

УДК 537.531 : 539.2

© 1991

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ Д-СОСТОЯНИЙ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ α -Si : H МЕТОДОМ УЛЬТРАМЯГКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Л. А. Балагуров, Н. Ю. Карпова, В. А. Терехов,
С. Н. Тростянский, Э. П. Домашевская

Исследовался энергетический спектр локализованных состояний в объеме и на поверхности α -Si : H и α -SiN_x : H методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии. При калибровке интенсивности эмиссионного SiL_{2,3}-спектра (I_m) применялся метод постоянного фотоответа для определения концентрации Д-центров (N_d). Получена логарифмическая зависимость $I_m = \lg(N_d)$. Определены параметры пика Д-центров и ширины экспоненциальных хвостов Урбаха для всех исследуемых образцов, которые хорошо согласуются с результатами других методов. Показано, что метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии может быть использован для определения плотности локализованных состояний, образованных оборванными связями кремния в объеме и на поверхности α -Si : H.

В типичных слоях аморфного гидрогенизированного кремния толщиной ~ 1 мкм с плотностью глубоких локализованных состояний (Д-центров), образованных оборванными связями кремния, порядка 10^{16} см⁻³ и менее поверхностные состояния существенно влияют на результаты измерений оптического поглощения, эффекта поля и др. методов [1]. Плотность Д-центров в приповерхностной области, согласно [2-4], находится в диапазоне $10^{11} - 10^{13}$ см⁻² и зависит от уровня легирования. Ранее проведенные исследования энергетического распределения плотности локализованных состояний $N_d(E)$ в α -Si : H указанными выше методами, как правило, не учитывали влияния поверхности, и, в частности, определенная из измерений спектров оптического поглощения $N_d(E)$ [5-8], по нашему мнению, является суперпозицией поверхностных и объемных локализованных состояний (ЛС). Подтверждением этого является аномально большая величина ширины пика на полувысоте (FWHM), равная 0.3—0.4 эВ. В то же время работы, посвященные изучению распределения плотности поверхностных Д-состояний в α -Si : H, почти совсем отсутствуют (за редким исключением), а приведенные в имеющихся работах результаты представляются недостаточно обоснованными. В [9], например, из исследований контактной разности потенциалов методом Кельвина были получены термические энергии активации двух уровней Д-центров в предположении о независимости плотности поверхностных состояний от уровня легирования, что противоречит данным настоящей работы и [2, 3]. В работах [10, 11] прямым методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРС) в нелегированном α -Si : H был обнаружен хвост плотности состояний непосредственно за потолком валентной зоны (E_v), интенсивность которого мало изменялась с глубиной анализа, и два максимума плотности ЛС при энергии $\sim E_v + 1$ эВ и $E_v + 1.4$ эВ, первый из которых уменьшается с глубиной анализа, а второй наблюдается лишь в поверхностных слоях.

В настоящей работе метод ультрамалой рентгеновской спектроскопии был использован для исследования распределения плотности ЛС, образованных оборванными связями Si в объеме и на поверхности α -Si:H. В отличие от других методов, в которых, как правило, интерпретация результатов измерений усложняется необходимостью учитывать распределение как начальных, так и конечных состояний переходов носителей заряда, у использованного нами метода конечными состояниями являются фиксированные по энергии локальные уровни. В результате наблюдающийся $SiL_{2,3}$ -спектр с точностью до вероятности перехода отражает распределение плотности занятых $s+d$ -состояний в валентной зоне (ВЗ) и в щели подвижности, и поэтому спектр излучения, наблюдаемый в коротковолновой области (непосредственно за E_g), представляет собой пик, отражающий форму распределения только D-центров. Было найдено, что максимум пика излучения в щели подвижности имеет энергию относительно E_g , близкую к энергии максимума пика фотоэмиссии для аналогичных переходов, а пик излучения от приповерхностной области сдвинут на $\sim 0.1 \div 0.15$ эВ в сторону зоны проводимости.

