

Изменения локальной плотности электронных состояний и ближнего порядка в аморфных пленках гидрированного кремния

© В.А. Терехов, А.Ф. Хохлов*, Н.С. Ковалева, В.М. Кашкаров, Д.А. Хохлов*, Э.П. Домашевская

Воронежский государственный университет,
394693 Воронеж, Россия

* Нижегородский государственный университет,
603600 Нижний Новгород, Россия

(Поступила в Редакцию 18 марта 1996 г.
В окончательной редакции 16 мая 1996 г.)

Методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии обнаружено изменение характера энергетического распределения валентных состояний кремния после отжига пленок $a\text{-Si:H}$ при температуре 500°C . Это выражается в появлении трех четких максимумов плотности состояний на расстоянии 3.5, 7.2 и 10.2 eV от потолка валентной зоны, что свидетельствует об упорядочении структурной сетки $a\text{-Si:H}$. Энергетическое расстояние между максимумами ($E - E_v = 7.2$ и 10.2 eV) подтверждает электронографические данные об уменьшении межатомного расстояния кремний-кремний на 0.2 \AA по сравнению с кристаллом. Наличие третьего максимума ($E - E_v = 3.5$ eV) связано с изменением характера гибридизации s - p -функций кремния при уменьшении координационного числа.

Пленки аморфного гидрированного кремния $a\text{-Si:H}$ находят все более широкое применение в производстве тонкопленочных солнечных батарей, микроэлектронных схем, устройств преобразования и расширения видеоинформации и т.д. [1]. Как правило, в этих пленках сохраняется ближний порядок, характерный для кристалла, с наличием четырех ковалентно-связанных соседних атомов и с разбросом в длинах и углах связи в пределах 10%. Последнее и обуславливает отсутствие дальнего порядка. Формирование тонкопленочных устройств часто требует нагрева выше 350°C . В то же время известно [2], что отжиг пленок $a\text{-Si:H}$ при температурах выше 350°C может привести к реконструкции структурной сетки в результате выхода водорода и изменению их электрических и оптических свойств. В [3] электронографическим методом обнаружено резкое уменьшение числа ближайших соседей от четырех до двух и сокращение межатомного расстояния после отжига пленок $a\text{-Si:H}$ при 500°C . Ранее в работах [4–6] при исследовании влияния термических отжигов $a\text{-Si:H}$ в интервале температур $300\text{--}750^\circ\text{C}$ на характер энергетического распределения плотности валентных и локализованных состояний методом ультрамягкой рентгеновской спектроскопии (УМРС) на спектрометре монохроматоре РСМ-500 было установлено, что термический отжиг образцов приводит к появлению тонкой структуры в области широкого максимума $3s$ -состояний Si, характерного для аморфного кремния. При этом не было заметно радикальных изменений в характере распределения электронных состояний кремния после отжига при температуре 500°C , возможных при резком уменьшении координационного числа и межатомного расстояния, обнаруженных в [3]. Поэтому представляло большой интерес исследование плотности валентных состояний кремния в пленках $a\text{-Si:H}$, полученных в [3].

В настоящей работе методом УМРС [4–6] проведены исследования локальной плотности электронных состояний в пленках $a\text{-Si:H}$, нанесенных одновременно с пленками [3], но на кремниевые подложки, т.е. были исследованы пленки, полученные в плазме тлеющего разряда при температурах подложки $T_s = 50$ и 250°C , и эти же пленки, отожженные при температуре отжига $T_a = 500^\circ\text{C}$.

