

УДК 621.362.001

©1993

**ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ
В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК
a-SiC:H(O) И *a*-Si_{1-x}C_x:H(O),
ПОЛУЧЕННЫХ ВЧ РАСПЫЛЕНИЕМ**

B.A. Лигачев

Приведены результаты экспериментальных исследований спектров плотности состояний в объеме и на поверхности двух серий пленок *a*-SiC:H(O) и *a*-Si_{1-x}C_x:H(O), полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением твердых мишеней в атмосфере аргон-водород с соотношением компонентов 7:1. Распределение плотности состояний исследовалось методами постоянного фототока и токов, ограниченных пространственным зарядом, при комнатной температуре. Подтверждены результаты ранее выполненных исследований о присутствии в объеме полученных ВЧ распылением углеродсодержащих пленок пиков плотности состояний, которые лежат на 1.5–1.7 и 1.8–2.2 эВ ниже дна зоны проводимости. Представляется оправданной идентификация пиков с энергией 1.5–1.7 эВ с А-центрами, существование которых постулировано Моригаки и сотрудниками для интерпретации результатов экспериментов по ОДМП в *a*-Si:H. Обнаружено также присутствие в спектрах плотности состояний весьма узких (порядка 1 мэВ), появление которых связывается с поверхностными эффектами на границе пленка-подложка.

Спектр плотности состояний в щели подвижности [$N(E)$] неупорядоченных полупроводников во многом определяет их электрофизические характеристики и возможность использования в различных областях полупроводниковой технологии. Поскольку свойства таких материалов существенно зависят от условий их приготовления [1], то исследования $N(E)$ в полупроводниках, приготовленных при различных условиях, позволяют не только получать информацию о фундаментальных характеристиках этого класса полупроводников, но и целенаправленно выбирать методы и режимы их осаждения, т.е. решать актуальные практические задачи.

В настоящей работе представлены результаты исследования нелегированных пленок аморфного гидрогенизированного карбида кремния (*a*-SiC:H) и аморфного сплава кремний-углерод (*a*-Si_{1-x}C_x:H), приготовленных ВЧ (13.56 МГц) распылением кристаллических мишеней в атмосфере аргон-водород с соотношением компонентов 7:1. Для получения *a*-Si_{1-x}C_x:H (серия *a*) на кремниевую мишень диаметром 150 мм помещались навески углерода. Занимаемая ими доля площади мишени (*s*) варьировалась от 0 до 1. Образцы этой серии напылялись при $T_n = 350^\circ\text{C}$, $P = 10 \text{ мTorr}$ и $W = 100 \text{ Вт}$. Пленки *a*-SiC:H (серия *b*) получены при различных значениях (от 100 до 400°C) температуры подложки T_n из кристаллической мишени диаметром 120 мм при постоянных значениях мощ-

ности ВЧ разряда $W = 150$ Вт и давления газовой смеси $P = 10$ мТорр. Толщина полученных пленок измерялась с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4 и изменялась в пределах от 0.14 до 0.61 мкм. Образцы осаждались в течение 3 ч. Затем в течение 1 ч проводился отжиг при значениях $T_{\text{п}}$ и P , соответствующих режимам напыления. Выбор перечисленных здесь технологических параметров сделан на основе полученных ранее и частично опубликованных результатов исследований пленок $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [2,3].

Для определения оптической ширины запрещенной зоны и спектров коэффициента оптического поглощения [$\alpha(\hbar\omega)$] с помощью спектрофотометра «Specord-M400» исследованы зависящие от энергии фотона $\hbar\omega$ спектры отражения и пропускания пленок обеих серий, осажденных на стеклянные подложки. Далее по методике [4] рассчитывались компоненты комплексного показателя преломления и значения $\alpha(\hbar\omega)$, использованные в дальнейшем для нормировки данных метода постоянного фототока (МПФ) [5], а также значения оптической ширины запрещенной зоны. С помощью Фурье-спектрометра «Perkin-Elmer 1720» получены ИК-спектры (диапазон волнового числа 400–4000 см^{-1}) пропускания пленок на подложках из полированных пластин кремния КДБ-10. Измерения темновой проводимости σ_t образцов и исходных данных для расчетов плотности состояний проведены на структурах с нижним планарным расположением никелевых электродов, поверх которых наносилась исследуемая пленка. Измерения σ_t проводились на воздухе в диапазоне 300–550 К с шагом 10 К в защищенной от света камере.