1. Образцы и методы измерений

Все образцы α -Si:H и α -SiN_x:H были получены методом разложения моносилана в плазме тлеющего разряда при температуре подложки 270—290 °С и мощности 10—15 Вт с добавлением фосфина или диборана при легировании. Исследовались как нелегированные образцы α -Si:H, так и легированные бором с концентрацией бора (c_B) в пленке $\sim 10^{17}$ и $\sim 10^{20}$ см⁻³, а также образцы α -Si:H(P), легированные фосфором с $c_P \sim 1 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($\sim 10^3$ Ом⁻¹·см⁻¹) (см. таблицу). Концентрации В и Р в плен-

Параметры,
характеризующие распределение плотности локализованных состояний
в щели подвижности исследованных образцов

Образец	Объем				Поверхность		
	E_f , эВ	E_m , мэВ	N_d , см ⁻³	FWHM, эВ	E_m , мэВ	N_s , см ⁻²	FWHM, эВ
Нелегированный α -Si:H	0.77	65	$4 \cdot 10^{16}$ *	0.23	100	$5-7 \cdot 10^{12}$	0.35
Слабелегированный α -Si:H (В)	0.84	70	$9 \cdot 10^{16}$	0.25	107	$5-7 \cdot 10^{12}$	0.36
Легированный α -Si:H (В)	0.5	80	$4 \cdot 10^{17}$	0.26	109	$8 \cdot 10^{12}-10^{13}$	0.42
	0.45	90	$6 \cdot 10^{17}$	0.26	112	$9 \cdot 10^{12}-10^{13}$	0.42
α -SiN _x :H $x=0.15$	0.3	95	$8 \cdot 10^{17}-10^{18}$	0.25	100	$2-6 \cdot 10^{13}$	0.40
	0.8	100	$1.3 \cdot 10^{17}$ **	—	100	$8 \cdot 10^{12}$	0.40
		и 250					

* Данные ЭПР и из оптического поглощения.

** Данные ЭПР.

как определялись методом масс-спектрометрии вторичных ионов (SIMS). Плотность оборванных связей определялась или методом ЭПР, или по примесной полосе спектров оптического поглощения, которые в свою очередь измерялись методом постоянного фототовета [12]. Толщина образцов составляла 1.5—2.5 мкм. Погрешность измерения объемной плотности оборванных связей не превышала 30 %.

Положение уровня Ферми (E_f), полученное из наклона температурной зависимости равновесной проводимости, приведено в таблице.

На рис. 1 представлены $\text{SiL}_{2,3}$ -эмиссионные спектры в области коротковолнового края нелегированного образца $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ (см. таблицу) после возбуждения электронами с различными энергиями. Энергии возбуждающих электронов изменялись от 1 до 6 кэВ, что с учетом соответствующего увеличения глубины максимума генерации рентгеновского излучения [13] позволило анализировать слои $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ на глубине d от 100 Å (1 кэВ) до 1000 Å (6 кэВ). Эта коротковолновая область эмиссионного спектра, нормированная относительно максимальной интенсивности соответствующего спектра ВЗ (спектр ВЗ не приведен), отражает распределение плотности ЛС в щели подвижности и была использована нами для анализа этого распределения. Из приведенных на рис. 1 спектров видно, что при увеличении энергии электронного пучка наблюдающийся на спектре пик

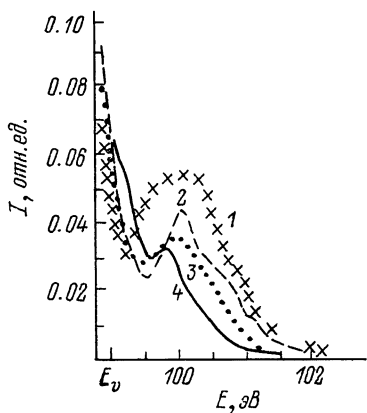


Рис. 1. Эмиссионный $\text{SiL}_{2,3}$ -спектр в области локализованных состояний в щели подвижности нелегированного $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ после возбуждения электронами с различными энергиями.

