки a-Si:H от длины волны в области сильного поглощения

В области слабого поглощения (рис. 1) максимумы экспериментальной кривой расположены ниже теоретических значений. Этот факт может быть объяснен несколькими причинами: 1) поглощением фотонов на локализованных состояниях в щели подвижности, плотность которых больше, чем в рассматриваемой модели, 2) рассеянием света на поверхности пленки, из-за наличия на поверхности загрязнений и неоднородностей, 3) неоднородностью толщины пленки. В области среднего поглощения несовпадение теории с

экспериментом связано с дисперсией показателей преломления пленки и подложки, которая не учитывается в используемой модели.

Необходимо отметить, что для неоднородных пленок применение описанного метода приводит к большим погрешностям в определении оптических констант. В случае неоднородности толщины, которая меняется по линейному закону, как показано в работе [6], возможно учесть такую неоднородность и получить требуемую точность. Таким образом, получение однородных пленок является важным требованием, как для применения описанного метода, так и для использования пленок в приборных структурах.

В работе [7] показана возможность получения однородных по толщине пленок в магнетронной системе планарного типа, которая используется в данной работе. С использованием электронного микроскопа Quanta 3D 200i было исследовано распределение толщины осаждаемых пленок вдоль линий разлома. На рис.3 представлена растровая микрофотография разлома пленки a-SiC:H, осажденной на подложке из кристаллического кремния.

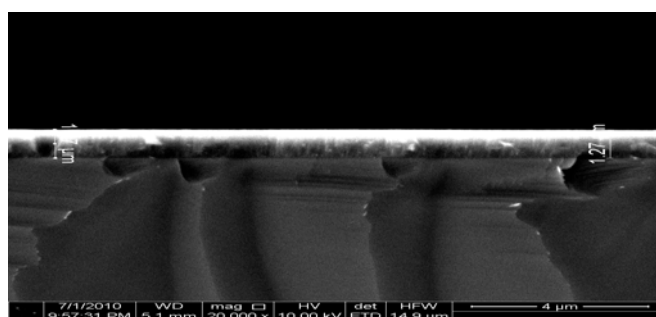


Рис. 3. Растровая микрофотография разлома пленки a-SiC:H, осажденной на подложке из кристаллического кремния с ориентацией (110)

Энерго-дисперсионный анализ пленок аморфного карбида кремния a-Si_{1-x}C_x:H показал, что доля углерода в пленках составляет x=0,20, что свидетельствует о низкой эффективности вхождения углерода в пленку, что связано с высокой энергией диссоциации CH₄ и малым напряжением разряда. Необходимо отметить, что скорость роста пленок a-SiC:H в условиях эксперимента вдвое меньше, чем для a-Si:H.

Вхождение углерода в пленку аморфного кремния приводит к сильным изменениям оптических свойств. На рисунке 4 показаны спектры пропускания пленок a-Si:H и a-SiC:H.

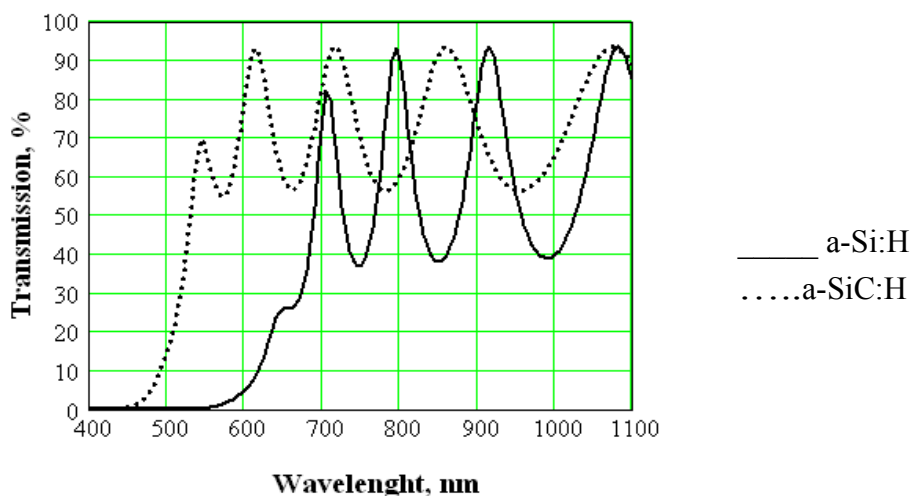


Рис. 4. Спектры пропускания пленок a-Si:H (••••) и a-SiC: H (—)

Оптическая ширина запрещенной зоны, показатель преломления и толщина пленок рис. 4 составили для a-Si:H: $E_g=1,72$ эВ, $n_f=3,4$, $d=0,8$ мкм, для a-SiC:H: $E_g=2,18$ эВ, $n_f=2,62$, $d=0,82$ мкм. Наличие углерода в пленке a-SiC:H привело к увеличению ширины запрещенной зоны и уменьшению показателя преломления.

