

Структурная сетка кремния в пленках $a\text{-Si:H}$, содержащих упорядоченные включения

© О.А. Голикова, Е.В. Богданова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов,
В.А. Терехов*, В.М. Кашкаров*, О.В. Остапенко*

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

* Воронежский государственный университет,
394026 Воронеж, Россия

(Получена 12 сентября 2000 г. Принята к печати 14 сентября 2000 г.)

Методом разложения SiH_4 в магнетронной камере (dc-MASD) были приготовлены пленки $a\text{-Si:H}$ с включениями кластеров $(\text{SiH}_2)_n$ или нанокристаллов Si. Пленки имели величины микроструктурного параметра $R = 0.7\text{--}1.0$. Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии установлено влияние этих включений на возрастание степени упорядочения структурной сетки Si. Показано, что независимо от природы включений влияние их максимально для пленок собственного материала, осажденных при высоких температурах (до 400°C).

1. Введение

В работах [1,2] сообщалось, что метод разложения силана в магнетронной камере (dc-MASD — magnetron assisted SiH_4 decomposition) позволяет получать пленки аморфного гидрированного кремния ($a\text{-Si:H}$), содержащие различные по природе упорядоченные включения: кластеры $(\text{SiH}_2)_n$ (дигидридные цепочки) либо нанокристаллы Si. При образовании упорядоченных включений следует ожидать изменений структуры аморфной матрицы пленок по сравнению со "стандартным" $a\text{-Si:H}$, в частности изменений степени упорядочения структурной сетки, образованной атомами кремния. Тем не менее этот вопрос ранее не рассматривался, хотя ответ на него представляется существенным для понимания причин модификации электронных параметров неомогенных аморфных пленок, которым в последнее время уделяется значительное внимание. Настоящая работа представляет собой некоторый шаг, сделанный в направлении получения ответа на поставленный выше вопрос.

2. Эксперимент

Технологические параметры процессов осаждения пленок $a\text{-Si:H}$, содержащих дигидридные цепочки $(\text{SiH}_2)_n$ либо нанокристаллические включения Si, были приведены в работах [1,2].

В настоящей работе исследовались пленки, содержащие цепочки $(\text{SiH}_2)_n$, полученные при изменении температуры осаждения T_s от 50 до 400° . Содержание водорода в этих пленках C_H изменялось соответственно от 30 до $8\text{ ат}\%$. Величины микроструктурного параметра R , определяемого общепринятым методом [1], существенно не изменялись в зависимости от значений T_s : в среднем они составляли $R \cong 0.7$. Это означает, что значительная часть водорода находилась в аморфной матрице в виде моногидридных комплексов SiH. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g с ростом C_H возрастала от 1.7

до 2.1 эВ, но, судя по величинам энергии активации электропроводности ΔE , уровень Ферми всегда находился вблизи $E_g/2$. Например, при $T_s = 300^\circ\text{C}$ энергия активации равна $\Delta E = 0.85$ эВ, что отвечает "собственному" материалу.

Пленки с нанокристаллическими включениями Si, исследованные в настоящей работе, осаждались при постоянной температуре $T_s = 390^\circ\text{C}$. Величины C_H для них составляли $3\text{--}4\text{ ат}\%$, а величины R были близки к 1 , т.е. фактически весь водород находился в составе комплексов SiH_2 . Ширина запрещенной зоны $E_g = 1.85$ эВ, но величины энергии активации электропроводности ΔE не были одинаковыми: получали как "собственный", так и "псевдолегированный" материал ($\Delta E = 0.96$ и $0.6\text{--}0.7$ эВ соответственно). Вероятно, это связано с изменениями давления силан-аргоновой смеси ($2.5\text{--}3.5\text{ мТорр}$) при $T_s = \text{const}$. Отметим, что здесь ΔE — энергия активации электропроводности при повышенных температурах, когда электроперенос определяется основной, аморфной фазой.

Полученные пленки были исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС — ultrasoft X-ray emission spectroscopy). Как известно [3], $L_{2,3}$ -спектры Si дают информацию о парциальной плотности всех заполненных s -состояний Si, т.е. состояний, находящихся ниже уровня Ферми, и хорошо "чувствуют" изменения в упорядочении структурной сетки Si. Во-первых, в зависимости от степени упорядочения структурной сетки изменяется форма $L_{2,3}$ -спектров, относящихся к состояниям валентной зоны. Во-вторых, из $L_{2,3}$ -спектров можно иметь прямую информацию о "хвостах" валентной зоны, интенсивность которых тоже зависит от степени упорядочения структурной сетки. $L_{2,3}$ -спектры Si были получены на спектрометре РСМ-500, при энергии возбуждающих электронов 3 кэВ , что соответствовало глубине анализа около 50 нм .

