

Исследование локальной электронной и атомной структуры в аморфных сплавах $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии

© В.А. Терехов[¶], Е.И. Теруков*, И.Н. Трапезникова*, В.М. Кашкаров, О.В. Курило, С.Ю. Турищев, А.Б. Голоденко, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394006 Воронеж, Россия

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

(Получена 24 сентября 2004 г. Принята к печати 12 октября 2004 г.)

С помощью методов рентгеновской спектроскопии получены данные о локальной электронной и атомной структуре сплавов $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}(\text{Er})$, приготовленных в тлеющем разряде (PECVD) при различных соотношениях силана и метана в газовой смеси ($x = 0.3-0.9$). Показано, что сплавы имеют в своем составе атомы кремния и углерода с различной координацией. Кремний наблюдается в виде элементарного аморфного кремния и карбида кремния, соотношение этих фаз в пленках зависит от состава газовой смеси. Атомы углерода могут образовывать связи с кремнием в координации, близкой к таковой для кристаллического карбида кремния, с образованием также заметного количества связей C–H. Кроме того, углерод может формировать в пленке фазу элементарного углерода с различной координацией, свойственной графиту и алмазу.

Аморфные сплавы $a\text{-SiC}:\text{H}$ представляют значительный интерес как широкозонные материалы для электронной техники и солнечной энергетики, а также в качестве износостойких покрытий. Кроме того, с точки зрения физики неупорядоченных систем они достойны особого внимания, поскольку позволяют реализовывать различные варианты композиционного беспорядка.

Цель настоящей работы — получение с помощью методов рентгеновской спектроскопии данных о локальной электронной и атомной структуре сплавов $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}(\text{Er})$, приготовленных в тлеющем разряде (plasma enhanced chemical vapor deposition — PECVD) при различных соотношениях силана и метана в газовой смеси ($x = 0.3-0.9$).

Информацию об энергетическом распределении валентных электронов кремния в исследуемых пленках получали из $\text{Si}L_{2,3}$ -спектров эмиссии (SXES — soft X-ray emission spectroscopy), отражающих распределение плотности $3s$ -состояний Si, регистрируемых на спектрометре–монохроматоре РСМ-500. Данные о характере распределения плотности состояний кремния и углерода вблизи дна зоны проводимости получены по спектрам квантового выхода фотоэффекта в области $\text{Si}L_{2,3}$ -края и $\text{C}K$ -края (XANES — X-ray absorption near edge structure), которые дают информацию о ближней тонкой структуре края рентгеновского поглощения в $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}(\text{Er})$ и отражают распределение $3s$ -состояний Si и $2p$ -состояний C в зоне проводимости. XANES-спектры были получены на Российско-Германском канале синхротрона BESSY-II.

Распределение интенсивности излучения по энергии $I(E)$ зависит от числа электронов, перешедших

из определенной области валентной зоны на вакансию остоного уровня, и определяется выражением

$$I(E) \propto \sum_f \delta(E - E_f) |M_{0f}|^2, \quad (1)$$

где $M_{0f} = \int \psi_0^* H' \psi_f dr$ — матричный элемент перехода из f -состояния в валентной зоне, характеризуемого волновой функцией ψ_f и энергией E_f , на остоный уровень с волновой функцией ψ_0 , H' — оператор возмущения электромагнитного поля. Полная плотность электронных состояний $g(E)$ определяется выражением

$$g(E) = \frac{1}{V} \sum_f \delta(E - E_f), \quad (2)$$

где V — объем.

Сопоставление выражений (1) и (2) позволяет сделать вывод, что из-за сильной локализации остоной функции излучающего атома ψ_0 интенсивность $I(E)$ отражает плотность электронных состояний, волновые функции которых дают заметный вклад вблизи этого атома, т.е. энергетическое распределение локальной плотности электронных состояний [1,2].