Структура образцов исследовалась методом рамановской спектроскопии. На рисунке 5 представлены типичные спектры пленок a-Si:H и a-SiC:H.

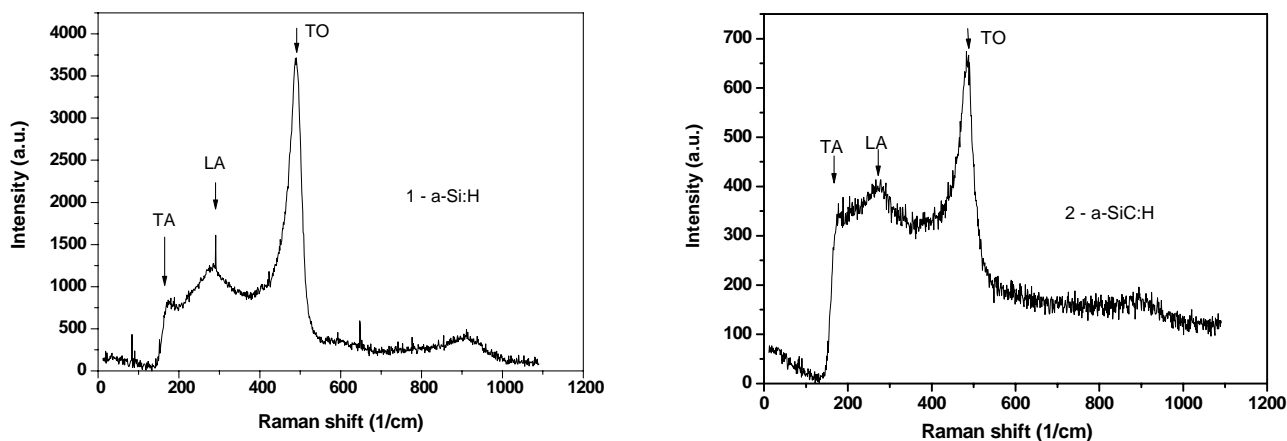


Рис. 5. Рамановские спектры пленок: 1 – a-Si:H, 2 – a-SiC:H

Характеристические параметры, определенные из этих спектров сведены в таблицу 1.

Пик на 480 см^{-1} , связанный с Si-Si поперечными оптическими модами колебаний (ТО), чувствителен к структурным нарушениям ближнего порядка. Увеличение полуширины ТО области спектра ($\Gamma_{\text{ТО}}$) и сдвиг ее максимума в сторону меньших частот соответствует большему нарушению структуры ближнего порядка [8]. Пик на 165 см^{-1} (поперечные акустические моды колебаний ТА-полоса) связан с нарушениями среднего порядка в пленках. Мерой нарушения среднего порядка служит отношение интенсивности пиков $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ [9]. Пик на 300 см^{-1} (продольные акустические колебания LA – полоса) связывают с существованием включений кластеров с различной структурой среднего порядка [8] и отношение $I_{\text{ЛА}}/I_{\text{ТО}}$ также характеризует средний порядок.

Таблица 1 – Характеристические параметры пленок a-Si:H и a-SiC:H

Образец	E_g , эВ	$\omega_{\text{ТО}}$, (см^{-1})	$\Gamma_{\text{ТО}}$, (см^{-1})	$I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$	$I_{\text{ЛА}}/I_{\text{ТО}}$
a-Si:H	1,72	482	47	0,257	0,358
a-SiC:H	2,18	475	69	0,533	0,617

Отсутствие пика на 520 см^{-1} подтверждает, что a-Si:H и a-SiC:H являются полностью аморфными. Введение относительно небольшой доли углерода ($x=0,20$) приводит не только к существенному увеличению оптической ширины запрещенной зоны пленок от 1,72 до 2,18 эВ, но и к возрастанию структурного беспорядка. Увеличение полуширины ТО – области спектра при введении углерода и сдвиг максимума от 482 до 475 см^{-1} показывает увеличение структурных нарушений в области ближнего порядка. Возрастание отношения $I_{\text{ТА}}/I_{\text{ТО}}$ и $I_{\text{ЛА}}/I_{\text{ТО}}$ свидетельствует о нарушении структуры среднего порядка в пленках a-SiC:H по сравнению с a-Si:H.