1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 6 кэВ.

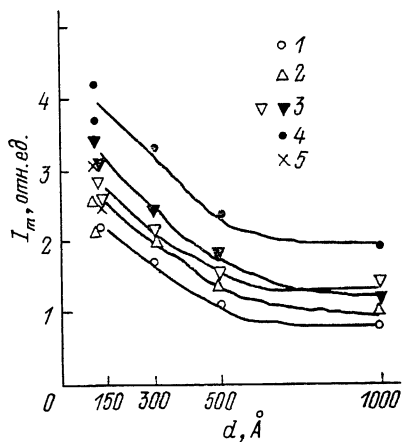


Рис. 2. Зависимость интенсивности излучения в максимуме пика от d для различных образцов $\alpha\text{-Si}:\text{H}$.

1 — $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ нелегированный; 2 — $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ (В) слаболегированный бором; 3 — данные по двум образцам $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ (В), легированным бором; 4 — $\alpha\text{-Si}:\text{H}$ (Р), легированный фосфором; 5 — $\alpha\text{-SiN}_x:\text{H}$ только для $d=100$ Å.

уменьшается в 2—3 раза по амплитуде и смещается на 0.1—0.15 эВ в область меньших энергий, т. е. к E_g . Отсчет энергий производится относительно уровня $\text{Si}2p$, участвующего в электронном переходе ВЗ (ЛС) $\rightarrow 2p$, в результате которого генерируется $L_{2,3}$ -спектр.

На рис. 2 представлена зависимость интенсивности излучения в максимуме пика (I_m) от d для различных образцов. Наблюдающееся для всех образцов уменьшение интенсивности в этой области спектра с ростом d объясняется тем, что с увеличением глубины анализа (до $E=6$ кэВ) генерация излучения из приповерхностной области уменьшается и основной вклад в получаемый $\text{SiL}_{2,3}$ -спектр идет от объема. При генерации носителей заряда в узкой приповерхностной области ($E=1$ кэВ) спектр излучения обусловлен распределением $N_d(E)$ вблизи поверхности. Согласно [2, 14], плотность оборванных связей в приповерхностной области существенно превышает плотность дефектов в объеме, что согласуется с экспериментальными результатами. Этот вывод подтверждается также тем фактом, что повторные измерения приводят обычно к значительному разбросу интенсивности излучения при энергии электронов 1 кэВ (величина разброса приведена на рис. 2), который уменьшается при возрастании энергии электронов и практически исчезает при энергии 6 кэВ. Последний факт, а также насыщение зависимости интенсивности излучения

от d при возрастании энергии электронов свидетельствуют об основном вкладе объема в интенсивность излучения по крайней мере при 6 кэВ.

В объеме материала легирование, как известно, приводит к практически одинаковому росту плотности оборванных связей при легировании как бором, так и фосфором [15, 16]. На эмиссионных спектрах также наблюдается рост интенсивности при переходе от нелегированного к легированному (как фосфором, так и бором) α -Si : H, что хорошо видно по $I_{\text{ин}}$ для соответствующих образцов на рис. 1.

Для определения распределения по энергии плотности локализованных состояний в щели подвижности α -Si : H необходимо было прежде всего найти количественную связь интенсивности излучения с плотностью

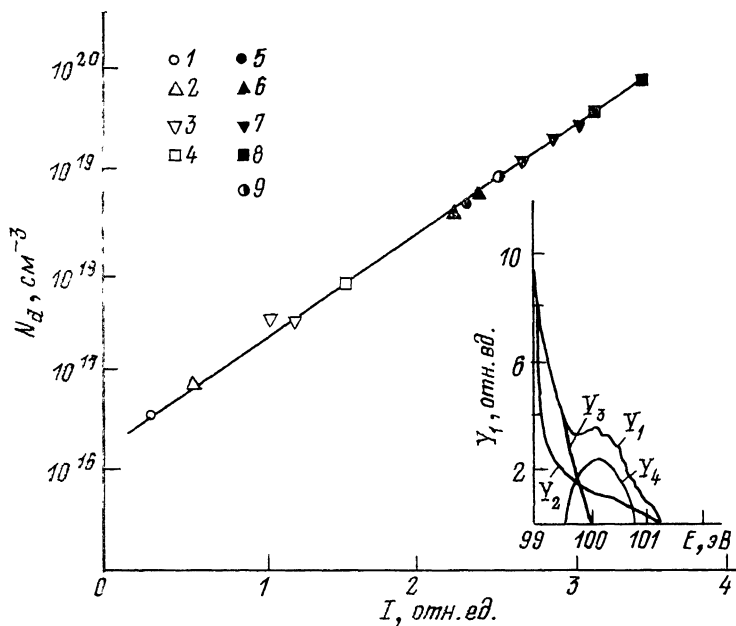


Рис. 3. Зависимость концентрации D-состояний, полученной из оптического поглощения, от интеграла интенсивности пика в эмиссионном спектре.

1 — α -Si : H нелегированный; 2 — α -Si : H (B) слаболегированный бором; 3 — α -Si : H (B), данные по двум образцам, легированным бором; 4 — α -Si : H (P), легированный фосфором; 5—8 — полученные значения N_d в узкой приповерхностной области для тех же образцов соответственно; 9 — для α -SiN_x : H. На вставке — способ разделения высокоэнергетического SiL_{2,3}-спектра. Y_1 — экспериментальный спектр, Y_2 — спектр монокристаллического кремния, Y_3 — хвост Урбаха, Y_4 — гауссовый пик.

локализованных состояний. По данным наших исследований спектров ЛС в ионно-имплантированном кремнии методом УМРС при сравнении относительной интенсивности максимума ЛС в SiL_{2,3}-спектре легированного кремния с концентрацией активированной донорной примеси, измеренной методом сопротивления растекания, наблюдалась близкая к логарифмической зависимость интенсивности спектра от плотности локализованных состояний [17]. Подобная зависимость была получена и для α -Si : H.

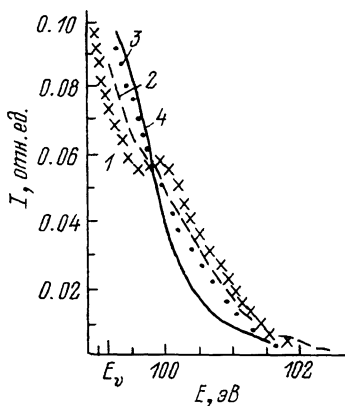
На рис. 3 представлена зависимость плотности оборванных связей от интеграла интенсивности пиков излучения $L_{2,3}$ при $d=1000 \text{ \AA}$ (энергия электронов 6 кэВ). Видно, что зависимость близка к логарифмической: $\lg N_d = kI$, где $k = \text{const}$. С помощью полученной зависимости была оценена плотность оборванных связей в приповерхностной области (энергия электронов 1 кэВ), которая составляет $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ в нелегированных и легированных бором образцах и $10^{19} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в образце, легированном фосфором. Эти значения приводят к поверхностной плотности оборванных связей $N_s = 10^{12} - 10^{13}$ и $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ соответственно, что согласуется с литературными данными [2-4, 14]. Этот факт также подтверждает близкий

к логарифмической зависимости интенсивности излучения от плотности оборванных связей.

Предполагаемая логарифмическая зависимость интенсивности излучения от N_d после вычитания Y_2 (высокоэнергетический край $SiL_{2,3}$ -спектра монокристаллического кремния) позволяет разделить высокоэнергетические области $SiL_{2,3}$ -спектра на область экспоненциальной зависимости распределения плотности локализованных состояний и гауссовый пик. На спектре излучения — это соответственно линейная зависимость $Y_3 = A - E_m E$ и парабола $Y_4 = \lg N_t - 0.5 (w^2 / (E - E_t)^2)$ (рис. 3, б), где E — энергия от края валентной зоны (E_v); E_m — ширина хвоста Урбаха; w (FWHM = 2.35 w), $\lg N_t$, E_t — параметры гауссова пика: полуширина, амплитуда максимума и его положение на шкале энергий соответственно. Такой характер распределения плотности локализованных состояний в щели подвижности α -Si : H является типичным для этого материала и указанные два участка соответствуют участку экспоненциальной зависимости края валентной зоны (хвост Урбаха) с характерным наклоном 60—100 мэВ и области дефектного пика Д-центров гауссового вида [12, 18].

Рис. 4. Эмиссионный $SiL_{2,3}$ -спектр в области локализованных состояний в щели подвижности α -SiN_x : H после возбуждения электронами с различными энергиями.

1 — 1, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 6 кэВ.



В результате было получено, что для нелегированных слоев при энергии электронов 6 кэВ и $d=1000 \text{ \AA}$, $E_m \sim 60$ мэВ, что прекрасно согласуется с данными для этого параметра, полученными другими методами, например из анализа спектров оптического поглощения. При уменьшении энергии электронов до 1 кэВ E_m увеличивается до значений 100—110 мэВ, что свидетельствует о возрастании разупорядоченности слоев в приповерхностной области. Легирование материала приводит к увеличению общей разупорядоченности в пленке и к возрастанию N_d . Так, при увеличении степени легирования бором E_m увеличивается до 90 мэВ, а для сильно легированного образца α -Si : H(P) $E_m=100$ мэВ. Эти значения близки к соответствующим значениям, полученным в [3, 8]. Легирование бором или фосфором не приводит к изменению положения максимума пика ($E_t=1$ эВ); увеличивается его величина от $N_d=4 \cdot 10^{16}$ (нелегированный материал) до значений $N_d \sim 10^{17} \div 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ для α -Si : H(B) и $N_d \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для α -Si : H(P) (см. таблицу и рис. 3, а). Найденные величины для полной ширины на полувысоте пика дефектных состояний FWHM = 0.2 ÷ 0.25 эВ для объема и FWHM = 0.3 ÷ 0.4 эВ в приповерхностном слое хорошо согласуются с данными, полученными другими методами (оптическое поглощение [12, 18] и фотолюминесценция [19]) для ширины пика в щели подвижности α -Si : H.

В настоящей работе исследовался также образец α -SiN_x : H ($x=0.15$). Спектры излучения этого образца в области высоких энергий аналогичны спектрам α -Si : H, однако край E_g сдвинут на 0.2 эВ в сторону больших энергий, а пик ЛС проявляется менее контрастно на фоне хвоста Урбаха (рис. 4). Поскольку изменение величины E_g происходит в основном за счет изменения E_v , этот факт свидетельствует об уменьшении E_g в SiN_x : H. Из измерений спектров оптического поглощения нами получено меньшее изменение E_g в SiN_x : H для данного x и концентрации водорода < 10 ат. % ($E_g=1.62$ эВ) по сравнению с α -Si : H ($E_g=1.7$ эВ). Пик дефектных состояний в приповерхностном слое совпадает по положе-

нию и величине с аналогичным пиком в легированных $a\text{-Si} : \text{H}$, при увеличении энергии электронов он исчезает, а на спектре излучения можно выделить две экспоненты, переходящие одна в другую с $E_m = 100$ и 210 мэВ. На спектре поглощения в видимой области ($\hbar\omega < 1.4$ эВ) были также обнаружены два экспоненциальных участка с близкими к указанным выше E_m ; пик в распределении плотности состояний не наблюдался. Это означает, по-видимому, что плотность оборванных связей не превышает спадающей по экспоненте в глубь щели подвижности плотности фоновых локализованных состояний $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$ (согласно данным ЭПР, при таком составе плотность оборванных связей составляет $1.3 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$). Из спектра излучения, полученного при 1 кэВ ($d = 100$ Å), для $a\text{-SiN}_x : \text{H}$ были найдены параметры пика Д-центров в приповерхностной области (см. таблицу); положение этого пика не отличается от E_i на поверхности $a\text{-Si} : \text{H}$.

Таким образом, в настоящей работе найдено распределение плотности локализованных состояний в щели подвижности $a\text{-Si} : \text{H}$ и $a\text{-SiN}_x : \text{H}$ в приповерхностной области. Показано также, что метод ультрамягкой рентгеновской спектроскопии может быть использован для определения плотности локализованных состояний, образованных оборванными связями кремния в объеме и на поверхности $a\text{-Si} : \text{H}$.

Список литературы

- [1] Amorphous and liquid semiconductors. Proc. of 12th Int. Conf. / Ed. M. Matyas, J. Kocka and B. Velicky. Amsterdam, 1987. 1523 p.
- [2] Wagner I., Stasiewski H., Abeles B., Lanford W. A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 12. P. 7080—7086.
- [3] Hasegawa S., Shimizu S., Kurata Y. // Phil. Mag. B. 1984. V. 49. N 5. P. 521—532.
- [4] Winer K., Ley L. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97/98. Pt 1. P. 703—706.
- [5] Triska A., Shimizu I., Kocka J., Tichy L., Vanecek M. // J. Non-Cryst. Solids. 1983. V. 59/60. Pt I. P. 493—496.
- [6] Jackson W. B., Amer N. M. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 8. P. 5559—5563.
- [7] Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. // ФТП. 1985. Т. 19. № 1. С. 48—52.
- [8] Pierz K., Hilgenberg B., Mell H., Weiser G. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97/98. Pt I. P. 63—66.
- [9] Siefert J.-M. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 114. Pt I. P. 744—746.
- [10] Terekhov V. A., Trostyanskii S. N., Domashevskaya E. P., Golikova O. A., Mezdrogina M. M., Sorokina K. L., Kazanin M. M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 138. N 2. P. 647—653.
- [11] Domashevskaya E. P., Golikova O. A., Terekhov V. A., Trostyanskii S. N. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 90. Pt I. P. 135—137.
- [12] Балагуров Л. А., Карпова Н. Ю., Омеляновский Э. М., Пинскер Т. Н., Стариков М. Н. // ФТП. 1986. Т. 20. № 3. С. 550—552.
- [13] Шулаков А. С., Степанов А. П. // Поверхность. 1988. № 10. С. 146—148.
- [14] Favre M., Curtins H., Shah A. V. // J. Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97/98, Pt I. P. 731—734.
- [15] Балагуров Л. А., Омеляновский Э. М., Примбетов К. К., Стариков М. Н. // ФТП. 1988. Т. 22. № 11. С. 1967—1971.
- [16] Street R. A. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 49. N 16. P. 1187—1190.
- [17] Терехов В. А., Медведов Н. М., Андреев В. М., Кашкаров В. М., Домашевская Э. П. // Поверхность. 1984. № 6. С. 91—96.
- [18] Kocka J., Vanecek M., Schauer F.-J. // Non-Cryst. Solids. 1987. V. 97/98. Pt I. P. 715—722.
- [19] Branz H. M. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 8. P. 5107—5115.

Государственный
научно-исследовательский и проектный
институт редкометаллической промышленности
«ГИРЕДМЕТ»

Поступило в Редакцию
21 ноября 1990 г.
В окончательной редакции
29 мая 1991 г.