

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПРИМЕСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H МЕТОДОМ ФОТОАКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Сизов В. Е.

Исследовались спектры оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ в примесной области $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H при изменении значения x от 0 до 0,4, измеренные методом фотоакустической спектроскопии. Созданная установка позволяет определять значения α от 1 до 10^3 см⁻¹ при толщинах пленок ~ 1 мкм. Получена линейная зависимость оптической энергии активации ($E_c - E_f$) электрона с D^0 -зарядового состояния D -центров от состава сплава. Совместный анализ $\alpha(h\nu)$ в примесной области для всех образцов и полученной методом ЭПР зависимости плотности D^0 -центров (N_s) от состава позволил сделать вывод об уменьшении матричного элемента перехода для этих центров в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H при увеличении x .

Изучению энергетического спектра локализованных состояний в щели подвижности отводится важная роль при исследовании физических свойств сплавов на основе аморфного гидрогенизированного кремния. В [1] было показано, что основным собственным дефектом, создающим глубокие локализованные состояния в щели подвижности $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H, так же как и в $a\text{-Si}$: H, является оборванная связь кремния (D -центр). В $a\text{-Si}$: H D -центры представляют собой трехзарядовый центр с сильным электрон-фононным взаимодействием, термические и оптические энергии активации которого приведены нами в [2]. Авторами работы [3] найдена зависимость термической энергии активации D^- -зарядового состояния D -центров от состава $a\text{-Si}$: H.

В настоящей работе из анализа спектров оптического поглощения $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H, полученных методом фотоакустической спектроскопии (ФАС), определена зависимость оптической энергии активации электронов с D^0 -зарядового состояния D -центров от состава сплава. Показано, что в отличие от $a\text{-Si}$: H, где матричный элемент перехода ($|D|_{cp}$) не зависит от состава (от концентрации водорода), в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H он существенно меняется, и определена зависимость ($|D|_{cp}$) от x .

Выбор метода ФАС обусловлен неприменимостью метода постоянного фототовета, который обычно использовался для измерения примесного поглощения в $a\text{-Si}$: H [2], к материалу $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H из-за сильного уменьшения фоточувствительности при введении С. По сравнению с методом фототермической дефлексионной спектроскопии [4], обладающим несколько большей чувствительностью, метод ФАС имеет свои существенные преимущества: 1) отсутствие необходимости точной оптической юстировки, 2) неподверженность образца воздействию имерсионной жидкости (обычно CCl_4).

Исследуемые в данной работе нелегированные пленки $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x$: H получены разложением в тлеющем разряде газовой смеси $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ при температуре подложки 300 °С и различном соотношении между SiH_4 и CH_4 . Состав пленок контролировался ожетодом и методом оптического пропускания по величине оптической ширины щели подвижности E_g : $x = (E_g - 1.8)/1.7$ [5]. Значения x , полученные обоими методами, практически совпадали. Методом оптического пропускания определялись также статический показатель преломления, толщина пленок и спектральные зависимости коэффициента погло-

щения α ($\hbar\omega$) в видимой области. Малые значения α (в примесной области) определялись методом ФАС. В области средних значений α (10^2 — 10^3 см $^{-1}$), в области так называемого урбаховского хвоста [экспоненциальная зависимость α ($\hbar\omega$)], где возможно использование обоих методов, результаты методов с точностью до погрешности измерений совпадали.

На рис. 1 представлена блок-схема ФА спектрометра. ФА ячейка и конденсаторный микрофон с предусилителем были созданы в лаборатории, остальные приборы и оборудование промышленного производства. Наличие выходного окна в звуковой и вибрационной ячейке из латуни значительно уменьшают фоновый сигнал. Капсуль микрофона содержал электретную мембрану толщиной 10 мм при емкости 50 пФ. Сигнал с предусилителя на полевом тран-

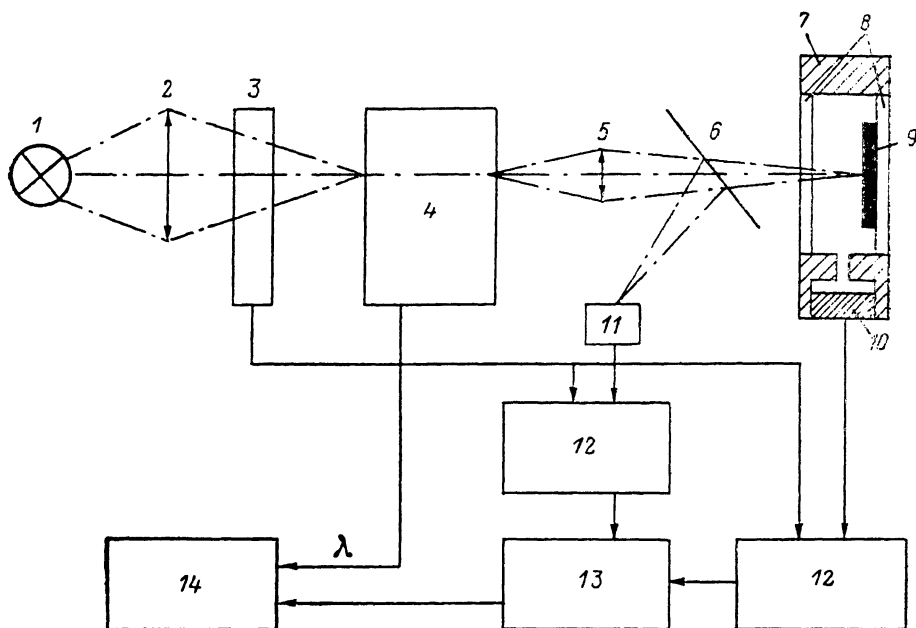


Рис. 1. Блок-схема фотоакустического спектрометра.

1 — ксеноновая лампа высокого давления мощностью 1 кВт, 2 — конденсатор, 3 — модулятор (40 Гц), 4 — монохроматор, 5 — объектив, 6 — светоделительная пластина, 7 — фотоакустическая ячейка, 8 — входное и выходное окна, 9 — образец, 10 — микрофон с предусилителем и полосовым фильтром, 11 — пироприемник, 12 — синхронный детектор, 13 — измеритель отношений, 14 — самописец.

зисторе КП303А через полосовой фильтр поступал на синхронный детектор УПИ-2. Доминирующим шумом был собственный шум предусилителя, а фоновый паразитный сигнал из-за поглощения в окнах на порядок превышал уровень шума при постоянной времени 1 с. Измерения выполнены в спектральной области 0.4—1.5 мкм при дисперсии 8—16 нм. Монохроматическое излучение мощностью 1—3 мВт фокусировалось в пятно 7·1.5 мм 2 на образце, находящемся в ФА ячейке. Нормировка ФА сигнала на интенсивность излучения осуществлялась по пироприемнику.

Для определения α ($\hbar\omega$) по измеренным ФА спектрам была применена процедура, аналогичная описанной в [6]. На рис. 2 представлены спектральные зависимости коэффициента поглощения α ($\hbar\omega$) для образцов a -Si $_{1-x}$ C $_x$:H различного состава. Видно, что увеличение содержания С приводит к сдвигу спектра в область больших энергий кванта света. Минимальное полученное значение α составляло 5 см $^{-1}$. Измеренные нами α ($\hbar\omega$) для a -Si $_{1-x}$ C $_x$:H соответствуют приведенным в [4, 7], где использовались ФАС [7] и дефлекционный метод [4]. Отметим, что описанный выше ФА спектрометр по своим возможностям не уступает описанному в [7].

Теоретические зависимости α ($\hbar\omega$) для a -Si $_{1-x}$ C $_x$:H, так же как и для a -Si:H [2], рассчитаны из выражения

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{A}{\hbar\omega} \int N_t(E) N_c(E + \hbar\omega) dE, \quad (1)$$

$$N_c(E + \hbar\omega) = N_c(E_g) \sqrt{E + \hbar\omega - E_g}, \quad N_t(E) = N_t \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_t}{W}\right)^2\right\},$$

где $N_t(E)$ — пик плотности локализованных состояний в щели подвижности, $N_c(E)$ — плотность состояний в зоне проводимости E_c . Значения A и $N_c(E_g)$ брались такими же, как для $a\text{-Si} : \text{H}$.

Экспериментальные зависимости $\alpha(\hbar\omega)$ для всех образцов хорошо описываются выражением (1) при одном пике плотности состояний D -центров вблизи середины щели подвижности, имеющем практически не зависящую

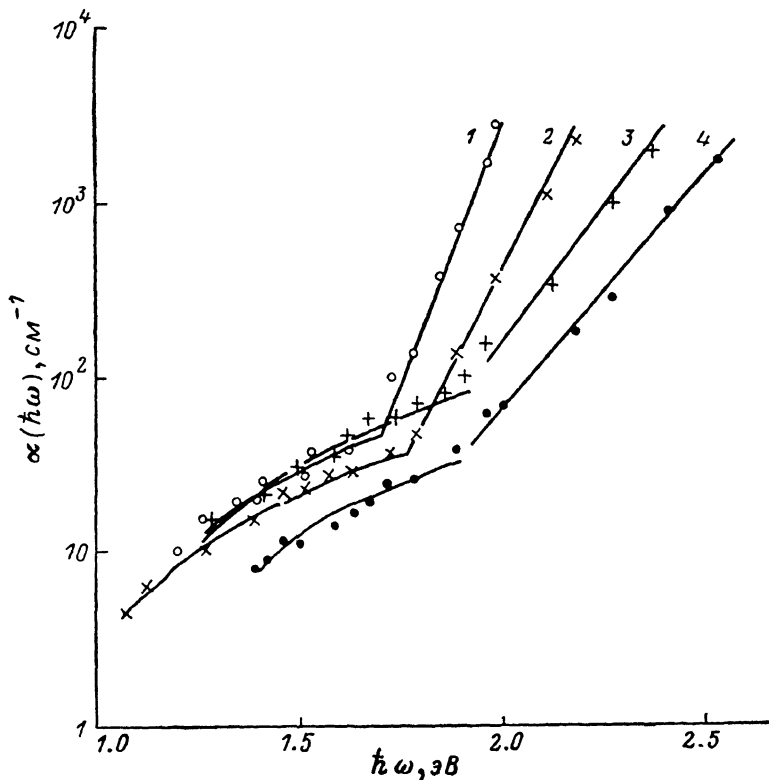


Рис. 2. Спектры оптического поглощения для образцов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$, измеренные методом ФАС.

x : 1 — 0.1, 2 — 0.15, 3 — 0.24, 4 — 0.41.

от состава полуширину $W=0.3$ эВ и величину $N_D = N_t W \sqrt{2\pi} \approx 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \times \text{эВ}^{-1}$, энергетический зазор между которым и зоной проводимости E_c линейно растет с ростом x (рис. 3, кривая 1). В [3] было показано, что термическая энергия активации верхнего уровня D -центров (D^- -зарядовое состояние) также линейно увеличивается с ростом x , но и с приблизительно вдвое большим наклоном. Если и для нижнего пика D^0 -центров термическая энергия активации имеет аналогичную зависимость от состава, то с ростом x величина поляронного сдвига (разница между оптической и термической энергиями активации D -центров) должна быстро уменьшаться.

Примерно постоянная величина N_D для всех пленок хотя и согласуется с результатами работы [4], в которой плотность локализованных состояний оценивалась по величине $\alpha(\hbar\omega)$ в примесной области, но противоречит плотности D^0 -центров (N_s), полученной по данным ЭПР [8-10].

Следует отметить, что такие величины N_D получены при условии $A = \text{const}$, которое выполняется для $a\text{-Si} : \text{H}$ [2].

$$A = \frac{(2\pi)^4 h^3 \Omega e^2}{n_0 c m^2} |D|_{\text{cp}}^2, \quad (2)$$

где n_0 — статический показатель преломления, Ω — объем системы, h — постоянная Планка, e , m — заряд и масса электрона, c — скорость света.

В отличие от $a\text{-Si} : \text{H}$, где показатель преломления слабо зависит от состава (имеется в виду концентрация водорода), для образцов $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ нами была получена зависимость $n_0 = 3.2(1-x)$. Если предположить, что $|D|_{\text{cp}} = \text{const}$, то подстановка такой зависимости в A приводит к уменьшению плотности D -центров с ростом x , так как она в этом случае равна $N_D n_0(x)/n'_0$, где n'_0 — статический показатель преломления в $a\text{-Si} : \text{H}$ ($x=0$) (рис. 3, кривая 3). Однако этот вывод противоречит зависимости плотности спинов от состава в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ $N_s \sim \exp(x)$ [8-10]. Все приведенные в этих работах зависимости описываются уравнением $\ln N_s = (4.7 + 0.4)x + (16.6 + 0.1)$. Такое изменение плотности локализованных состояний D -центров можно получить только

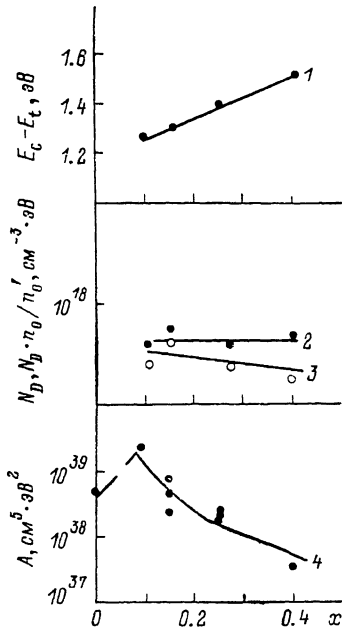


Рис. 3. Зависимость оптической энергии активации D^0 -центров ($E_c - E_t$) (1), величин N_D (2) и $N_D n_0(x)/n'_0$ (3) и предынтегрального множителя A (4) от состава (x) в $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$.

в предположении изменения матричного элемента этих переходов с ростом x . Подставляя $N_s(x)$ и $n_0(x)$ в $|D|_{\text{cp}} \sim N_D n_0(x)/n'_0 N_s(x)$, получаем

$$|D|_{\text{cp}}^2 = \frac{N_D(1-x)}{\text{const}} \exp(-11x - 38), \quad \text{const} = \frac{(2\pi)^4 h^3 \Omega e^2}{c m^2}.$$

Из анализа кривых $N_s(x)$ была получена также экспериментальная зависимость коэффициента $A(x)$ (рис. 3, кривая 4). Видно, что $A(x)$ имеет скачок при переходе от $a\text{-Si} : \text{H}$ к $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x : \text{H}$ в области малых значений x (0–0.1), что, по-видимому, связано с изменением структуры материала, так как в этой же области, согласно данным ИК спектроскопии, наблюдается скачкообразный рост (примерно в 2.5 раза) концентрации водорода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Konenkamp R. // Abstr. 19 Int. Conf. Phys. Semicond. Poland, 1988. P. Mo-F-1.3.
- [2] Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Пискер Т. Н., Стариков М. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. В. 4. С. 720–723.
- [3] Konenkamp R. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 5. P. 293.
- [4] Skumanich A., Frova A., Amer N. M. // Sol. St. Commun. 1985. V. 54. N 7. P. 597–601.
- [5] Della Salla D., Fiorini P., Frova A., Gregori A. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 853–856.
- [6] Yamasaki S., Okushi H., Matsuda A., Oheda H., Hata N., Tanaka K. // Japan. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. N 9. P. L665–L668.
- [7] Nonomura S., Sakata S. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 77/78. Pt 2. P. 865–868.
- [8] Liedtke S., Jahn K., Finger F., Fuhs W. // 12 Int. Conf. Amorph. a. Liquid Semicond. Czechoslovakia, 1987. P. 1083–1086.
- [9] Morimoto A., Miura T., Kumeda M., Shimizu T. // Japan. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. N 6. P. 908–911.
- [10] Morimoto A., Miura T., Kumeda M. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. N 11. Pt 1. P. 7299–7305.
- [11] Физика гидрогенизированного аморфного кремния. Электронные и колебательные свойства. В. 2. / Под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски. М., 1987. 368 с.