

©1994 г.

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДА НА СВОЙСТВА СТРУКТУРНОЙ СЕТКИ В СПЛАВАХ $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H

*А.М. Данишевский, И.Н. Трапезникова, Е.И. Теруков, М.Б. Полов*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 апреля 1994 г. Принята к печати 11 апреля 1994 г.)

Колебательные свойства неупорядоченной структурной сетки образцов  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H с различным содержанием углерода, полученных осаждением в высокочастотном тлеющем разряде из смеси SiH<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + Ar + O<sub>2</sub>, исследованы методами рамановской спектроскопии и спектроскопии инфракрасного поглощения. Характеризация пленок осуществлялась с помощью рамановской спектроскопии и спектроскопии краевого поглощения. Полученные спектральные особенности и их модификация с изменением состава идентифицированы с различными типами колебаний связей атомов, входящих в структурную сетку аморфного материала.

### 1. Введение

Аморфный сплав  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H представляет интерес с точки зрения целого ряда применений и поэтому интенсивно изучается. Его получают несколькими методами, такими как реактивное распыление, плазмохимическое осаждение в высокочастотном тлеющем разряде (ПХОВТР) и ряд других. В случае ПХОВТР к силану (SiH<sub>4</sub>) добавляется один из углеродсодержащих газов, как, например, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и др. В каждом из этих вариантов свойства полученных пленок несколько различаются, так как углерод может входить в неупорядоченную структурную сетку, не просто связываясь, скажем, с атомами кремния, а в виде определенных углерод-водородных групп типа Si-CH, Si-CH<sub>2</sub>, Si-CH<sub>3</sub>. Поэтому в каждом случае необходимым является контроль содержания углерода и водорода, исследование структуры неупорядоченной сетки, а также электронных свойств полученных образцов.

Исследование структуры неупорядоченной сетки и колебательных свойств в сплавах  $\alpha$ -Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H методом рамановского рассеяния проводилось в относительно небольшом количестве работ, причем в ранних работах использовались недостаточно совершенные образцы, полученные методом распыления. По-видимому, впервые рамановские спектры  $\alpha$ -SiC:H на пленках, полученных методом ПХОВТР, были приведены в [1]. В этой работе использовались образцы, полученные из газовой

смеси  $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ . Следует сказать, что содержание углерода в структурной сетке аморфного сплава оказывается в этом случае существенно меньшим, чем процентное содержание метана в разрядной камере. В случае смеси, например, с ацетиленом ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), которая использовалась в данной работе, содержание углерода в пленке приблизительно соответствует процентному содержанию в смеси углеродсодержащего газа. Существенным является и содержание водорода в пленке, которое при осаждении из смеси с ацетиленом оказывается иным по сравнению с метановыми смесями одинаковых пропорций.

В работе [2] было показано, что в случае двойных сплавов  $a\text{-Si:H}$  концентрация водорода существенно влияет на распределение углов связи в структурной сетке аморфного кремния, и это, в частности, определяет уширение  $TO$ -полосы в рамановском спектре  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . Концентрация водорода и тип кремний-водородных связей в значительной степени влияет также и на интенсивность  $TA$ -полосы [2], т.е. на упорядоченность кремниевых тетраэдров.

## 2. Экспериментальные результаты

В данной работе проводились исследования спектров оптического поглощения и рамановского рассеяния пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , осажденных в высокочастотном тлеющем разряде из смесей  $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ar}$  на кремниевые и кварцевые подложки. Концентрация углерода и водорода в пленках определялась с помощью оже-спектроскопии и контролировалась по инфракрасным (ИК) спектрам оптического поглощения. Поскольку данные пленки выращивались для определенных приложений, необходимо было в максимальной степени понизить их электропроводность при комнатной температуре. Это достигалось добавлением в газовую смесь небольшой концентрации кислорода.

В таблице приведены концентрации водорода [H] в образцах с различным содержанием углерода [C]. Там же показаны значения энергии межзонного зазора  $E_0$ , полученные из спектров краевого поглощения с использованием аппроксимации  $(\alpha\hbar\omega)^{0.5} = B(\hbar\omega - E_0)$  (рис. 1) ( $\alpha$  — коэффициент поглощения). На вставке к рис. 1 показана зависимость  $E_0(x)$ .