Сведения о распределении состояний в зоне проводимости получены на основе спектральной зависимости квантового выхода внешнего фотоэффекта в рентгеновской области, пропорционального коэффициенту поглощения μ вблизи краев поглощения,

$$\mu(E) \propto \sum_k \delta(E - E_k) |M_{k0}|^2. \quad (3)$$

Эмиссионные спектры различных образцов сплавов $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}(\text{Er})$ изображены на рис. 1. Состав исходной

[¶] E-mail: root@ftt.vsu.ru

Зависимость фазового состава пленок $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{:H(Er)}$ от состава газовой смеси

№ образца	Состав газовой смеси		Количество фазы эталона, %		Погрешность, %	Тип координации атомов С	Фазовый состав образцов	С–Н
	SiH_4	CH_4	$a\text{-Si:H}$	$a\text{-SiC:H}$				
EA39	0.9	0.1	100	–	5	SiC	$a\text{-Si:H}$, SiC, С–Н	+
EA40	0.8	0.2	87	13	2	$sp^2 + sp^3$	$a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$, $\text{C}(sp^2 + sp^3)$	–
EA41	0.7	0.3	79	21	3	SiC	$a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$, SiC, С–Н	+
EA42	0.6	0.4	83	17	3	$sp^2 + sp^3$	$a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$, $\text{C}(sp^2 + sp^3)$	–
EA43	0.4	0.6	74	26	4	$sp^2 + sp^3$	$a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$, $\text{C}(sp^2 + sp^3)$	–
EA44	0.3	0.7	66	34	6	SiC	$a\text{-Si:H}$, $a\text{-SiC:H}$, SiC, С–Н	+

газовой смеси, нормированный на единицу, указан в таблице. Как видно, в зависимости от состава газовой смеси форма спектров претерпевает изменения. Для анализа этих изменений, отражающих изменения фазового состава пленок, мы использовали сравнение с типичными спектрами $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$, используемыми в качестве эталонов. Они приведены на рис. 2.

Спектр аморфного гидрогенизированного кремния $a\text{-Si:H}$ имеет следующий характерный вид: широкий главный максимум, расположенный в области энергий 89–92 эВ, соответствующий состояниям $\text{Si } 3s$, и достаточно интенсивное „плечо“ спектра $a\text{-Si:H}$ справа от главного максимума, обусловленное гибридизацией состояния $\text{Si } 2s$ с состояниями $\text{Si } 3p$, формирующими потолок валентной зоны.

Спектр аморфного карбида кремния $a\text{-SiC:H}$ имеет три характерных максимума. Главный, наиболее интенсивный, (состояния $\text{Si } 3s$) соответствует энергии ~ 91 эВ. При энергии 96 эВ расположен более широкий и менее интенсивный максимум, соответствующий

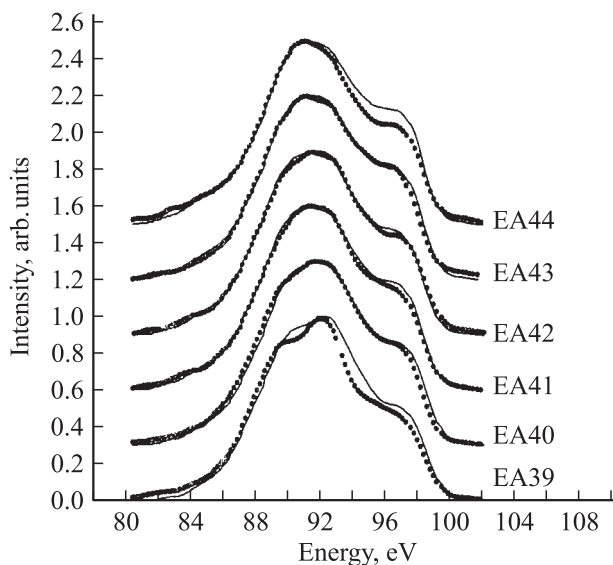


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры исследуемых образцов: точки — эксперимент, сплошная линия — результат моделирования.