Исследование состава пленок обеих серий методом комбинационного рассеяния света показало, что содержание кислорода в них достигает 50 ат.%. Высокая интенсивность в ИК-спектрах пропускания моды колебаний с характерным волновым числом 1100 см^{-1} , обнаруживаемой обычно в пленках SiO_2 [4], также свидетельствует о заметном содержании кислорода в исследованных пленках. Для получения пленок обеих серий в настоящей работе использовалось вакуумное оборудование, применявшееся ранее для получения пленок $a\text{-Si:H}$ [2,3,6]. Поскольку содержание кислорода в исследованных пленках $a\text{-Si:H}$ никогда не превышало 1 ат.%, то можно предположить, что основным источником кислорода, попадающего в пленки в процессе $a\text{-SiC:H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ осаждения, являются молекулы воздуха, адсорбированные на поверхности пор мишени карбида кремния и углеродных навесок. Косвенно это предположение подтверждается тем, что количество кислорода в пленках серии a увеличивается с ростом параметра s . Несмотря на существенные изменения содержания кислорода в пленках, в дальнейшем для всех исследованных в работе материалов будем использовать обозначения $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H(O)}$ и $a\text{-SiC:H(O)}$.

Использовались два метода исследований спектров плотности состояний в щели подвижности материала. МПФ позволяет получить зависимость объемной плотности состояний в достаточно широком диапазоне энергий, однако воспользоваться этим методом удалось лишь для исследований образцов с относительно высокими значениями кратности фотопроводимости σ_{Φ}/σ_t . Методика расчета $N(E)$ по данным измерений токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) [7], применима к образцам с любой кратностью фотопроводимости, однако получаемые с ее помощью спектры $N(E)$ охватывают довольно узкий диапазон энер-

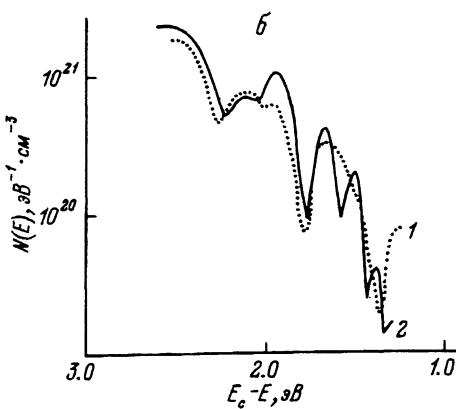
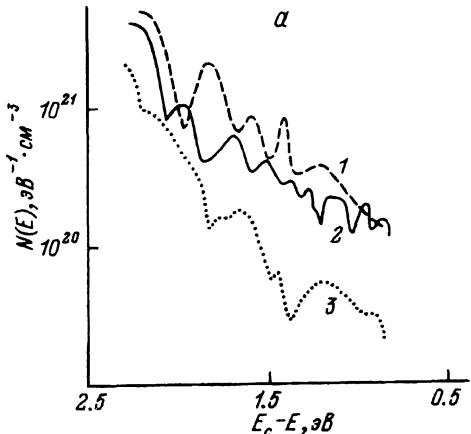


Рис. 1. Спектры объемной плотности состояний в щели подвижности пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H(O)}$ (а) и $a\text{-SiC:H(O)}$ (б), полученные с использованием МПФ.
а: 1 — $s = 0.0$, 2 — 0.1, 3 — 0.2; б: 1 — $T_n = 300$, 2 — 250 К.