На рис. 2 приведены рамановские спектры образцов, полученные в геометрии обратного рассеяния. Возбуждение осуществлялось излучением с энергией кванта 2.54 эВ и мощностью 100 мВт, шаг сканирования —  $4\text{ см}^{-1}$ . В спектрах образцов с небольшим содержанием углерода (до 20 ат%) присутствуют обычно наблюдаемые в  $a\text{-Si:H}$  спектральные полосы первого порядка, обозначаемые по аналогии с кристаллическим кремнием как  $TA$ ,  $LA$ ,  $LO$  и  $TO$ . Далее в спектрах

[C], ат%	[H], ат%	$E_0$ , эВ
0	9.4	1.9
5	9.5	1.97
10	9.5	2.14
20	27.8	1.97
50	52.2	2.25
60	51.4	2.4

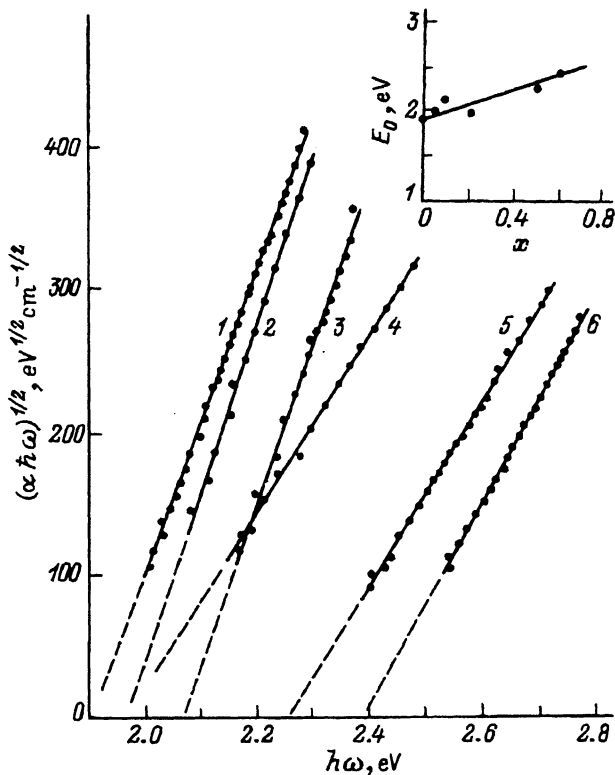


Рис. 1. Край поглощения исследованных пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , осажденных на подложки из плавленного кварца.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.2, 5 — 0.5, 6 — 0.6.  $T = 300\text{ K}$ . На вставке — зависимость оптической ширины запрещенной зоны, определенной по краю поглощения, от состава.

имеются полосы второго порядка  $2LA$  и  $2TO$  и, наконец, в окрестности  $2020\text{--}2070\text{ см}^{-1}$  (для образцов разного состава) наблюдаются полосы кремний-водородных колебаний.

Для образцов с большим содержанием углерода ( $> 50\text{ ат}\%$ ), помимо спектральных особенностей, указанных выше и значительно модифицированных, появляется полоса с максимумом при  $1450\text{ см}^{-1}$ , связанная с колебаниями углеродных атомов ( $\text{C-C}$ ).

С увеличением  $x$  возрастает энергия межзонного зазора  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  и уменьшается коэффициент поглощения для энергии кванта возбуждающего лазерного излучения. Поэтому увеличивается рассеивающий объем и, по-видимому, именно этим фактором можно в первую очередь объяснить существенное нарастание интенсивности всех линий в спектрах рамановского рассеяния (а также и фона) с увеличением  $x$ . В связи с этим же при больших  $x$  в спектрах рамановского рассеяния наблюдается узкая линия  $520\text{ см}^{-1}$ , обусловленная кристаллической кремниевой подложкой. В образцах с большим содержанием углерода, помимо общего увеличения фона рассеяния, при рамановских сдвигах более  $1400\text{ см}^{-1}$  наблюдается существенный подъем в спектре, который, возможно, связан с проявлением широкой полосы фотолюминесценции.