$2p$ -состояниям углерода, гибридизованным с состояниями $\text{Si } 3s$. Третья особенность — слабо выраженный максимум на 85 эВ, соответствующий $2s$ -состояниям С с примесью $3s$ -состояний Si.

Визуальный анализ спектров на рис. 1 и 2 показывает, что спектр образца EA39 с минимальным содержанием углерода близок эталонному спектру $a\text{-Si:H}$, что соответствует ожиданиям. С увеличением концентрации углерода в газовой смеси форма и положение максимумов в спектрах образцов претерпевают плавные изменения, приобретая некоторые особенности, свойственные спектрам $a\text{-SiC:H}$. Для количественного обоснования данных наблюдений был проведен фазовый анализ образцов по методике [3], состоящий в математическом моделировании спектров исходя из спектров эталонных образцов $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$ (рис. 2).

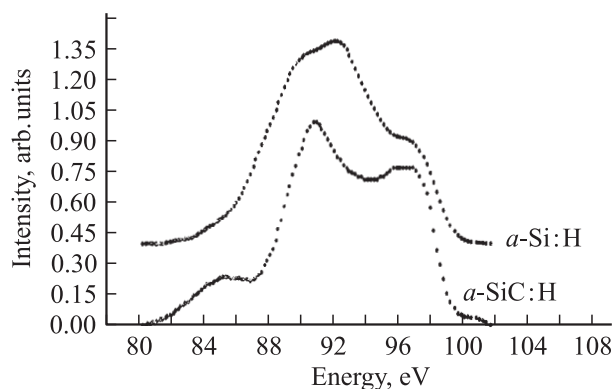


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные $\text{Si } L_{2,3}$ -спектры эталонов, используемые при моделировании спектров пленок.

Результаты моделирования показаны на рис. 1 (сплошная линия) в сопоставлении с экспериментальными спектрами (точки). Полученные модельные спектры достаточно хорошо согласуются с экспериментальными. На этом основании можно утверждать, что представленное в таблице соотношение фаз $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$ близко к действительности. Изменение фазового состава показано на рис. 3 и отражает тенденцию образования $a\text{-SiC:H}$ в образцах при изменении состава газовой смеси.

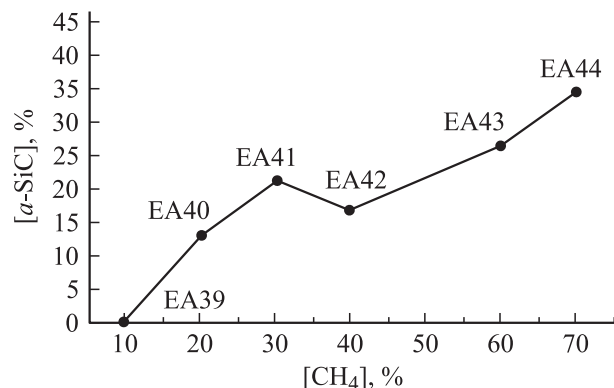


Рис. 3. Зависимость содержания $a\text{-SiC}$ от количества CH_4 в газовой смеси для образцов EA39–EA44.

