

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ ($0 < x \leq 1$)

О. И. Коньков, И. Н. Трапезникова, М. П. Власенко,
Е. И. Теруков, Г. Н. Виолина

Возможность гибкого управления оптическими и электрическими свойствами аморфного гидрированного карбида кремния $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ путем изменения состава газовой смеси позволяет использовать его во многих областях техники. В частности, пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ могут применяться как широкозонное окно для солнечных элементов, в светодиодах [1, 2] и в электрофотографии [1, 3]. Однако при увеличении x — количества углерода в пленке — наряду с увеличением оптической ширины запрещенной зоны E_g , опт наблюдается ухудшение электронных свойств материала, таких как фотопроводимость и эффективность люминесценции [4]. Причиной этого является увеличение концентрации оборванных связей, выполняющих роль рекомбинационных центров [4, 5].

В настоящей работе исследовалась возможность уменьшения концентрации оборванных связей в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ ($0 < x \leq 1$) путем отжига образцов в вакууме или потоке инертного газа.

Образцы изготавливались ВЧ-разложением газовых смесей ($\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2/\text{Ar}$) в плазме тлеющего разряда в реакторе емкостного типа. Пленки напылялись на подложки из кварца и кремния марки КДБ-20, температура T_s которых составляла 225 °С. Концентрацию углерода в пленке определяли с помощью Оже-спектроскопии. ИК-спектроскопия позволяла судить о структурном качестве пленок и оценивать количественное содержание водорода, связанного с атомами кремния и углерода. Концентрация оборванных связей N_s оценивалась по данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Анализ структурных свойств пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$, полученных в данной газовой смеси, был проведен нами в работе [6], где, в частности, показано, что при изохронном и изотермическом отжиге пленок до температур порядка 510 °С величина E_g , опт остается практически постоянной или уменьшается не более чем на 0.06 эВ. При этом имеет место небольшое уменьшение концентрации связанного в пленке водорода за счет частичного разрыва связей ($\text{Si}-\text{H}$).

На рис. 1 приведена зависимость плотности спинов и g -фактора от состава пленок, приготовленных с использованием в качестве газа-разбавителя аргона или водорода. Видно, что при увеличении количества углерода в пленке g -фактор уменьшается от 2.055 до 2.003, а плотность спинов растет на один-два порядка, указывая на возрастание концентрации оборванных связей. При этом меньшие значения N_s достигаются при разбавлении газовой смеси водородом и отсутствии в ней аргона.

Поскольку известно, что система $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ при $x > 0.65$ является негомогенной, состоящей из смеси различных фаз [7, 8], рассмотрим подробно влияние отжига на концентрацию оборванных связей в материале на примере пленок состава $x=0.5$, полученных в разбавленной водородом смеси. Результаты проведения изохронного и изотермического отжигов этих пленок представлены на рис. 2. Видно, что в результате отжигов до температур порядка 500 °С в течение 2 ч концентрация оборванных связей уменьшается примерно на полтора порядка до величин, характерных для $a\text{-Si} : \text{H}$, полученного в тех же условиях, что и отжигавшиеся пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$. На основании полученных результатов нами был выбран оптимальный режим отжига образцов: 400 °С, 1 ч. В ходе эксперимента были приготовлены серии образцов, часть из которых

отжигалась непосредственно в реакторе после напыления. Результаты показаны на рис. 1. Видно, что для всего диапазона составов ($0 < x \leq 1$) в отжигавшихся в процессе напыления образцах концентрация оборванных связей N_s уменьшается до величин, близких к N_s для a -Si : H, изготовленного в тех же условиях. При этом особо необходимо отметить, что этот же эффект имеет место и для пленок a -C : H. Графитизации образцов в процессе отжига не происходит,

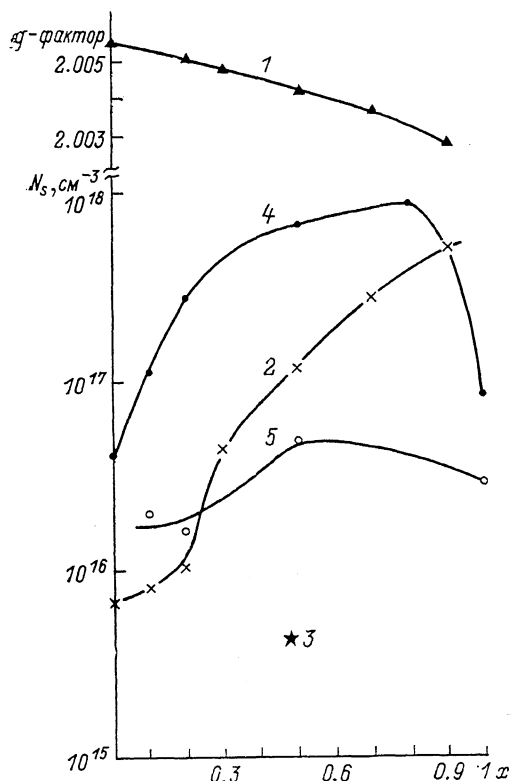


Рис. 1. Зависимость g -фактора (I) и плотности спинов N_s от состава пленок a -Si $_{1-x}$ C $_x$: H, полученных с использованием различных газов-разбавителей.

2, 3 — разбавление водородом; 4, 5 — аргоном.
3, 5 — образцы, отожженные при 400 °C, 1 ч.

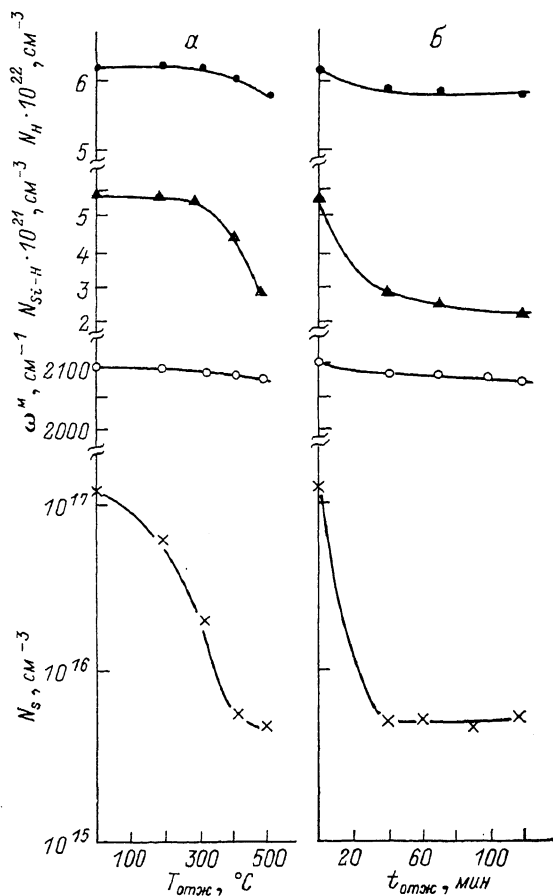


Рис. 2. Зависимость плотности спинов N_s , положения максимума ω^M полосы поглощения связи (Si—H), концентрации (Si—H) связей $N_{\text{Si—H}}$, концентрации водорода N_{H} от температуры (a) и времени (b) отжига.

о чем свидетельствуют данные Оже-спектроскопии [9]. Величины $E_{g, \text{отж}}$ в выбранном режиме практически не уменьшаются. Известно, что с увеличением количества углерода в пленках a -Si $_{1-x}$ C $_x$: H квантовая эффективность люминесценции η падает, что согласуется с моделью Стрита [10]

$$\eta = \exp(-4/3 \cdot \pi R_c^3 N_s),$$

где R_c — критическое расстояние между дефектами и электронно-дырочными парами, при котором равновероятны процессы излучательной и безызлучательной рекомбинации, причем безызлучательные процессы есть туннелирование носителей из хвостов зон на дефекты типа «оборванная связь».

Уменьшение концентрации оборванных связей в результате отжига приводит к увеличению квантовой эффективности люминесценции, в частности, примерно на порядок в образцах $a\text{-Si}_{0.5}\text{C}_{0.5} : \text{H}$. Необходимо отметить, что тенденции, характерные для образцов с $x=0.5$, сохраняются во всем диапазоне составов.

Полученные в работе результаты могут быть объяснены следующим образом. Температуры, при которых проводились отжижки, относятся к диапазону температур, в котором имеет место выход слабосвязанного водорода, выстилающего внутренние поверхности микропор [11]. В нашем случае о наличии вышеупомянутого процесса свидетельствуют: 1) уменьшение интегральной интенсивности полосы поглощения связи (Si—H); 2) сдвиг максимума ω^{H} этой полосы от 2100 к 2065 см^{-1} (рис. 2), где 2100 см^{-1} обусловлена поглощением на колебаниях атомов кремния, связанных с поверхностным водородом [12], а 2065 см^{-1} обусловлена сдвигом максимума полосы поглощения связи (Si—H) от 2000 см^{-1} при добавлении углерода в сетку $a\text{-Si} : \text{H}$; при этом количество углерода в пленке после отжига, по данным Оже-спектроскопии, сохраняется [9]; 3) энергия активации электропроводности монотонно увеличивается со временем и температурой отжига [13].

В процессе отжига пленок $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ происходит так называемое «схлопывание» микропор, выход слабосвязанного водорода, диффундирующие атомы которого захватываются близлежащими оборванными связями, в результате чего уменьшается концентрация последних.

Таким образом, показано, что проведение отжигов при температурах, больших температуры осаждения пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ в диапазоне составов ($0 < x \leq 1$), приводит к значительному (на полтора порядка) снижению концентрации оборванных связей, соответственно к увеличению квантовой эффективности люминесценции, что связано с изменением микроструктуры пленок.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. Н. Хамакавы. М.: Металлургия, 1986. 376 с.
- [2] Hamakawa Y. // Springer Proc. in Physics. 1989. V. 43. P. 164—169.
- [3] Кудоярова В. Х., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Виолина Г. Н., Елькина Н. В., Кавалюскас Р. А. // Тез. докл. на Всес. совещании «Электрофотография-89». Грозный, 1989.
- [4] Bulot J., Schmidt M. P. // Phys. Stat. Sol. (b). 1987. V. 143. N 2. P. 345—418.
- [5] Akita S., Wakita K., Nakayama Y., Kawamura T. // Springer Proc. in Physics. 1989. V. 34. P. 77—82.
- [6] Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Джон Сен Хо, Виолина Г. Н. // Изв. ЛЭТИ. Л., 1991. В. 33.
- [7] Cahn J. W. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. N 1. P. 93—99.
- [8] Sotiropoulos J., Weiser G. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 92. N 1. P. 95—105.
- [9] Михайлов С. Н., Трапезникова И. Н., Коньков О. И., Теруков Е. И. // Всесоюзный семинар «Аморфные полупроводники и их применение». Л., 1991. С. 72.
- [10] Street R. A. // Advances in Physics. 1981. V. 30. N 3. P. 596.
- [11] Beyer W. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97/98. N 5. P. 1027—1034.
- [12] Gleason K. K., Petrich M. A., Reimer J. A. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 6. P. 3259—3265.
- [13] Виолина Г. Н., Джон Сен Хо, Трапезникова И. Н. // Всесоюзный семинар «Аморфные полупроводники и их применение». Л., 1991. С. 38.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 августа 1991 г.