гий, непосредственно прилегающий к уровню Ферми E_f . Этот метод оказывается чувствительным и к поверхностным, и к объемным состояниям в щели подвижности материала. В отличие от общепринятого варианта методики ТОПЗ [7] использовались структуры с планарным расположением электродов, не содержащие приконтактных областей с высоким уровнем легирования. Измерения на сэндвич-структурах с никелевыми электродами использовались лишь в качестве контрольных. Это создавало определенные проблемы при количественной интерпретации полученных результатов. Однако в настоящей работе мы акцентируем внимание на исследовании качественных особенностей спектров плотности состояний.

На рис. 1 приведены спектры плотности состояний в щели подвижности $a\text{-SiC:H(O)}$ (а) и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H(O)}$ (б), полученные из данных МПФ по методике [6]. В образцах серии а удается проследить модификацию спектров плотности состояний при увеличении параметра s от 0 до 0.2. В частности, помимо присутствующих в $a\text{-Si:H}$ (серия а, $s = 0$) пики плотности состояний с максимумом при $E_c - E = 0.9$ (отрицательно заряженные оборванные связи кремния), 1.2–1.3 (нейтральные оборванные связи кремния) и 1.5–1.7 эВ [6] в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H(O)}$ появляются дополнительные пики с максимумом при $E_c - E = 1.8 \div 2.2$ эВ, увеличивается ширина щели подвижности материала. Пики в этой области энергии наблюдались и ранее при исследовании полученных ВЧ распылением пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ [3]. Регистрация области 1.5–1.7 эВ пики $N(E)$ является, по-видимому, первым непосредственным подтверждением существования А-центров, введенных Моригаки [8] для объяснения данных ОДМП в $a\text{-Si:H}$. Пики плотности состояний наблюдались в указанной области спектров $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$ и раньше [6, 3], однако близость энергии пики к области фундаментального поглощения материала вызывала сомнения в соблюдении в этой области спектра основного условия применимости МПФ — условия объемного возбуждения образцов — и, следовательно, в достоверности полученных с использованием МПФ результатов. В настоящей работе пики $N(E)$, предположительно соответствую-

ющие A-центрам, с помощью МПФ наблюдалась в пленках, оптическая ширина запрещенной зоны которых изменялась в пределах 1.48–2.13 эВ, что исключает возможность связывать их появление с особенностями применяемой методики.

Отметим сравнительно небольшие различия в спектрах плотности состояний образцов $a\text{-SiC:H(O)}$, полученных при близких значениях температуры подложки (рис. 1,б). Это свидетельствует об устойчивости рассчитываемых значений плотности состояний к малым изменениям параметров пленок и экспериментальным погрешностям МПФ, что увеличивает надежность приведенных выше результатов. Возможно, что появление пиков $N(E)$ в области 1.8–2.2 эВ обусловлено появлением в структуре пленок центров, подобных A-центрам в $a\text{-Si:H}$, но связанных уже с присутствием углерода в исследованных пленках. Указанные особенности спектров $N(E)$ сохраняются и в пленках $a\text{-SiC:H(O)}$. Сопоставление приведенных данных с результатами исследований пленок, полученных разложением газовых смесей [9,10], показывает что оборванные связи кремния остаются одним из основных видов собственных дефектов в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$. Энергетическое положение этих дефектов в пленках, исследованных [3] и в настоящей работе, не зависит от величины параметра x , а их концентрация меняется при варьировании этого параметра.

В материале, полученном разложением газовой смеси, наоборот, концентрация дефектов почти не изменяется при увеличении x , в то время как их энергетическое положение смещается к валентной зоне с увеличением концентрации углерода [10]. В пленках, полученных этим способом, пики плотности состояний в областях $E_c - E = 1.8 - 2.2$ и $1.5 - 1.7$ эВ не наблюдались. Причиной указанных различий спектров плотности состояний пленок, приготовленных различными методами, могут быть не только реально существующие особенности их характеристик, но и существенно различающиеся методики экспериментального исследования плотности состояний (фотоакустическая спектроскопия в работе [10] и МПФ в настоящей работе). Кроме того, необходимо принимать во внимание более высокую чувствительность к деталям спектров использованного в настоящей работе алгоритма расчета $N(E)$ по сравнению с широко используемым моделированием спектров плотности состояний [5,10].