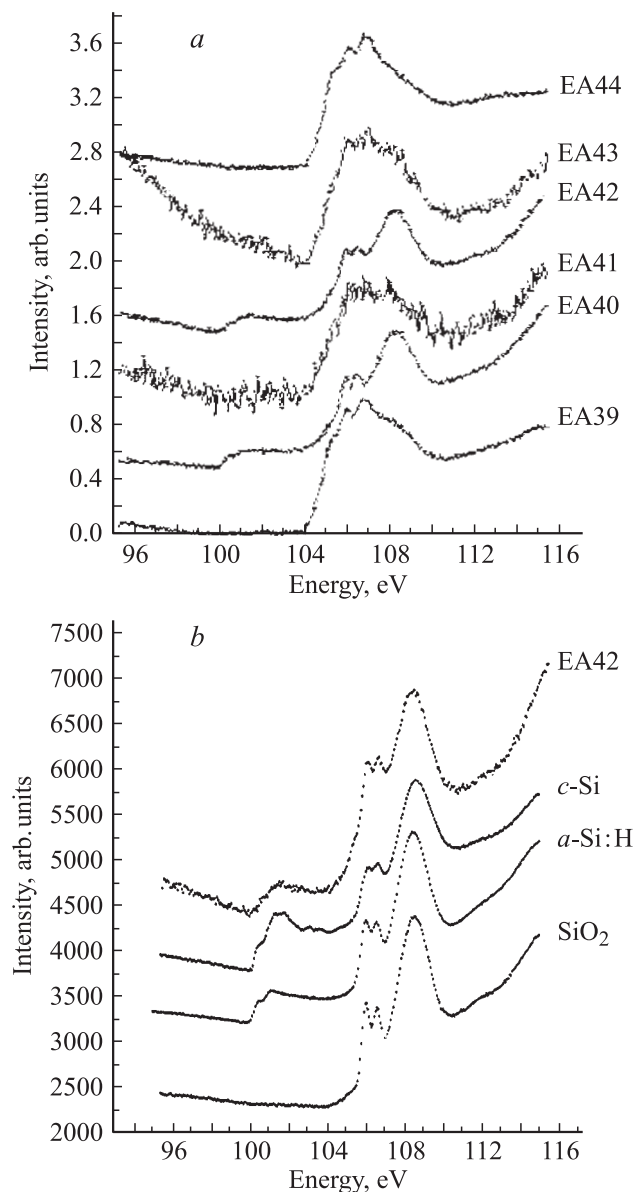


Рис. 4. XANES-спектры $\text{Si} L_{2,3}$: *a* — образцы $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}_4$ с различным соотношением компонентов газовой смеси; *b* — типичный исследуемый образец EA42 и эталоны $c\text{-Si}$, $a\text{-Si:H}$, SiO_2 .

Таким образом, математический анализ подтверждает, что во всех образцах, содержащих от 10 до 70 % CH_4 в газовой смеси, состав пленки по меньшей мере двухфазный, и атомы кремния имеют два различных типа локального окружения: одно — близкое к элементарному аморфному кремнию, второе — близкое к стехиометрическому карбиду кремния. С увеличением содержания углерода в сплаве (от образца EA39 к образцу EA44) растет доля карбидной фазы, достигающая 35% при концентрации $\text{CH}_4 = 70\%$ в газовой смеси.

Спектры поглощения $L_{2,3}$ кремния (XANES) подтверждают наличие в образцах фазы $a\text{-Si:H}$ и карбидной фазы. На рис. 4, *a* приведены спектры края поглощения $\text{Si} L_{2,3}$ исследуемых пленок, на рис. 4, *b* — спектры эталонов кристаллического кремния ($c\text{-Si}$), $a\text{-Si:H}$ и SiO_2 . Спектры квантового выхода кремния в SiC (α - и β -модификации), используемые нами в качестве эталонных, приведены в [4,5].

Сравнительный анализ показал наличие двух типов спектров:

для одних образцов (EA39, EA44) тип локального окружения атомов Si близок к характерному для SiC — положение главного максимума около 107–107.5 эВ, наличие особенностей (в виде небольшого плеча) в области 104.5 и 105.5 эВ, которые с увеличением концентрации углерода в газовой смеси проявляются сильнее; плечо в области 108.5 эВ (положение главного максимума в SiO_2 , обычного для поверхностных состояний Si) сглаживаются при переходе от образца EA39 к EA44;

для других образцов (EA40, EA42) форма спектра и энергетическое положение особых точек, а также края поглощения (~ 100 эВ) схожи с наблюдаемыми для эталона $a\text{-Si:H}$, что подтверждает преобладание в данных пленках фазы аморфного кремния; небольшое плечо в области 104.4–105.5 эВ показывает наличие в окружении Si малого количества углерода;

спектры образцов EA41 и EA43 имеют особенности и того, и другого типа, что может свидетельствовать о наличии на поверхности двухфазных пленок углеродного слоя (до 5 нм).