Заклучение

Методом разложения газовых смесей, содержащих силан и метан, получены однородные по толщине пленки a-Si:H и a-SiC:H. Сравнение экспериментальных спектров пропускания с теоретическими спектрами позволило с большой точностью определить их основные оптические параметры. В полученных пленках a-Si_{1-x}C_x:H при x=0,20 оптическая ширина запрещенной зоны $E_g = 2,18$ эВ, по сравнению с $E_g = 1,72$ эВ для a-Si:H. Введение в аморфную сетку кремния небольших долей углерода приводит к увеличению полуширины ТО – области спектра рамановского рассеяния с 47 до 69 см⁻¹ и сдвигу максимума от 482 до 475 см⁻¹ и возрастанию интенсивности продольных (LA) и поперечных (TA) акустических мод колебаний, что свидетельствует о возрастании дефектов в аморфной сетке в области ближнего и среднего порядков.

Литература

1. S.Y.Myong, K.S.Lim, J.M.Pears. Double amorphous silicon-carbide p-layer structures producing highly stabilized pin-type protocrystalline multilayer solar cells // Applied Physics Letters, Vol.87, 193509 (2005).
2. N.M.Liao, W.Li, Y.J.Kuang, Y.D.Jiang, S.B.Li, Z.M.Wu, K.C.Qi. Raman and ellipsometric characterization of hydrogenated amorphous silicon thin films // Science China Series E: Technological Sciences, Vol. 52, pp. 339-343 (2009).
3. K.S.Lim, O.Shevaleevskiy. Nanocrystalline silicon carbide films for solar photovoltaics: The role of dangling-bond defects // Pure Appl.Chem., Vol.80, pp. 2141-2150, (2008).
4. R. Swanepoel. Determination of optical constants of amorphous silicon // J. Phys. E.: Sci. Instrum. Vol. 16, pp.1214-122, (1983).
5. Физика аморфного гидрогенизированного кремния. - Выпуск I, II. Под ред. Дж. Джоунополуса и Дж. Люковский. Перевод с англ. М., Мир, 1987.
6. B.S.Richard, A.B.Sproul, A.Lambertz. Optical characterization of sputtered silicon thin films on glass // Journal of Thin Solid Films, 460, pp. 247-255, (2004).
7. С.М.Манаков. Скорость роста и однородность пленок аморфного кремния, выращенных методом магнетронного реактивного распыления // Вестник КазНУ, серия физичес., 2005. - С.59-63.
8. M.Marinov, N.Zotov. Model investigation of the Raman spectra of amorphous silicon // Phys.Rev.B., Vol.55, pp.2938-2944, (1997).
9. W.S.Weil, G.Y.Xu, J.L.Wang, et al. Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films // Vacuum, Vol.21, pp. 656-662, (2007).

a-Si:H ЖӘНЕ a-Si C:H ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ ОПТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

С.М. Манаков

Босқыл сутектендірілген кремний және босқыл корбид кремний қабықшаларының оптикалық және құрылымдық қасиеттері зерттелінген. Қабықшалардың оптикалық қасиеттерін зерттеудің әдістемесі және олардың біртекті қабықшаларға тиімділігі көрсетілген. Босқыл торға көміртекті енгізу, оптикалық рұқсат етілмеген қабаттың енінің өсуімен гана емес жақын және орта реттегі құрылымдық бұзылулардың өсуіне әкеп соқтырады.

A STUDY OF OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF a-Si:H AND a-SiC:H FILMS

S.M. Manakov

Optical and structural properties of amorphous hydrogenated silicon and amorphous silicon carbide films were investigated. The procedure of determination of optical characteristics of films was demonstrated and its effectiveness for homogeneous films was proofed. It was shown, that carbon introduction in an amorphous network resulted not only in increase of optical bandgap, but also in increment of structural deflections in the field of short-range and intermediate-range orders.