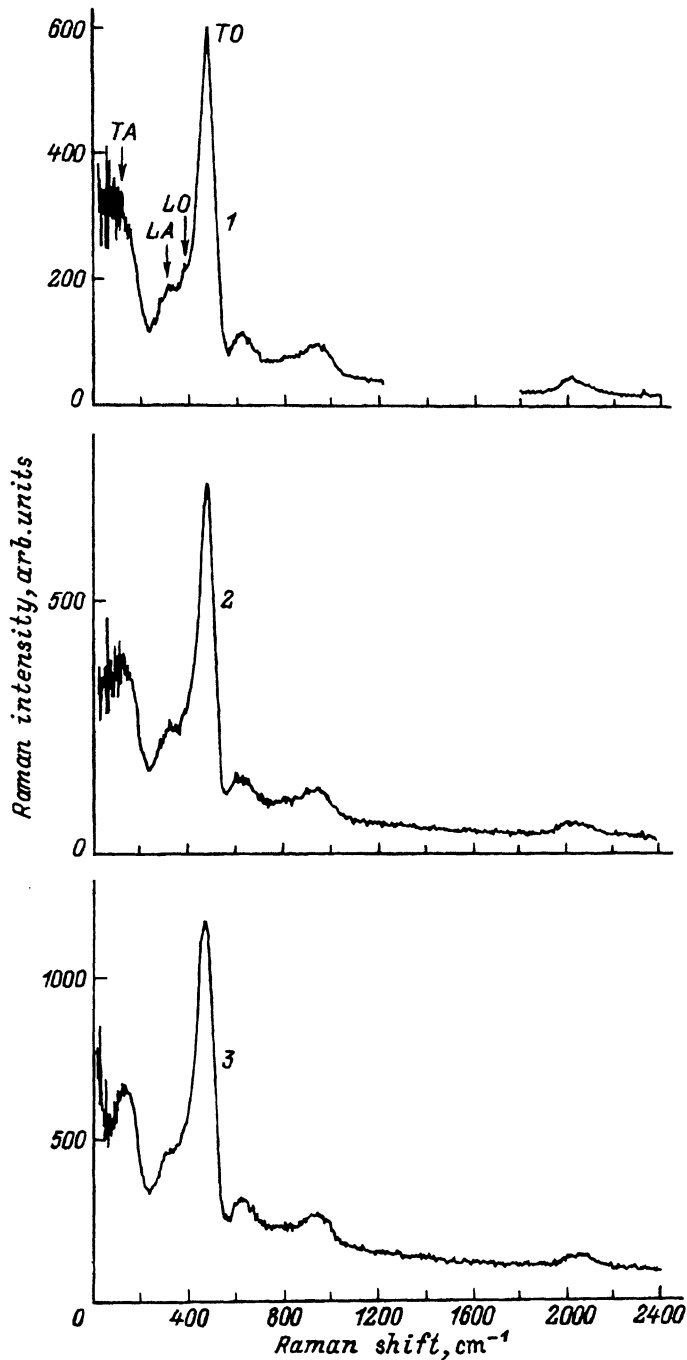


Рис. 2. Спектры рамановского рассеяния образцов  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . Обозначения те же, что на рис. 1.

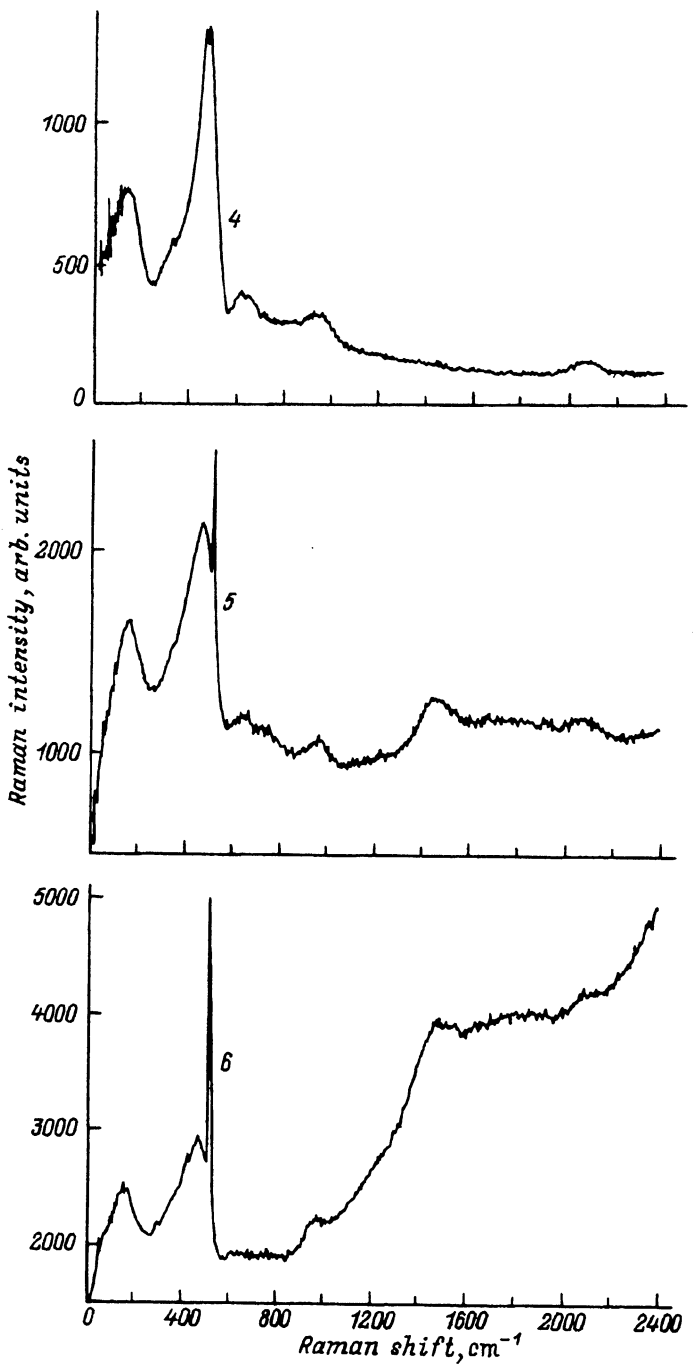


Рис. 2. Продолжение.

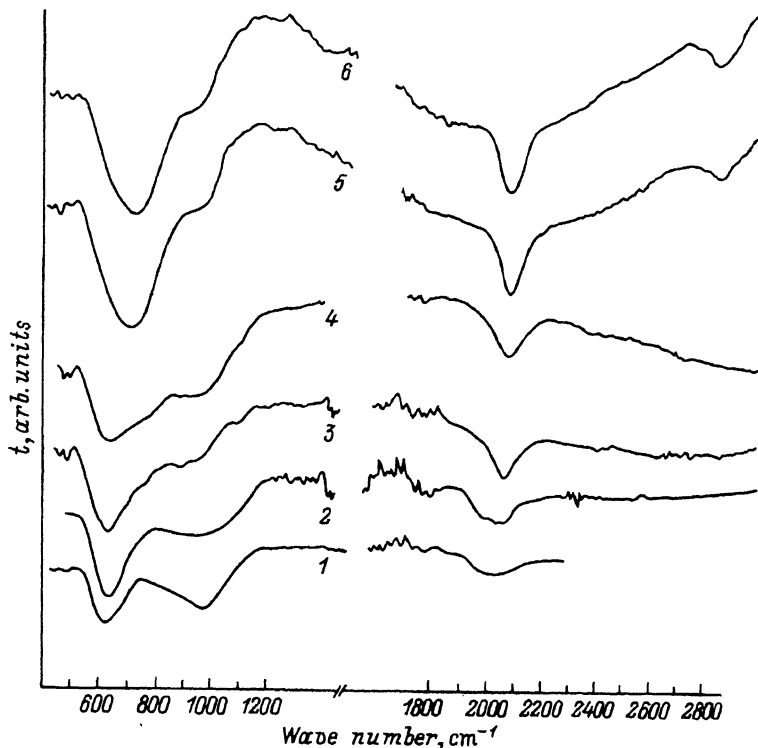


Рис. 3. Спектры оптического пропускания  $t$  пленок  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , осажденных на кремниевые подложки.  $x$ : 1 — 0, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.2, 5 — 0.5, 6 — 0.6.

На рис. 3 для сопоставления со спектрами рамановского рассеяния приведены спектры ИК поглощения тех же пленок  $a\text{-SiC:H}$  с различным содержанием углерода. Рамановские и ИК моды не могут сосуществовать в системах, имеющих локальную инверсионную симметрию. Однако для многих типов связей в  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  такой симметрии не имеется. Поэтому некоторые типы колебаний могут давать вклад и в рамановское рассеяние и в ИК спектры.

Помимо полос поглощения, обычно наблюдаемых в  $a\text{-Si:H}$ , в спектре образца с нулевым содержанием углерода имеется широкая асимметричная полоса с максимумом при  $980\text{ см}^{-1}$ . Указанный максимум соответствует валентным колебаниям связей  $\text{Si-O-Si}$ , модифицированных наличием в структурной сетке значительных концентраций водорода [3].

### 3. Обсуждение результатов

Рассмотрим изменения в рамановских спектрах  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ , возникающие при увеличении содержания углерода. На рис. 4 показаны спектры в диапазоне  $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$  для трех образцов, соответствующих различным значениям  $x$ . Наиболее заметное изменение в спектре с увеличением  $x$  — это существенное уширение  $TO$ -полосы. Кроме того, с увеличением  $x$  возрастает и интенсивность  $LO$ -полосы, которая, сливаясь с низкочастотным краем  $TO$ -полосы, приводит к неоднородности ее

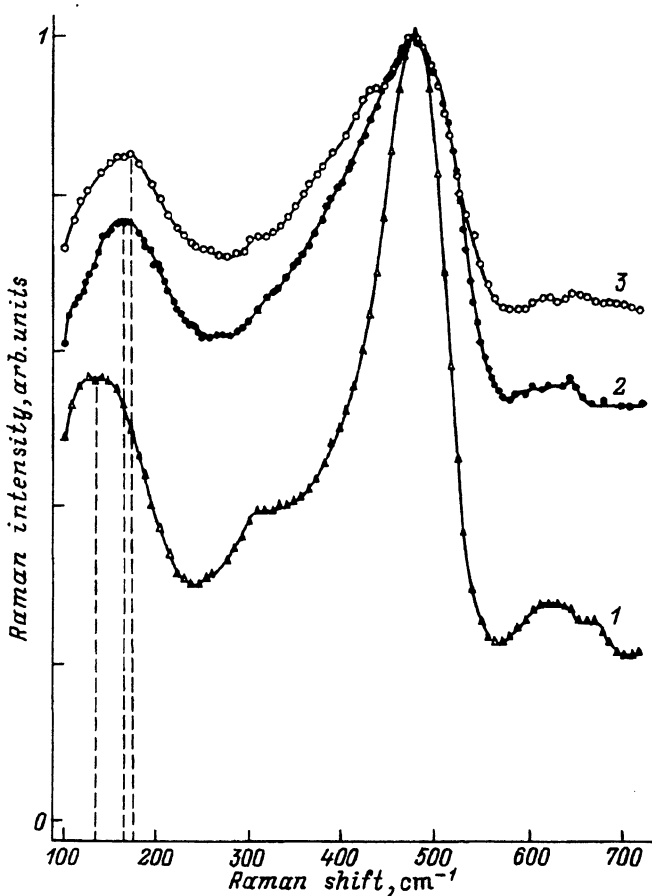


Рис. 4. Фрагмент рамановского спектра в диапазоне  $100\text{--}720\text{ см}^{-1}$  для образцов  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ . 1 — 0.1, 2 — 0.5, 3 — 0.6.

уширения. При больших  $x$   $LA$ -мода также сливается с низкоэнергетичным краем  $TO$ -полосы. Анализ различных теоретических построений [3] и экспериментальных данных [4,5] для  $a\text{-Si:H}$  позволил установить, что ширина  $TO$ -полосы в основном определяется шириной распределения углов связи атомов кремния в неупорядоченной структурной сетке. Основной причиной увеличения  $\Delta\omega_{TO}$  в  $a\text{-Si:H}$ , по мнению авторов [4,5], являются локальные напряжения. Внедрение в аморфную сетку атомов углерода увеличивает локальные напряжения вокруг атомов кремния [6] вследствие того, что их ковалентный радиус намного меньше, чем у атомов кремния. Из рис. 4 также видно, что с увеличением  $x$  несколько возрастает стоксов сдвиг  $TA$ -полосы.  $TA$ -мода, как установлено в [7], вообще говоря, обусловлена четырехкратной координацией атомов кремния, но частично на нее влияют периодические взаимодействия среднего и дальнего порядка. В частности, авторы [8], исследовавшие нейтронное рассеяние в  $a\text{-Si:H}$  для описания  $TA$ -моды предложили модель изгибных колебаний связи. Предполагается, что она ответственна за колебания структурных фрагментов, состоящих из

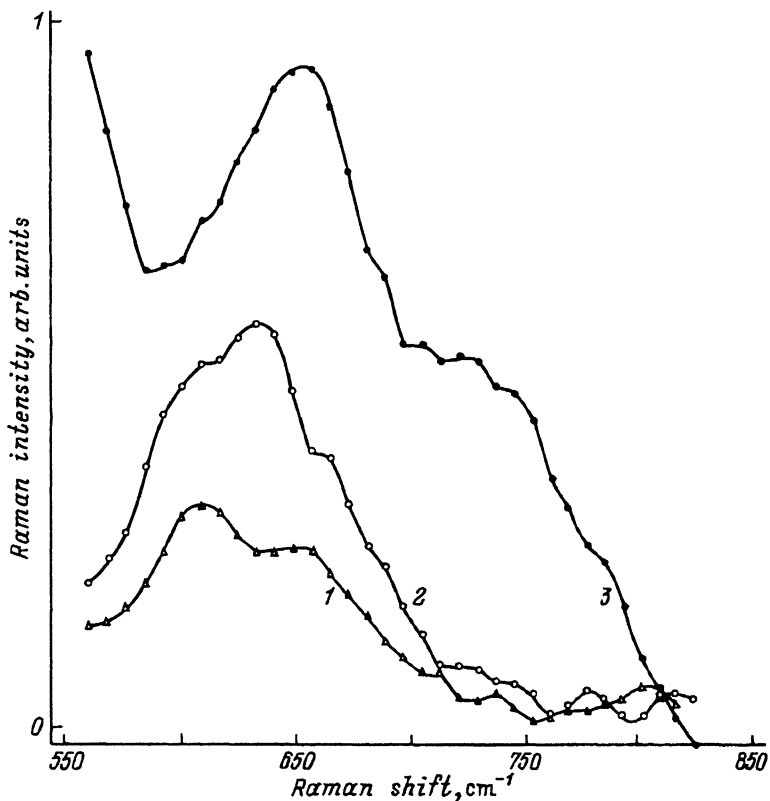


Рис. 5. Фрагмент рамановского спектра с вычитанием фона в диапазоне  $550\text{--}850\text{ см}^{-1}$  для образцов  $\alpha\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .  $x$ : 1 — 0.05, 2 — 0.1, 3 — 0.5.

восьми атомов Si, масштаба  $4\text{--}5\text{ \AA}$ . Внедрение в указанные структурные фрагменты более легких атомов углерода, естественно, должно приводить к увеличению частоты их колебаний, что и наблюдается в приведенных результатах экспериментов. Таким образом, этот факт, на наш взгляд, подтверждает предположения авторов [8].

В спектроскопии ИК поглощения в  $\alpha\text{-Si:H}$  обычно анализируются различные полосы колебаний Si-H. Они должны проявляться и в рамановских спектрах. Из рис. 5, где показан участок рамановских спектров  $550\text{--}800\text{ см}^{-1}$  для образцов с различным содержанием углерода, видно, что помимо обычно отмечаемой всеми авторами  $2LA$ -полосы ( $610\text{ см}^{-1}$ ) аморфного кремния уже при  $x = 0.05$  имеется плечо, а при  $x = 0.1$  возникает пик на частоте  $635\text{ см}^{-1}$ , что может соответствовать различным типам колебаний Si-H<sub>*n*</sub> ( $n = 1\text{--}3$ ). По-видимому, основной здесь является изгибная мода колебаний связи Si-H. Помимо этого имеется особенность в окрестности  $660\text{ см}^{-1}$ , которую предположительно можно связать с изгибными колебаниями связей Si-O-Si. В наших спектрах ИК поглощения данная полоса не разрешается.

При достаточно высоком содержании углерода ( $x > 0.2$ ) в ИК спектрах отчетливо проявляется полоса колебаний Si-C в окрестности  $670\text{--}680\text{ см}^{-1}$ . В рамановских спектрах эта полоса обычно не наблю-



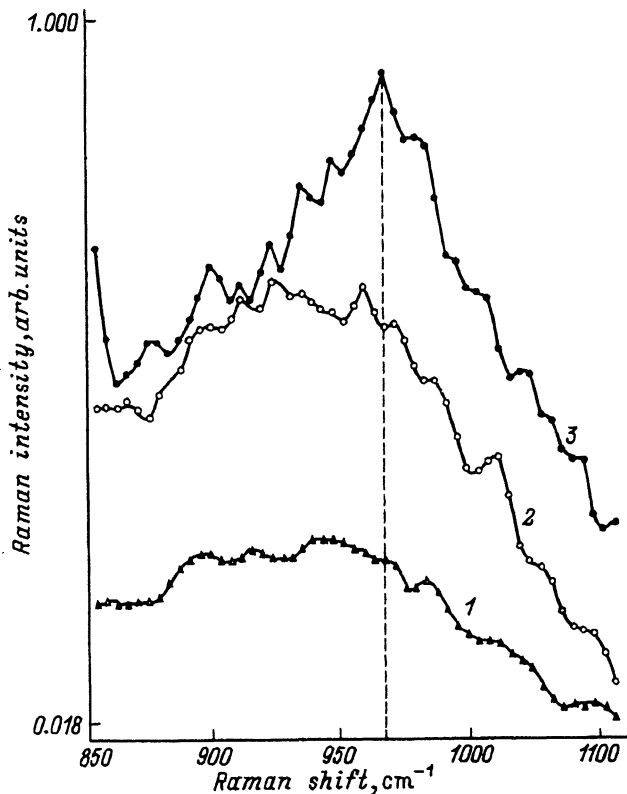


Рис. 6. Фрагмент рамановского спектра с вычитанием фона в диапазоне 860–1060  $\text{см}^{-1}$  для образцов  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ .  $x$ : 1 — 0.05, 2 — 0.2, 3 — 0.5.

дается. В представленных на рис. 5 спектрах в окрестности  $670 \text{ см}^{-1}$  имеется лишь слабая особенность, однако со стороны больших энергий наблюдается заметное плечо ( $x = 0.5$ ), соответствующее широкой полосе с максимумом около  $735 \text{ см}^{-1}$ . По-видимому, она связана с колебаниями кремний-углеводородных групп [9].

В окрестности  $900\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$  в рамановских спектрах (рис. 6) имеется широкая полоса, известная для  $a\text{-Si:H}$  как  $2\text{TO}$ -мода. Однако для наших образцов  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  с большим содержанием углерода в области указанной полосы вблизи  $980 \text{ см}^{-1}$  вырастает резкий пик, известный в ИК спектроскопии как обусловленный валентными колебаниями связи  $\text{Si-O-Si}$ , модифицированными наличием связи одного из кремниевых атомов с атомом водорода. Интересно, что резкое нарастание кремний-кислородной полосы имеет место именно в образцах с большим содержанием углерода. Как следует из таблицы, в этих образцах увеличено содержание водорода, но, по-видимому, при больших значениях  $x$  в объеме пленки имеется и большее количество кислорода.

Довольно широкая полоса с максимумом  $1450 \text{ см}^{-1}$ , появляющаяся при достаточно большом содержании углерода, наблюдалась в ряде работ по рамановскому рассеянию в образцах  $a\text{-SiC}$ . Впервые она была зарегистрирована при изучении пленок, полученных методом распыле-

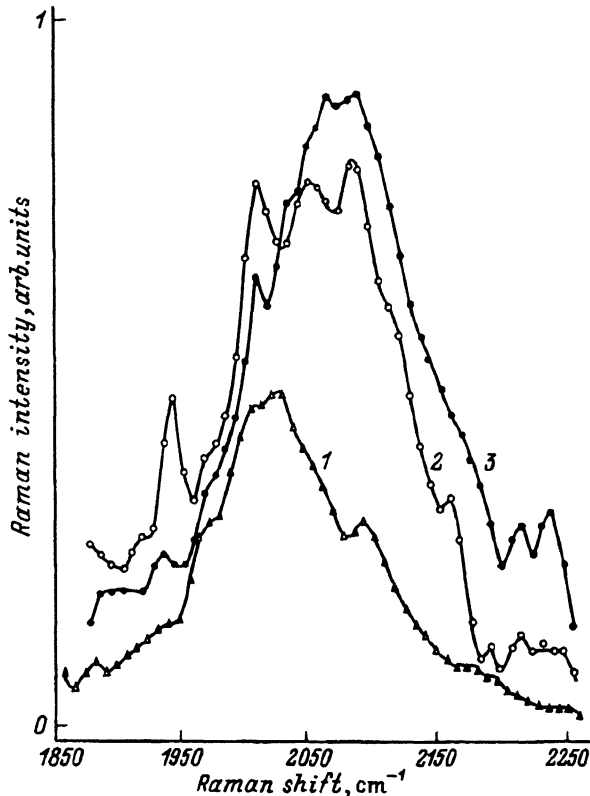


Рис. 7. Фрагмент рамановского спектра с вычитанием фона в диапазоне 1860–2260 см<sup>-1</sup> для образцов a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H. x: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2.

ния, [10]. Авторы [10] пришли к заключению, что данная полоса связана с наложением колебательных мод трех- и четырехкоординированного углерода в неупорядоченной структурной сетке a-SiC. В приведенных здесь спектрах для образца с  $x = 0.5$  указанная полоса достаточно однородна, но для  $x = 0.6$  она слегка расщепляется на две с максимумами 1470 и 1535 см<sup>-1</sup>. В работе [11] в рамановском спектре a-C наблюдалась полоса 1450 см<sup>-1</sup>, которая при отжиге до 900°C расщеплялась на две с максимумами 1355 и 1575 см<sup>-1</sup>. Авторы связывали указанный факт с наличием кристаллических кластеров, возникших в процессе отжига. Возможно, в нашем случае указанное расщепление также связано с начальной стадией формирования зародышей микрокристаллитов.

При внедрении в неупорядоченную структурную сетку a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H атомов углерода изменяется и характер полосы рамановского спектра в окрестности 2010 см<sup>-1</sup>, связанной с валентной модой Si-H. Максимум ее сдвигается в сторону больших энергий, достигая приблизительно 2090 см<sup>-1</sup> (рис. 7). Такое смещение с увеличением  $x$  изучалось в работе [9] в ИК спектрах оптического поглощения. Авторы предлагают модель, согласно которой смещение линий вызывается изменением эффективного заряда в окрестности атома кремния за счет присоединения к нему одного, двух или трех атомов углерода (или углерод-водородных

групп) по мере увеличения  $x$ . Учитывается также изменение поляризуемости локального окружения. Другой возможный механизм, приводящий к смещению полосы, обусловлен увеличением вклада связей  $\text{SiH}_2$  или  $(\text{SiH}_2)_n$ . Это тем более реально, что с увеличением  $x$  возрастает и содержание водорода в пленке.

В последних работах по ИК поглощению  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  [12-14] имела место дискуссия о том, что играет большую роль в сдвиге кремний-водородных валентных мод с увеличением  $x$ . При этом обсуждалась упомянутое выше индуктивное влияние углерода, образование связей  $\text{SiH}_2$ , а также вопрос об увеличении с возрастанием  $x$  концентрации объемных микропор, на стенках которых возникают кремний-водородные, преимущественно моногидридные, связи. Авторы [12,14] приходят к выводу, что имеет место не сдвиг полосы  $2006\text{ см}^{-1}$  в их спектрах, а постепенное нарастание с увеличением  $x$  полосы  $2085\text{ см}^{-1}$ , связанной с колебаниями Si-H атомов, расположенных на поверхностях полых объемов в пленке. Этот результат подтверждается исследованиями ИК поглощения имплантированного водородом кристаллического кремния с искусственно созданными порами [15]. Авторы [15] также приходят к выводу о том, что полоса  $2085\text{ см}^{-1}$  связана с водородом, локализованным именно на поверхности пор, в случае, когда один атом водорода присоединен к трем атомам кремния. Такой вывод относительно полученных в [15] результатов авторы обосновывают отсутствием моды «ножницеобразных» колебаний связей Si-H<sub>2</sub> в окрестности  $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные аргументы в пользу низкого содержания фракции Si-H<sub>2</sub> были приведены и в работе [12].

Для пленок, полученных в рамках данной работы, такой вывод был бы не столь однозначен, так как в спектрах ИК поглощения в окрестности  $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$  имеются некие особенности и, кроме того, даже в образце с  $x = 0$  структура полосы в окрестности  $2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$  является сложной и ее можно разложить на полосы  $2006$  и  $2085\text{ см}^{-1}$ . С увеличением  $x$  полоса  $2085\text{--}2090\text{ см}^{-1}$  нарастает, и уже при  $x = 0.2$  она превалирует в данном спектральном интервале. Поэтому мы склонны полагать, что в нашем случае смещение указанной полосы, возможно, частично и вызвано увеличением количества пор, но также и увеличением содержания фракции Si-H<sub>2</sub> с возрастанием  $x$ . Нами не проводилось каких-либо исследований, дающих непосредственную информацию о концентрации пор, и поэтому данный вопрос пока остается открытым.

В заключение можно сказать, что в данной работе проведены исследования колебательных мод неупорядоченной структурной сетки сплава  $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$  методами рамановской спектроскопии и спектроскопии ИК поглощения, проанализированы различные возможности идентификации наблюдаемых полос спектров и их модификации с увеличением параметра  $x$ .

Авторы выражают искреннюю благодарность Д.И. Димовой-Малиновской за помощь в получении части приведенных в статье экспериментальных результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке USA Department of Defense.

## Список литературы

- [1] A. Morimoto, S. Oozora, M. Kumeda, T. Shimizu. Sol. St. Commun., **47**, 773 (1983).
- [2] N. Malley, J.S. Lannin. Phys. Rev. B, **36**, 1146 (1987).
- [3] G.A.N. Connel. In: *Amorphous Semiconductors*, ed. by M.H. Brodsky (Springer-Verlag, N.Y., 1979) p. 295.
- [4] J.S. Lannin. J. Non-Cryst. Sol., **97/98**, 39 (1987); Phys. Rev. B, **26**, 3506 (1982).
- [5] R. Tsu, J.G. Hernander, F.H. Pollak. J. Non-Cryst. Sol., **66**, 109 (1984).
- [6] A. Morimoto, T. Miura, M. Kumeda, T. Shimizu. Japan J. Appl. Phys., **22**, 908 (1983).
- [7] R. Alben, D. Weaire, J.E. Smith, M.H. Brodsky. Phys. Rev. B, **11**, 2275 (1975).
- [8] U. Buchenau et. al. Europ. Lett., **6**, 695 (1988).
- [9] H. Wieder, M. Cardona, C.R. Guarnieri. Phys. St. Sol. (b), **92**, 99 (1979).
- [10] M. Gorman, S.A. Solin. Sol. St. Commun., **15**, 761 (1974).
- [11] A. Morimoto, T. Kataoka, M. Kumeda, T. Shimizu. Phil. Mag. B, **50**, 517 (1984).
- [12] R.R. Koropeccki, F. Alvarez, R. Arce. J. Appl. Phys., **69**, 7805 (1991).
- [13] E. Sacher. J. Appl. Phys., **71**, 4091 (1992).
- [14] R.R. Koropeccki, F. Alvarez, R. Arce. J. Appl. Phys., **71**, 4092 (1992).
- [15] H.J. Stein, S.H. Huers, D.M. Follstaedt. J. Appl. Phys., **73**, 2775 (1993).

Редактор Л.В. Шаронова