Анализ СК-спектров поглощения (XANES), приведенных на рис. 5, показал наличие двух типов спектров, причем плавной зависимости изменения их формы от изменения состава газовой смеси (как и в случае XANES-спектров $\text{Si} L_{2,3}$ этих пленок) мы не обнаружили. Сравнение спектров с литературными данными [6–8], представленными на рис. 6, позволяет сделать следующие выводы:

в одних образцах (EA39, EA41, EA44) локальное окружение углерода близко к характерному для карбида кремния — положение главного края поглощения в них ~ 287 эВ, что близко к главному краю кристаллического SiC (~ 286 эВ), однако отличается дополнительным пиком при 288 эВ, обусловленным связями C–H [7];

в других образцах (EA40, EA42, EA43) наблюдаются два типа координации углерода: алмазоподобная sp^3 (размытый край поглощения в области 290 эВ)

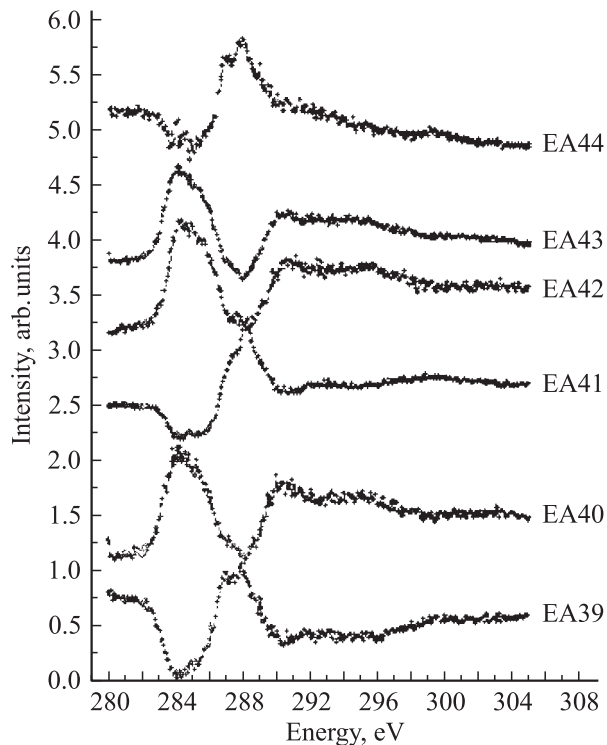


Рис. 5. СК-спектры поглощения исследуемых образцов $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$.

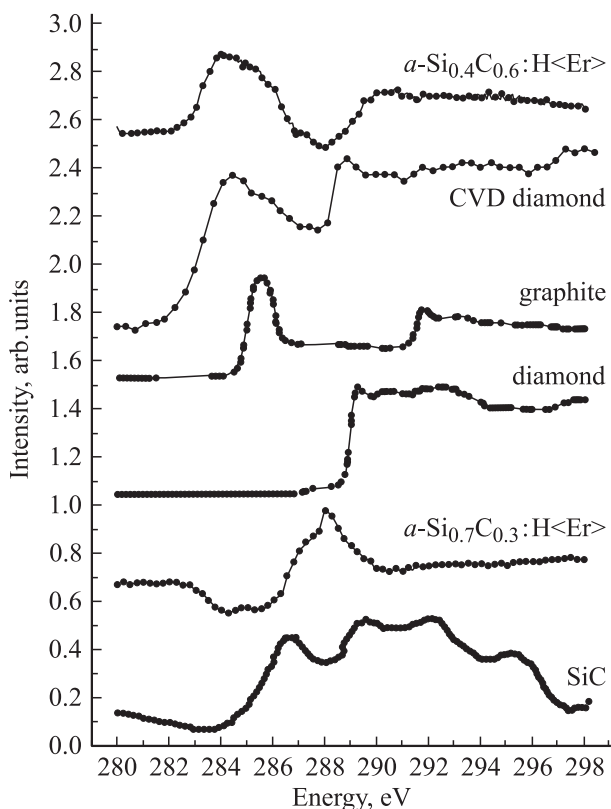


Рис. 6. СК-спектры поглощения типичных исследуемых образцов и эталонов. $a\text{-Si}_{0.4}\text{C}_{0.6}:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ — пленка EA43; $a\text{-Si}_{0.7}\text{C}_{0.3}:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$ — пленка EA41; спектры diamond, SiC, graphite приведены в [6], спектр двухфазной пленки CVD diamond — в [8].