Наряду с измерениями электропроводности (темновой проводимости σ_d) для ряда пленок были проведены измерения фотопроводности (σ_{ph}) в зависимости от температуры при энергии падающего света $\varepsilon = 2$ эВ и скорости генерации носителей заряда $G = 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В настоящей работе исследовались пленки α -Si:H, содержащие упорядоченные включения разной природы, осажденные как при $T_s = \text{var}$, так и при $T_s = \text{const}$. Поэтому остановимся сначала на результатах, касающихся изменений упорядочения структурной сетки "стандартных" (не содержащих включений) пленок α -Si:H. После этого, как можно ожидать, о влиянии включений можно будет судить более обоснованно.

Если УМРЭ-спектры, полученные для пленок α -Si:H, осажденных при низких температурах T_s , имеют пологий главный максимум при $E_V - E = 7-9$ эВ (E_V — край валентной зоны) [3], то при повышенных T_s видна тонкая структура этого максимума (рис. 1). Предполагается, что это происходит за счет некоторого упорядочения структурной сетки Si вследствие ее термической релаксации. Результаты касающиеся рамановских спектров, подтверждают это заключение.

Действительно, как видно на рис. 2, рамановская частота полосы ТО-фононов ω_{TO} возрастает с ростом T_s . Поскольку, как известно [4],

$$\omega_{TO} = \omega_0 - c(\Delta\omega_{TO})^2,$$

где ω_0 — частота полосы ТО-фононов при отсутствии в пленке внутренних напряжений (strains), $\Delta\omega_{TO}$ — полуширина ТО-полосы, c — некоторая константа, то возрастание величины ω_{TO} означает уменьшение $\Delta\omega_{TO}$ с ростом T_s . Величина $\Delta\omega_{TO}$ является мерой дисперсии углов между связями Si-Si: ее уменьшение свидетельствует об упорядочении структуры на уровне ближнего порядка. Однако это скорее всего влечет за собой и увеличение степени упорядочения структурной сетки на уровне среднего порядка: имеется в виду уменьшение

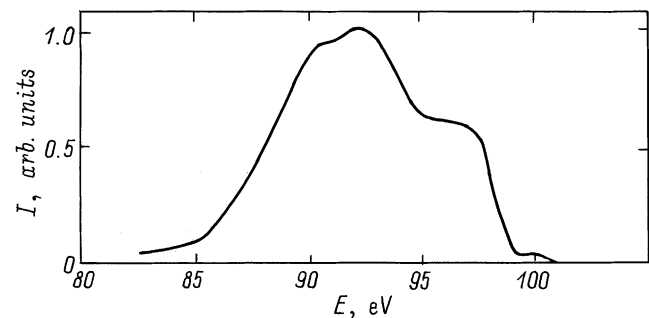


Рис. 1. Si- $L_{2,3}$ -спектр пленки "стандартного" "собственного" α -Si:H, осажденной при $T_s = 350^\circ\text{C}$.

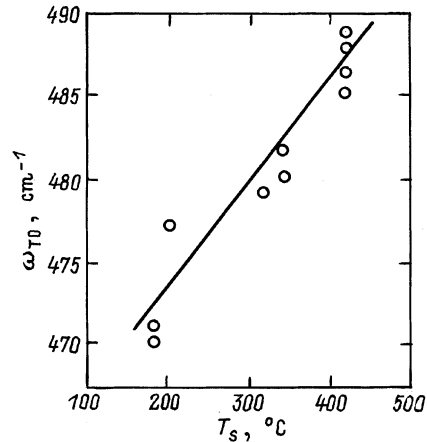


Рис. 2. Рамановская частота поперечных оптических ТО-фононов ω_{TO} в стандартном α -Si:H в зависимости от температуры осаждения пленки T_s .

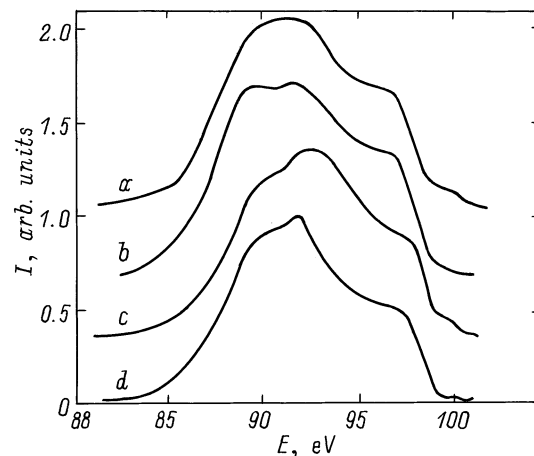


Рис. 3. Si- $L_{2,3}$ -спектры пленок α -Si:H с включениями $(\text{SiH}_2)_n$, осажденных при температуре T_s , $^\circ\text{C}$: a — 50, b — 150, c — 320, d — 400.

дисперсии диэдрических углов или возрастание упорядочения в расположении Si-тетраэдров [5].

В работе [5] в качестве параметра, характеризующего средний порядок, рассматривалась величина интенсивности максимума полосы ТА-фононов, приведенная к интенсивности максимума полосы ТО-фононов I_{TA}/I_{TO} ; уменьшение этого параметра свидетельствует об упорядочении структурной сетки Si на уровне среднего порядка. Следует отметить, что при $T_s = \text{const}$ значения $\Delta\omega_{TO}$ и I_{TA}/I_{TO} , в зависимости от сдвига уровня Ферми относительно края зоны проводимости, падают одновременно, достигая минимальных величин для собственного материала [5].

Теперь обратимся к УМРЭ-спектрам, полученным для пленок α -Si:H, содержащих цепочки $(\text{SiH}_2)_n$ (рис. 3). Как указывалось в предыдущем разделе, все эти пленки близки к "собственным". Поэтому какая-либо связь

полученных результатов с положением уровня Ферми исключается; остается только связь их с уменьшением величины T_s . Результаты анализа этих спектров показали, что если при низкой температуре осаждения $T_s = 50^\circ\text{C}$ спектр, относящийся к состояниям валентной зоны, сильно сглажен, то при $T_s = 150^\circ\text{C}$ в области главного максимума появляется слабо выраженная структура в виде 2 максимумов. При $T_s = 320^\circ\text{C}$ интенсивность максимума, ближайшего к дну валентной зоны, уменьшается и становится примерно такой, как в кристалле Si [3]. Это свидетельствует о том, что с ростом T_s происходит значительное упорядочение структурной сетки. При $T_s = 400^\circ\text{C}$ этот эффект сохраняется, но уменьшается интенсивность спектра в верхней части валентной зоны ($E_V - E \leq 4\text{эВ}$), что также свидетельствует об упорядочении структурной сетки атомов кремния.

Однако сопоставление этих результатов с результатами исследования стандартного $a\text{-Si:H}$, осажденного при тех же температурах, показывает, что они существенно различны: см., например, спектр, представленный на рис. 1, и спектр c , представленный на рис. 3. Поэтому можно заключить, что присутствие цепочек $(\text{SiH}_2)_n$ приводит к увеличению степени упорядочения структурной сетки Si, причем этот эффект проявляется уже при $T_s = 150^\circ\text{C}$, становясь все более значительным с ростом T_s . Отметим, что с ростом T_s уменьшается также интенсивность хвостов плотности состояний валентной зоны. Тем не менее по величине фотопроводимости эти пленки несколько уступают пленкам $a\text{-Si:H}$ приборного качества [1].

Рассмотрим УМРЭ-спектры, полученные для трех пленок, осажденных при $T_s = 390^\circ\text{C}$ и содержащих нанокристаллические включения Si ($d_{\text{Raman}} \approx 5\text{ нм}$, $X_c \approx 20\%$): спектры a, b, c для пленок № 1, 2, 3 (рис. 4). Эти пленки отличаются друг от друга: № 1 и № 2 — псев-

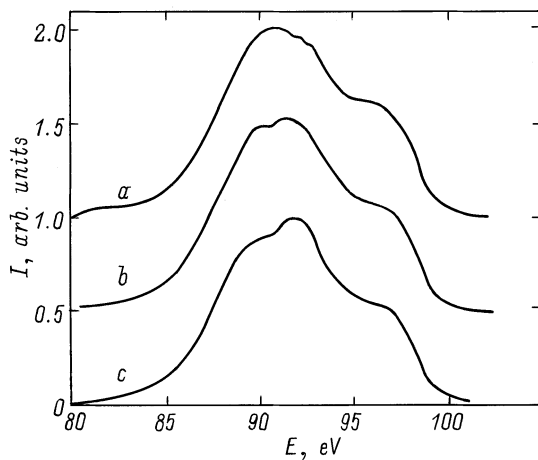


Рис. 4. Si- $L_{2,3}$ -спектры пленок $a\text{-Si:H}$ с включениями нанокристаллов Si, осажденных при $T_s = 390^\circ\text{C}$: a, b — псевдолегированные пленки № 1 и № 2 соответственно; c — собственная пленка № 3.

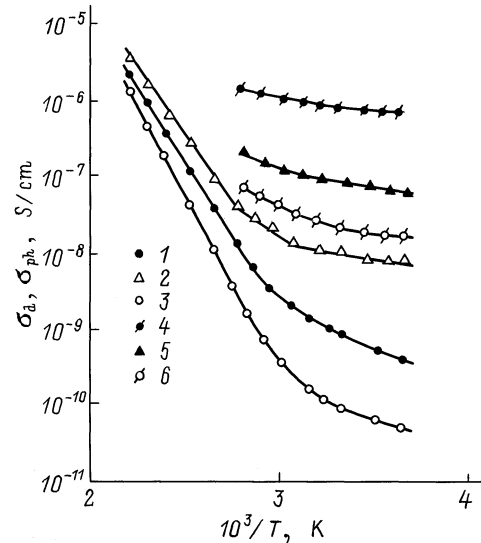


Рис. 5. Температурные зависимости темновой проводимости σ_d (1–3) и фотопроводимости σ_{ph} (4–6) пленок $a\text{-Si:H}$ с включениями нанокристаллов Si: 1, 4 — № 1; 2, 5 — № 2; 3, 6 — № 3.

долегированные пленки, № 3 — собственная пленка. Температурные зависимости σ_d (рис. 5) здесь такого же типа, как ранее приводились в работе [2]. Несмотря на высокую температуру T_s , УМРЭ-спектры для пленок № 1 и № 2 сильно размыты (рис. 4), напоминая спектр a на рис. 3 для пленки, содержащей кластеры $(\text{SiH}_2)_n$ и осажденной при $T_s = 50^\circ\text{C}$. Для пленки № 3 УМРЭ-спектр, напротив, имеет выраженную структуру, напоминая спектр d , представленный на рис. 3. Поэтому можно полагать, что закономерности изменения степени упорядоченности структурной сетки Si в стандартном $a\text{-Si:H}$ в зависимости от положения уровня Ферми при $T_s = \text{const}$ [5] справедливы и для пленок, содержащих нановключения Si. Тогда образование включений приводит к еще большему упорядочению структурной сетки собственной пленки, не оказывая существенного влияния на сильно разупорядоченные структурные сетки псевдолегированных пленок. Отметим, что ситуация здесь сходна с имеющей место для пленок, содержащих включения $(\text{SiH}_2)_n$. Действительно, эти включения не влияют на сильно разупорядоченную структурную сетку пленки, осажденной при $T_s = 50^\circ\text{C}$ (рис. 3, спектр a).

Величина отношения $(\sigma_{ph}/\sigma_d)_{300\text{ К}}$ равна 10^3 , 10 и 10^2 для пленок № 1, 2 и 3 соответственно (рис. 5). Согласно [2], эта величина падает при увеличении вклада в проводимость кристаллической фазы, зависящего при равных X_c от образования путей протекания тока, которое в свою очередь зависит от распределения нановключений Si в пленках. Однако в данное время еще не определен способ контроля этого распределения.

4. Заключение

В настоящей работе было впервые установлено влияние упорядоченных включений различной природы в пленках $a\text{-Si:H}$, кластеров $(\text{SiH}_2)_n$ и нанокристаллов Si на возрастание степени упорядочения структурной сетки Si. Для исследований был применен метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. Анализ экспериментальных результатов проводился с учетом эффектов воздействия термической релаксации (при $T_s = \text{var}$) и псевдодопирования (при $T_s = \text{const}$) на упорядочение структурной сетки. Было показано, что независимо от природы включений влияние их максимально для пленок собственного материала, осажденных при наиболее высоких температурах.

Список литературы

- [1] О.А. Голикова, А.Н. Кузнецов, В.Х. Кудоярова, М.М. Казанин. ФТП, **31**, 816 (1997).
- [2] О.А. Голикова, М.М. Казанин, А.Н. Кузнецов, Е.В. Богданова. ФТП, **34**(9), 1125 (2000).
- [3] В.А. Терехов. Автореф. канд. дис. (Воронеж, 1994).
- [4] R. Tso. J. Non-Cryst. Sol., **97/98**, 163 (1987).
- [5] О.А. Голикова, В.Х. Кудоярова. ФТП, **32**, 876 (1998).

Редактор Т.А. Полянская

Si network in $a\text{-Si:H}$ films with ordered inclusions

O.A. Golikova, E.V. Bogdanova, M.M. Kazanin,
A.N. Kuznetsov, V.A. Terekhov*, V.M. Kashkarov*,
O.V. Ostapenko*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Voronezh State University,
394026 Voronezh, Russia

Abstract The $a\text{-Si:H}$ films containing $(\text{SiH}_2)_n$ clusters or Si nanocrystals were prepared by the dc-MASD technique. The microstructure parameter $R = 0.7-1.0$. An effect of these inclusions on the Si network order was established by the method of ultrasoft X-ray emission spectroscopy. It was shown that this effect was maximal for the intrinsic films that had been deposited at high T_s (up to 400°C) and independent of the inclusion nature.