Исходными данными для расчета спектров плотности состояний по методике [7] являлись ВАХ планарных структур с никелевыми электродами. Экспериментальные точки (I_i, V_i) ВАХ получены при температуре образцов 300 К. В пошаговом варианте ден-Боера усредненная плотность состояний между положениями $E_{f,i}$ и $E_{f,i+1}$ уровня Ферми определяется соотношением

$$N(E) = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\Delta V}{ed^2\Delta E_f}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость материала, ε_0 — диэлектрическая постоянная, $\Delta V = V_i - V_{i+1}$, e — заряд электрона, d — толщина пленки,

$$\Delta E_f = E_{f,i} - E_{f,i+1} = kT \ln(I_{i+1}V_i/I_iV_{i+1}).$$

Вычислительный эксперимент показал, что разброс расчетных значений $N(E)$ существенно уменьшается при дополнительном сглаживании исходных данных с помощью алгоритма, использующего принцип медиальной фильтрации.

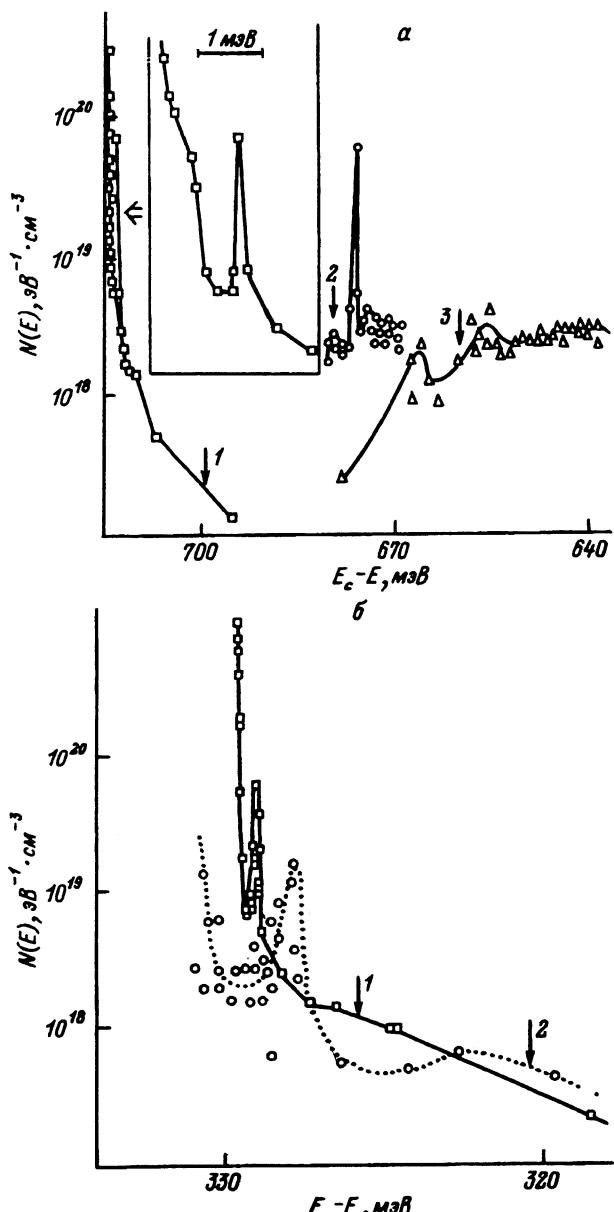


Рис. 2. Полученные с использованием соотношения (1) спектры плотности состояний в окрестности уровня Ферми для пленок серий а и б.

При измерениях ВАХ использовалась планарная конфигурация электродов. Вертикальными стрелками указано положение уровня Ферми. а: 1 — $s = 0.1$, 2 — 0.2, 3 — 0.3; б: 1 — $T_p = 400$, 2 — 300 К. Левая кривая на рис. 2, а представлена в двух вариантах: полностью в масштабе, обозначенном на осах, и частично — с растяжкой горизонтального масштаба в 10 раз.