и графитоподобная sp^2 (широкий максимум в области 284–286 эВ, характерный для графита); при этом полученные нами спектры близки к спектрам двухфазных пленок, исследованных в [8].

Таким образом, результаты исследований показывают, что в исследованных пленках углерод может иметь различную координацию.

Полученные данные сведены в таблицу. Приведен фазовый состав пленок (соотношение $a\text{-Si}:\text{H}$, $a\text{-SiC}:\text{H}$) как результат модельного анализа эмиссионных спектров пленок в сравнении с эталонными спектрами, а также указана погрешность (рис. 1–3). Указана координация атомов углерода, установленная из анализа XANES-спектров СК, приведенных на рис. 5 и 6. Приведены данные о наличии связей C–H, о которых свидетельствует характерный пик в области 288 эВ в спектрах поглощения СК (рис. 5). Восьмой столбец является обобщающим и показывает совокупный фазовый состав исследуемых пленок $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$.

Таким образом, результаты исследований пленок $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}\langle\text{Er}\rangle$, полученных методом PECVD из газовой смеси с различным соотношением компонент SiH_4 и CH_4 , показали, что пленки имеют в своем составе атомы кремния и углерода в различной координации. При этом кремний наблюдается в виде элементарного аморфного кремния и карбида кремния, и соотношение данных фаз в пленках зависит от состава газовой смеси. Атомы углерода могут образовывать связи с кремнием с координацией, близкой к координации в кристаллическом карбиде кремния, с образованием также заметного количества связей C–H. Кроме того, углерод может формировать в пленке фазу элементарного углерода с различной координацией, свойственной как графиту, так и алмазу.

Список литературы

- [1] *Физика гидрогенизированного аморфного кремния*, под ред. Дж. Джоунопулоса, Дж. Люковски (М., Мир, 1988) ч. II, с. 48.
- [2] В.А. Немошкаленко. *Теоретические основы рентгеновской эмиссионной спектроскопии* (Киев, Наук. думка, 1974) с. 376.
- [3] Э.Ю. Мануковский. Автореф. канд. дис. (Воронеж, 2000).
- [4] V.A. Fomichev, I.I. Zhukova, I.K. Polushina. *J. Phys. Chem. Sol.*, **29**, 1025 (1968).
- [5] В.А. Фомичев. *ФТТ*, **9**, 3034 (1967).
- [6] M.M. Garcia, I. Jimenez, L. Vazquez, C. Gomez-Aleixandre, J.M. Albella, O. Sanchez, L.J. Terminello, F.J. Himpsel. *Appl. Phys. Lett.*, **72** (17), 2105 (1998).
- [7] M. Lubbe, P.R. Bressler, W. Braun, G. Schaarschmidt, H.J. Hinneberg, D.R.T. Fresenius. *J. Anal. Chem.*, **361**, 602 (1998).
- [8] Y. Muramatsu, H. Takenaka, Y. Ueno, E.M. Gullikson, R.C.C. Perera. als.lbl.gov/als/compendium/AbstractManager/frontend/pagAuthors2.php?PersonID=106

Редактор Л.В. Шаронова

**A study of electronic and atomic
structures of $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}$ amorphous alloys
by ultrasoft X-ray spectroscopy**

V.A. Terekhov, E.I. Terukov, I.N. Trapeznikova,
V.M. Kashkarov, O.V. Kurilo, S.Yu. Turischev,
A.B. Golodenko, E.P. Domashevskaya*

Voronezh State University,
394006 Voronezh, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia