

Профессор Б.А. Голоденко, к.ф.-м.н. А.Б. Голоденко
(Воронеж. гос. ун-т. инж. технол.) кафедра информационных и управляющих систем,
тел. (473) 255-38-75

Методы квантовой химии и нанотехнологий в исследовании энергетических состояний аморфных тетраэдрических структур

Изложена методика и результаты экспериментального исследования энергетических состояний аморфного сплава гидрогенизированного карбида кремния. Показано применение энергетических спектров валентной зоны кремния для определения фазовой структуры его аморфного гидрогенизированного карбида. Установлена количественная зависимость доли карбидной фазы аморфного кремния в структуре его сплава от содержания метана в исходной газовой смеси.

The technique and results of an experimental research of power conditions of amorphous alloy hydrogenated carbide silicon is described. Application of power spectra of a silicon valence zone for definition phase structure of its amorphous hydrogenated carbide is shown. Quantitative dependence of a share carbide phases of silicon in structure of its alloy from the maintenance of methane in an initial gas mix is established.

Ключевые слова: квантовая химия, нанотехнологии, энергетическое состояние, аморфная структура

Известно, что в отличие от кристаллов, аморфные вещества обладают целым рядом оригинальных свойств, которые относят их к перспективным материалам современной техники – прежде всего традиционной и стремительно развивающейся нанoeлектроники. В частности, тройной аморфный сплав $Si-Ge-B$ отличается высокой проводимостью, термической стабильностью и химической стойкостью к растворам кислот и щелочей, что предопределяет его использование в силовых быстродействующих диодах с малыми потерями. Аморфный полупроводник As_2S_2 и аморфные халькогениды на основе Se и S применяются в качестве тонкоплёночных оптических волноводов, переключателей и модуляторов. Аморфные халькогенидные плёнки на основе Te находят применение в оптических запоминающих устройствах большого объёма памяти. К другим перспективным областям использования аморфных полупроводников относят электрофотографию и изготовление различных переключателей, в том числе с запоминанием. Разнообразные ожидания связываются с применением аморфных полупроводников с тетраэдрической атомной структурой и, в первую очередь, аморфного гидрогенизированного кремния $a-Si:H$ – в частности, для изготовления фотодатчиков высокой степени интеграции и устройств, формирующих изображения.

В промышленных условиях аморфные вещества с тетраэдрической структурой обычно получают в виде тонких плёнок различными способами осаждения их атомов на те или иные подложки. Среди таких способов наиболее известны напыление в вакууме, ионное распыление, химическое осаждение паров, плазменное разложение газов и электрическое осаждение полупроводникового материала. Применяется также ионная обработка кристаллов, обеспечивающая возникновение на их поверхности аморфного слоя. Вполне очевидно, что организация подобных процессов и управление ими относится к области нанотехнологий и квантовой химии. При этом особой актуальностью отличается задача освоения технологии аморфного сплава $a-Si_xC_{1-x}:H$. Сильное оптическое поглощение и высокие фотопроводящие свойства этого сплава уже сегодня обеспечивают солнечным батареям на его основе коэффициент полезного действия до 9,38 %, что, однако, недостаточно для промышленного применения и предполагает дальнейшее изучение его атомной структуры, энергетического спектра и других свойств.

Аморфный сплав гидрогенизированного карбида кремния обычно получают методом плазмохимического осаждения из смеси газовых фаз метана CH_4 и силана SiH_4 на подложку из монокристаллического кремния с одновременным гидрированием растущего матери-

ала $a-Si_xC_{1-x}$. Следует ожидать, что фазовая структура конечного материала существенно зависит от пропорций исходной газовой смеси. Отсюда сформулирована цель исследования – определение вариантов химических соединений, в которые вступают атомы кремния и ко-

личественная оценка их содержания в итоговом сплаве $a-Si_xC_{1-x}:H$. Для достижения поставленной цели использовано шесть рабочих образцов сплава $a-Si_xC_{1-x}:H$ (табл. 1), полученных указанным способом при разных пропорциях компонентов исходной смеси.

Т а б л и ц а 1

Структура образцов изучаемого сплава

№ п/п	Образец	Соотношение компонентов исходной газовой среды
1	№ EA39 $a-Si_{0,9}C_{0,1}:H$	0,9 SiH_4 + 0,1 CH_4
2	№ EA40 $a-Si_{0,8}C_{0,2}:H$	0,8 SiH_4 + 0,2 CH_4
3	№ EA41 $a-Si_{0,7}C_{0,3}:H$	0,7 SiH_4 + 0,3 CH_4
4	№ EA42 $a-Si_{0,6}C_{0,4}:H$	0,6 SiH_4 + 0,4 CH_4
5	№ EA43 $a-Si_{0,4}C_{0,6}:H$	0,4 SiH_4 + 0,6 CH_4
6	№ EA44 $a-Si_{0,3}C_{0,7}:H$	0,3 SiH_4 + 0,7 CH_4

Для выполнения анализа результатов эксперимента подготовлены эталоны гидрогенизированного кремния $Si:H$ № мм 257 и аморфного гидрогенизированного карбида кремния $a-SiC:H$. Эталон № мм 257 представляет собой подложку из монокристаллического кремния КДБ-10 с нанесённой на неё плёнкой гидрогенизированного аморфного кремния $a-Si:H$ толщиной 0,28 мкм. Плёнка нанесена методом осаждения из силана, при температуре подложки 380°C и давлении в рабочей камере 70 мТорр. Концентрация водорода в плёнке

составила 8,3 ат. %. Эталон аморфного гидрогенизированного карбида кремния изготовлен осаждением из смеси газовой фазы метана и силана на пластину монокристаллического кремния, нагретой до 350 °C при давлении в рабочей камере 7 мТорр.

Натурный эксперимент с рабочими образцами проведён на спектрометре-монохроматоре РСМ-500 стандартной комплектации по методике, изложенной в [1] и проиллюстрированной схемой рис. 1.

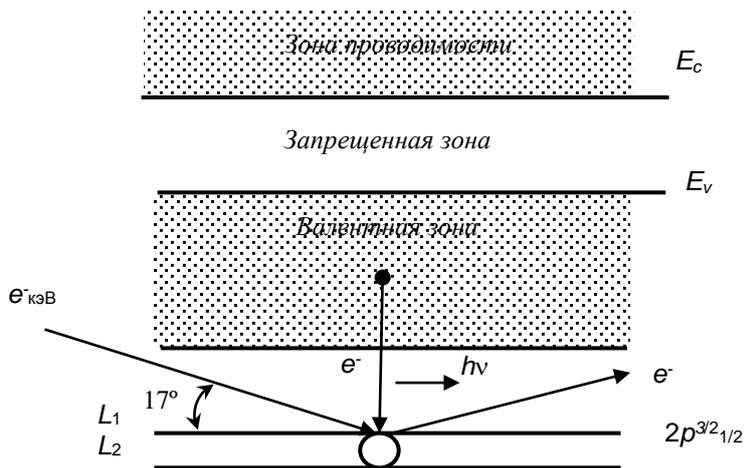


Рис. 1. Принципиальная схема эксперимента: E_c – энергия дна зоны проводимости; E_v – энергия потолка валентной зоны; L_1, L_2 – уровни остовов атомов кремния

В ходе эксперимента на поверхность очередного образца под углом $\sim 17^\circ$ направляется поток ультрамягкого рентгеновского излучения мощностью 3 кэВ. При этом анодный ток не превышает 2 мА. Такой режим облуче-

ния обеспечивает до 100 % квантового выхода, не допускает структурных изменений материала образца, сохраняя, тем самым, его свойства и создаёт вакансии на уровнях $L_{2,3}$, сообщая находящимся на них электронам энергию свя-

зи и удаляя их из атома. Образованная вакансия предназначена для всякого электрона валентной зоны (рис. 1), который, переходя на уровни $L_{2,3}$, обнаруживает себя испускаемым при этом квантом $h\nu$. Конструкция спектрометра РСМ-500 позволяет зарегистрировать такой квант, определить его энергию и набрать статистику подобных регистраций в заданном интервале энергий. Для этого угловые пределы движения дифракционной решётки прибора регламентируются интервалом энергий кванта от 80 до 99 эВ, испускаемых электроном при его переходе из валентной зоны на остовый уровень. При этом техника построения точек спектра ведётся с усреднением длины волны подсчитанных квантов, и поэтому возникает некоторое искажение получаемых спектров. Для уменьшения такого искажения углы начала и завершения подсчёта квантов выбраны так,

чтобы энергия регистрируемых квантов для этих углов не превышала 0,3 эВ. Влияние случайных шумов на результаты эксперимента минимизировано снятием для каждого образца двух спектров, их усреднением и сглаживанием методом быстрого дискретного преобразования Фурье. Обработанные таким образом экспериментальные энергетические спектры образцов № EA39 и № EA44 (табл. 1) в качестве примера даны на рис. 2.

В итоге натурального эксперимента как первого этапа исследования для каждого рабочего образца сплава аморфного кремния построены ультрамягкие рентгеновские энергетические спектры валентной зоны кремния, примеры которых даны на рис. 2. После Фурье-сглаживания, удаления фона и нормирования исходные спектры рис. 1 приняли вид рис. 3.

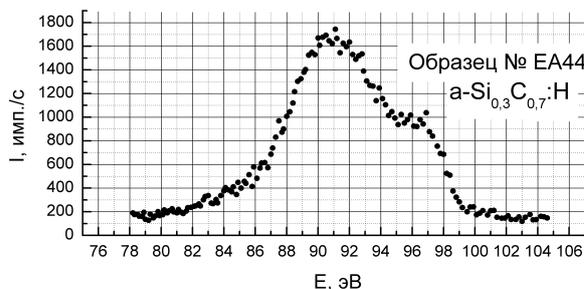
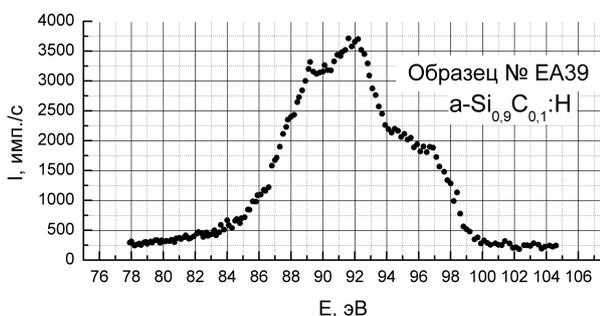


Рис. 2. Экспериментальные рентгеновские спектры рабочих образцов сплава $a-Si_xC_{1-x}:H$, где E – энергия квантов, испущенных электронами при переходе из валентной зоны на остовые уровни атомов кремния и зарегистрированных спектрометром; I – количество таких регистраций для каждого значения энергии E

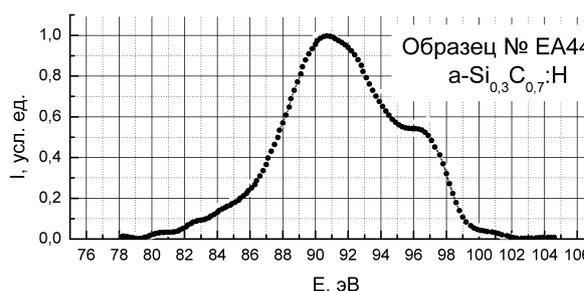
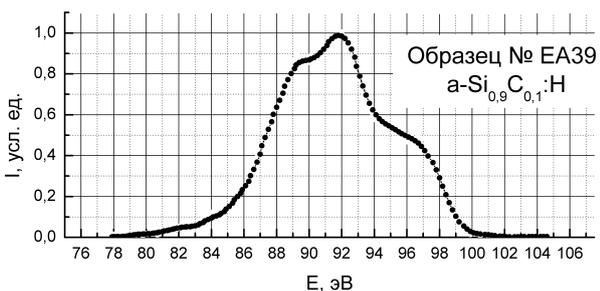


Рис. 3. Рентгеновские спектры образцов после обработки

Экспериментальные спектры рабочих образцов (рис. 3) отражают плотность состояний валентных электронов кремния и позволяют определить структуру и процентное содержание его химических соединений в каждом образце. Для выполнения подобного анализа кроме спектра изучаемого образца (рис. 3) необходимы эталонные спектры веществ, присутствие которых предполагается обнару-

жить в образце. Поскольку в рабочих образцах ожидалось наличие соединений $a-Si:H$ и $a-SiC:H$, то для фазового анализа на том же приборе в качестве эталонных подготовлены спектры образцов материала $a-Si:H$ (эталон № мм257) и $a-SiC:H$ (рис. 4). Проинтерпретировать эталонные спектры рис. 4 удобно в сравнении с эталонным спектром химически чистого кристаллического

кремния, полученного аналогично и показан-

ного на рис 5.

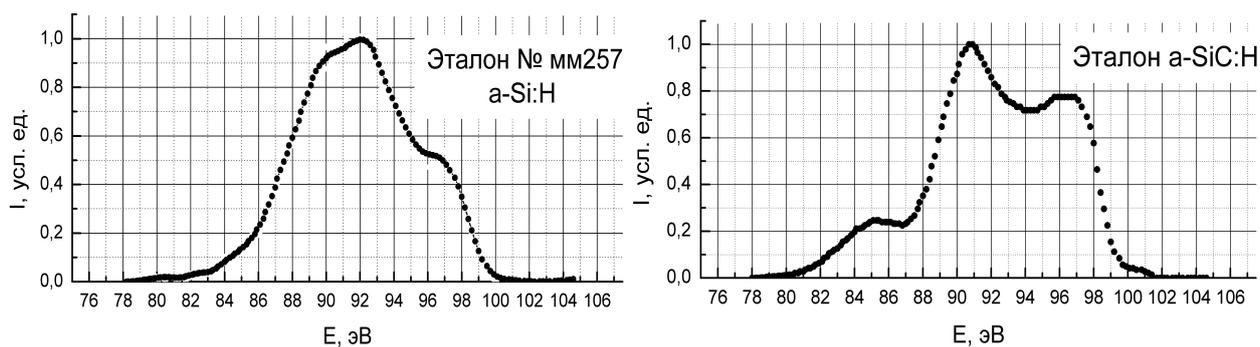


Рис. 4 Рентгеновские спектры эталонов

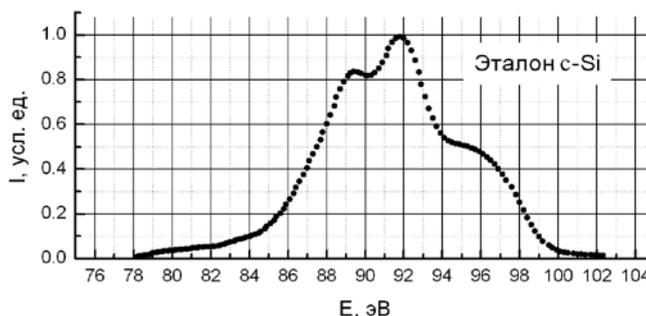


Рис. 5 Рентгеновский спектр кристаллического кремния

Сравнение показывает, что энергетический спектр аморфного гидрогенизированного кремния $a-Si:H$ (левый график рис. 4) сохраняет главный максимум при $E=92$ эВ, характерный для кристаллического кремния и соответствующий $Si-3s$ состояниям. Также сохраняется левый, смещённый в высокоэнергетическую область, слабо выраженный максимум ($E=90$ эВ), превосходящий, однако, по интенсивности аналогичный максимум в спектре кристаллического кремния ($E=89$ эВ). В сравнении со спектром кристаллического кремния спектр аморфного гидрогенизированного кремния не имеет резких максимумов, а его правое плечо соответствует $Si-3p$ состояниям и отличается более коротким спадом.

Спектр аморфного гидрогенизированного карбида кремния $a-SiC:H$ – правый график рис. 3, имеет три характерных максимума. Главный из них при $E=91$ эВ – наиболее интенсивный и соответствует $Si-3s$ состояниям. При $E=96$ эВ имеется второй, широкий максимум, соответствующий $2p$ состояниям углерода и менее интенсивный, чем первый, энергетически соответствует правому плечу спектра аморфного кремния. Третий, наименее интенсивный максимум при $E=85$ эВ соответствует $2s$ состояниям углерода. Итоги сравнительного

анализа спектров аморфного гидрогенизированного кремния $a-Si:H$, аморфного карбида кремния $a-SiC:H$ (рис. 4) и кристаллического кремния (рис. 5) подтверждают правомерность их использования в качестве эталонных для определения фазовой (атомной) структуры рабочих образцов.

В результате фазового анализа материала образцов $a-Si_xC_{1-x}H$ (табл. 1) по их энергетическим спектрам установлено:

- все образцы № ЕА39-44 содержат соединение аморфного гидрогенизированного кремния, поскольку их спектры, имея характерные максимумы, обнаруживают явное сходство с эталонным спектром $a-Si:H$;

- в сравнении с образцом № ЕА39 образцы № ЕА40-44 отличаются более высоким содержанием аморфного гидрогенизированного кремния, проявляя повышенное сходство с его эталонным спектром;

- в структуре образца № ЕА39 присутствует фаза кристаллического кремния, так как его спектр, имея максимум при $E=89,3$ эВ, выражает сходство с эталонным спектром кристаллического кремния, при этом образцы № ЕА40-44 кристаллической фазы кремния не содержат, о чём говорит отсутствие в их спек-

трах характерных максимумов эталонного спектра кристаллического кремния;

- образец № EA39 аморфного карбида кремния не содержит, на что указывает отсутствие в его спектре типичных элементов эталонного спектра $a\text{-SiC:H}$;

- образцы № EA40-44 в своей структуре аморфный карбид кремния имеют, и доля его содержания от образца № EA40 к образцу № EA44 возрастает, на что указывает постепенное проявление максимума при $E=91$ эВ и увеличение интенсивности правого плеча их спектров; другим признаком последовательного увеличения в образцах № EA40-44 концентрации амор-

фного карбида кремния служит характерное для его эталонного спектра увеличение низкоэнергетического «хвоста» при $E=84$ эВ.

Количественная оценка содержания соединений кремния в структуре материала образцов $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ (табл. 2) выполнена на основе программной реализации методики, разработанной на кафедре физики твёрдого тела Воронежского государственного университета. На основании данных табл. 2 построен график (рис. 6) влияния доли метана CH_4 в исходной газовой смеси при изготовлении образцов на итоговое содержание в них аморфного гидрогенизированного карбида кремния $a\text{-SiC:H}$.

Т а б л и ц а 2

Долевое содержание веществ $a\text{-Si:H}$ и $a\text{-SiC:H}$ в образцах № EA39 – 44

Образец	Доля $a\text{-Si:H}$, %	Доля $a\text{-SiC:H}$, %	Погрешность оценки, %
№ EA39 $a\text{-Si}_{0,9}\text{C}_{0,1}\text{H}$	100	0	5
№ EA40 $a\text{-Si}_{0,8}\text{C}_{0,2}\text{H}$	87	13	2
№ EA41 $a\text{-Si}_{0,7}\text{C}_{0,3}\text{H}$	79	21	3
№ EA42 $a\text{-Si}_{0,6}\text{C}_{0,4}\text{H}$	83	17	2
№ EA43 $a\text{-Si}_{0,4}\text{C}_{0,6}\text{H}$	74	26	3
№ EA44 $a\text{-Si}_{0,3}\text{C}_{0,7}\text{H}$	66	34	6

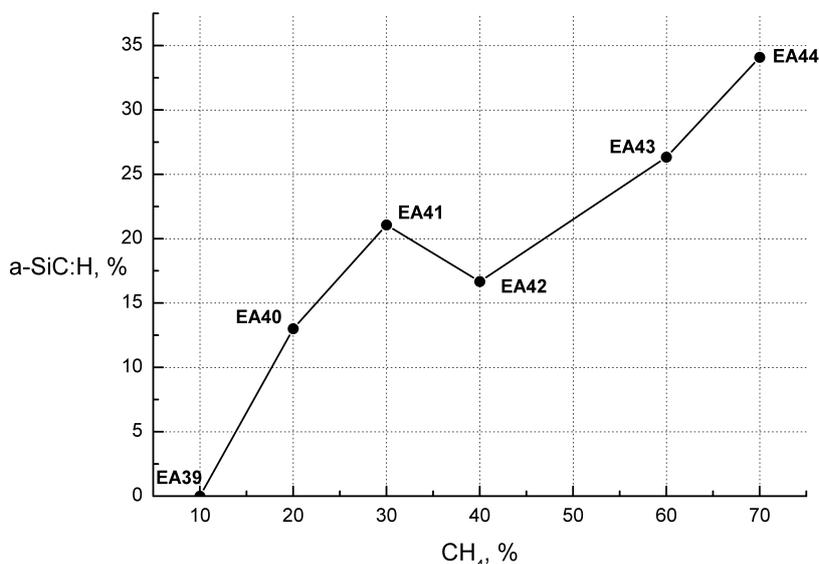


Рис. 6. Содержание $a\text{-SiC:H}$ в образцах в зависимости от доли метана в исходной газовой смеси

График рис. 6 показывает, что при 10 % содержании метана в исходной газовой смеси карбид кремния в образце не образуется, и даже при 70 % концентрации метана содержание карбида кремния в материале образца не превышает 35 %. Стоит предположить, что в атомной структуре $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ образование связей C-H энергетически предпочтительней иных углеродных связей. Не исключено также

образование связей C-C типа алмаза или графита. Именно поэтому в образце № EA39 все 10 % метана ушли на образование только подобных связей, а связи Si-C-H не образованы. Аналогично, при 70 % содержании CH_4 в исходной смеси для образца № EA44, только часть метана ушла на образование карбида кремния, остальная часть метана потрачена на образование C-H и C-C связей. На уровне

40 % содержания метана в исходной газовой смеси на графике рис. 6 заметно падение в количественном образовании карбида кремния в образцах. Это явление можно объяснить тем, что с увеличением содержания углерода в плёнках $a-Si_xC_{1-x}:H$ до 0,4 (образец № EA42), координационное число атомов С уменьшается с четырёх до трёх [2].

В результате атомы углерода имеют не четырёх, а трёх ближайших соседей – в карбиде кремния это атомы Si, и общее содержание соединения $a-SiC:H$ в образцах уменьшится.

В целом, в качестве основного результата выполненного исследования, следует рассматривать экспериментально установленную зависимость содержания карбидной фазы кремния в сплаве $a-Si_xC_{1-x}:H$ от содержания метана в исходной газовой смеси. Следует полагать, что такая зависимость обусловлена плавной перестройкой энергетического спектра валентной зоны кремния с изменением содержания углерода в сплаве и

позволяет целенаправленно управлять процессом его синтеза для получения материала с желаемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1 Зимкина, Т. М. Ультралагкая рентгеновская спектроскопия [Текст] / Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. – 131 с.

2 Аморфные полупроводники и приборы на их основе [Текст]: пер. с англ. / под ред. Й. Хамакавы. – М.: Металлургия, 1986. – 376 с.

REFERENCES

1 Zimkin, T. M. Ultrasoft X-ray spectroscopy [Text] / T.M. Zimkin, V.A. Fomichev. - L: Publishing LSU, 1971. - 131 p.

2 Amorphous semiconductors and devices based on them [Text] translation from English. / Edited by J. Hamakavy. - M.: Metallurgy, 1986. - 376 p.