Данные, полученные нами по методике ТОПЗ для образцов серии а, представлены на рис. 2, а и 3, а, а для образцов серии б — на рис. 2, б и 3, б. Положение уровня Ферми по отношению к дну зоны проводимости

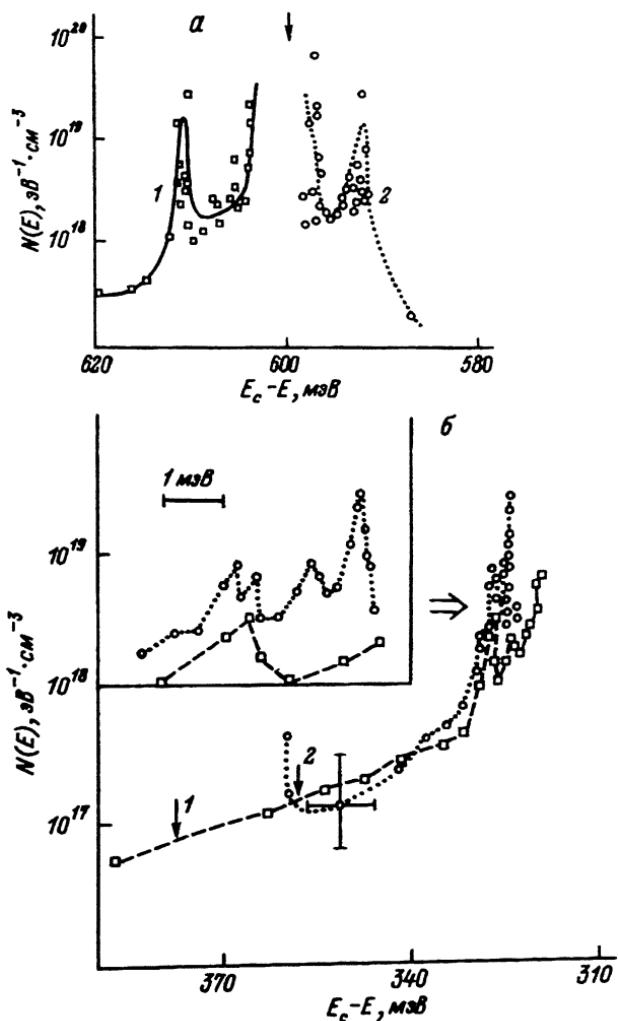


Рис. 3. Полученные с использованием соотношения (1) спектры плотности состояний в окрестности уровня Ферми для пленок серий а и б.

При измерениях ВАХ использовалась планарная конфигурация электродов. Вертикальными стрелками указано положение уровня Ферми. а: 1 — $s = 1.0$, 2 — 0.9 ; б: 1 — $T_p = 250$, 2 — 350 К. Показаны доверительные интервалы значений плотности состояний. На вставке к рис. 3, б показаны растянутые по горизонтальной оси в 10 раз особенности кривых $N(E)$.

определялось по величине энергии активации температурных зависимостей темновой проводимости. Однако по описанным ниже причинам для образцов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x:\text{H(O)}$, полученных при $s \geq 0.4$, определить величину интервала $E_c - E_f$ указанным способом оказалось затруднительным. Для таких образцов величина $E_c - E_f$ принята равной 600 мэВ.

Характерной чертой всех зависимостей $N(E)$ на рис. 2,3 является наличие весьма узких (порядка 1 мэВ) пиков плотности состояний, амплитуда которых может достигать нескольких порядков величины. Указанная особенность спектров плотности состояний проявляется и на всех других исследованных образцах, за исключением пленки из серии а, по-

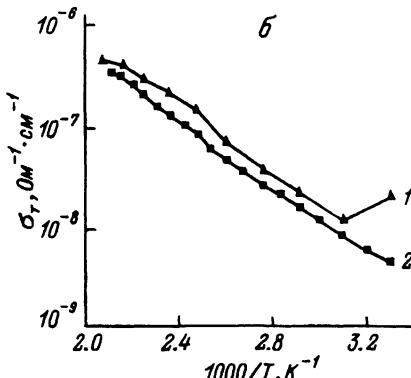
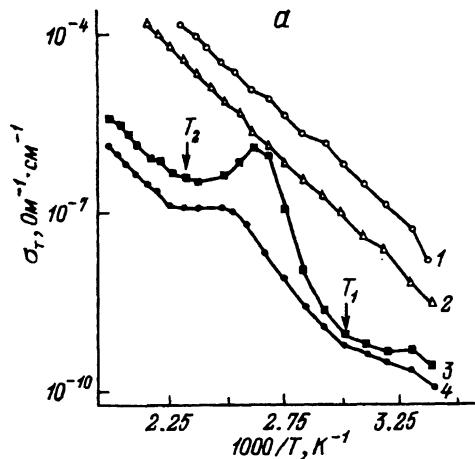


Рис. 4. Результаты измерений температурной зависимости темновой проводимости для образцов серий а и б в координатах Аррениуса.

а: 1 — $s = 0.1$, 2 — 0.2 , 3 — 0.3 , 4 — 0.4 ; б: 1 — $T_n = 150$, 2 — 200 К. На рис. 4, а показан способ определения значений T_1 и T_2 , используемых при оценке ширины пиков плотности состояний.

лученной при $s = 0$. Насколько мне известно, такие особенности спектров плотности состояний ранее не наблюдались при исследованиях $a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$ и $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$.

Требует специального обсуждения проблема корректности экспериментальных результатов рис. 2,3. В самом деле, для измерений ВАХ образцов использовались структуры с планарным расположением электродов без подлегирования прионтактных областей, а не сэндвич-структуры, как это принято в «классическом» варианте методики ТОПЗ [7]. Далее при разработке алгоритмов расчетов $N(E)$ из данных ТОПЗ накладывались вполне определенные ограничения на возможный характер рассчитываемого спектра плотности состояний [7, 11] и, в частности, на допустимую величину производной от $N(E)$ по энергии. На участках спектров плотности состояний, содержащих узкие пики $N(E)$, эти ограничения существенно нарушаются. Наконец, не упрощает ситуацию и общая для многих методов определения плотности состояний [6] проблема неустойчивости значений $N(E)$ к малым (в пределах погрешности эксперимента) ошибкам в определении исходных данных. Каждая из перечисленных причин возможных ошибок в полученных спектрах $N(E)$ вполне достаточна, чтобы поставить под сомнение достоверность вывода о существовании узких пиков плотности состояний. Это делает весьма актуальной проблему независимого подтверждения приведенных выше результатов.

Такое подтверждение было получено из измерений температурных зависимостей темновой проводимости образцов (рис. 4,5). Из этих рисунков видно, что температурные зависимости σ_t некоторых из исследованных образцов имеют немонотонный характер, а проводимость образцов при нагреве может как падать, так и возрастать на несколько порядков величины. Немонотонное поведение зависимостей затрудняло оценку величины энергии активации (и положения уровня Ферми по отношению к зоне проводимости) в пленках серии а, приготовленных при $s \geq 0.3$,

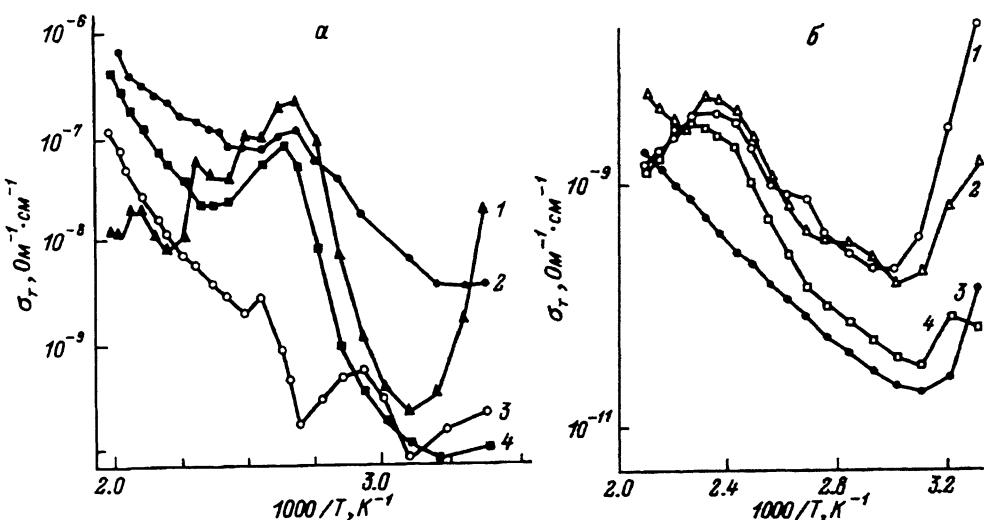


Рис. 5. Результаты измерений температурной зависимости темновой проводимости для образцов серий а и б в координатах Аррениуса.

а: 1 — $s = 0.9$, 2 — 1.0, 3 — 0.7, 4 — 0.5; б: 1 — $T_p = 350$, 2 — 400, 3 — 250, 4 — 300.

и в некоторых из исследованных образцов указанной серии определить величины этих параметров не удалось.

Попытаемся выяснить причину необычного поведения температурной зависимости темновой проводимости. Известно, что для $a\text{-Si:H}$ характер σ_t определяется положением E_f по отношению к дну зоны проводимости и зависимостью $N(E)$ в окрестности начального (в нашем случае — при комнатной температуре) положения уровня Ферми [12], задающей величину и направление статистического сдвига E_f при нагреве. Если для исследованного в настоящей работе материала также принять эти естественные положения в качестве исходных, то придется допустить довольно необычный характер спектров плотности состояний в окрестности E_f . Действительно, резкое увеличение и последующий спад темновой проводимости при изменении температуры образцов можно объяснить движением уровня Ферми под влиянием статистического сдвига через максимум спектра $N(E)$. Однако обычно движение E_f происходит в сторону уменьшения плотности состояний [13]. Это противоречие удается объяснить, допустив, что 1) максимум $N(E)$ имеет ширину, соизмеримую с kT ; 2) максимум находится «на удалении» в несколько kT от другого максимума плотности состояний, причем последний должен по крайней мере в несколько раз превосходить первый максимум как по ширине, так и по амплитуде.

При соблюдении указанных условий перемещение E_f от «подножия» к «вершине» более узкого пика плотности состояний оказывается энергетически оправданным. Таким образом, существование узких пиков плотности состояний в пленках $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H(O)}$ и $a\text{-SiC:H(O)}$ вытекает не только из исследований $N(E)$ по методике ТОПЗ (рис. 2,3), но и из анализа температурной зависимости темновой проводимости. С другой стороны, отсутствие особенностей на некоторых температурных зависимостях проводимости еще не означает отсутствия пиков $N(E)$ в соответствую-

ших образцах, поскольку пики плотности состояний могут находиться на значительном «удалении» от исходного положения уровня Ферми (как, например, на рис. 2,*a*) и практически не оказывать влияния на характер изменения проводимости при нагреве.

Попробуем оценить ширину пиков $N(E)$ по данным на рис. 4,5. В первом приближении ее можно принять равной величине $k(T_2 - T_1)$, где T_1 — температура образца, при которой уровень Ферми начинает движение от «подножия» пика к его «вершине», а T_2 — температура, при которой уровень Ферми оказывается у «подножия» пика после прохождения через его максимум. Начало (завершение) прохождения E_f через пик $N(E)$ оценивается по резкому отклонению (возвращению) температурной зависимости темновой проводимости от линейного закона (к линейному закону) в координатах Аррениуса. Судя по графикам (рис. 4,5), разность $T_2 - T_1$ меняется для исследованных образцов в пределах 40–120° С, что соответствует ширине пиков $N(E)$ 3.4–10.2 мэВ. Этот результат вполне удовлетворительно согласуется с данными, полученными с использованием методики ТОПЗ (особенно если учесть что проводимость является интегральной функцией $N(E)$), и подтверждает присутствие на спектрах плотности состояний весьма узких (порядка 1 мэВ) пиков $N(E)$. Поскольку указанные особенности спектров плотности состояний обнаружены при исследовании ВАХ образцов при постоянной (комнатной) температуре, а также при анализе данных по температурной зависимости проводимости образцов, то можно говорить о независимом подтверждении этих результатов двумя различными методами.

Исследованиями плотности состояний по методике ТОПЗ в контрольных сэндвич-структуратах установлено, что общий характер изменения спектров не изменяется при переходе от планарных к сэндвич-структуратах. Однако присутствие узких пиков плотности состояний подтверждается не на всех исследованных в работе образцах. Это позволяет предположить, что указанные пики обусловлены поверхностными эффектами. Поскольку особенности плотности состояний в планарных структурах оказались устойчивыми к нагреву на воздухе до температуры 250° С, то представляется, что наибольший вклад дает не внешняя поверхность пленки, а поверхность раздела пленка–подложка. Непосредственной причиной появления узких пиков $N(E)$, по-видимому, являются механические напряжения, возникающие на этой поверхности раздела при осаждении неоднородных по составу углеродсодержащих пленок и последующем их хранении. Довольно неопределенное энергетическое положение узких пиков $N(E)$ (от 0.32 до 0.70 эВ ниже E_c) и решающее влияние поверхности делают маловероятным широкое практическое использование связанного с появлением указанных пиков плотности состояний эффекта обратимого уменьшения проводимости при освещении исследованных в настоящей работе пленок [14].

Список литературы

- [1] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, М.: Мир, 1982. 368 с.
- [2] Филиков В.А., Попов А.И., Лигачев В.А. и др. // Тез. докл. Всесоюзн. конф. «Электрофотография-88». М., 1988. Ч. II. С. 111–114.
- [3] Филиков В.А., Сулеман Х., Лигачев В.А. и др. // Сб. науч. трудов № 640. М., МЭИ, 1991. С. 46–54.

- [4] Раков А.В. Спектрофотометрия тонкопленочных полупроводниковых структур. М.: Сов. радио, 1975. 176 с.
- [5] Vanesek M., Abraham A., Stika O. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. V. 83. P. 617–623.
- [6] Лигачев В.А., Филиков В.А. // ФТП. 1991. Т. 25. № 1. С. 133–137.
- [7] den Boer W. // J. de Physique. Coll. 4. 1981. V. 42. Suppl. 10. P. C4.451–C4.454.
- [8] Morigaki K., Sano Y., Hirabayashi I. et al. // Sol. St. Comm. 1982. V. 43. N 10. P. 751–758.
- [9] Konenkamp R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 5. P. 2938–2941.
- [10] Балагуров Л.А., Карпова Н.Ю., Омельянновский Э.М. и др. // Тез. докл. IX Международн. конф. «Некристаллические полупроводники-89». Ужгород, 1989. Ч. III. С. 7–9.
- [11] Weisfield R.L. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. N 11. P. 6401–6416.
- [12] Голикова О.А., Домашевская Э.П., Казанин М.М. и др. // ФТП. 1989. Т. 23. № 3. С. 450–455.
- [13] Лей Л. // Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Ч. II /Под ред. Дж. Джоунопулоса и Дж. Люковски. М.: Мир, 1988. 448 с.
- [14] Филиков В.А., Гордеев В.Н., Лигачев В.А. // Тез. докл. Всесоюzn. семинара «Аморфные гидрированные полупроводники и их применение». Л., 1991. С. 71.

Московский энергетический институт

Поступило в Редакцию
19 мая 1992 г.