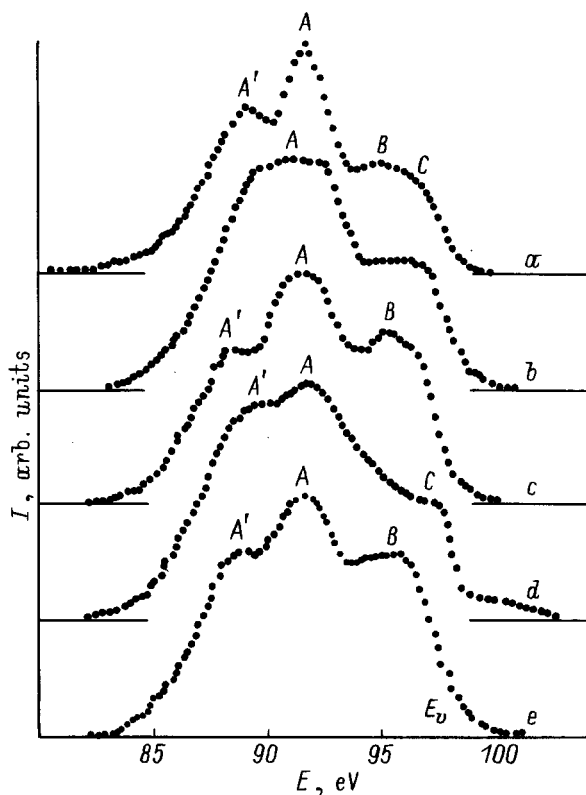
Для получения информации о характере энергетического распределения $3s$ -состояний Si в валентной зоне на спектрометре монохроматоре РСМ-500 были получены $L_{2,3}$ -спектры Si при ускоряющем напряжении на аноде трубки 3 kV и токе 2 mA. В качестве фотокатода для регистрации фотонов служила пленка CsI [4]. На рисунке приведены полученные спектры в энергетической шкале относительно $2p$ -уровня кремния. При этом энергия 99.2 eV соответствует потоку валентной зоны E_v в кремнии. На рисунке, a приведен для сравнения спектр валентной зоны монокристаллического кремния ($c\text{-Si}$).

Известно, что распределение интенсивности в рентгеновской эмиссионной $L_{2,3}$ -полосе кремния с точностью до множителя вероятности перехода отражает особенности плотности электронных состояний в валентной зоне. При этом максимум A' на рисунке, a соответствует состоянию L'_2 низкоэнергетической s -зоны, максимум A — состоянию L_1 второй s, p -зоны, а особенности B и C — состояниям W_2 и L'_3 неразрешенных p -зон с примесью s - и d -подобных состояний. Относительная интенсивность этой части полосы (точки B и C) характеризует степень гибридизации p - и s -состояний. В таблице приведены энергетические характеристики и относительная интенсивность особенных точек спектра валентной зоны исследуемых образцов. В кристаллическом кремнии среднее значение относительной интенсивности $I_{B,C} = 42\%$ соответствует, как известно, sp^3 -гибридизации.

Энергетическое положение и относительные интенсивности особых точек спектра валентных электронов в пленках a -Si:H

| Образец | Энергетическое положение пиков относительно $2p$ -уровня, eV | | | | Относительная интенсивность, % ($I_A = 100\%$) | | |
|---|--|------|------|------|--|-------|-------|
| | A' | A | B | C | $I_{A'}$ | I_B | I_C |
| a (c -Si) | 89.6 | 92.2 | 95.3 | 97.3 | 75 | 48 | 36 |
| b ($T_s = 50^\circ\text{C}$, исходный) | — | 92.0 | — | 97.0 | — | — | 54 |
| c ($T_s = 50^\circ\text{C}$, $T_a = 500^\circ\text{C}$) | 89.0 | 92.0 | 95.7 | — | 57 | 64 | — |
| d ($T_s = 250^\circ\text{C}$, исходный) | 89.6 | 92.0 | — | 97.2 | 90 | — | 50 |
| e ($T_s = 250^\circ\text{C}$, $T_a = 500^\circ\text{C}$) | 89.2 | 92.0 | 95.8 | — | 64 | 62 | — |

Как видно из рисунка и таблицы, характер распределения валентных электронов кремния в исходной пленке, полученной при $T_s = 50^\circ\text{C}$ (рисунок, b), является таким же, как и в ранее исследованных пленках a -Si:H [4–6] с широким размытым главным максимумом $3s$ -состояний кремния в области 90–92 eV и интенсивным размытым "плечом" ближе к E_v . В исходном образце, полученном при более высокой температуре 250°C , характер распределения плотности состояний несколько другой (рисунок, d). Прежде всего становится более выраженным главный



Эмиссионные $L_{2,3}$ -спектры кремния. a — монокристалл кремния (c -Si), b – e — a -Si:H; T_s ($^\circ\text{C}$): b, c — 50, d, e — 250. b, d — исходный образец, c, e — после отжига: $T_a = 500^\circ\text{C}$, $t_a = 20$ min.

максимум A ($E = 92$ eV), а в области ~ 90 eV появляется плечо A' . Такие изменения в распределении валентных состояний кремния наблюдались нами ранее в [7] при повышении температуры подложки. Они свидетельствуют о некоторых изменениях в структурной сетке кремния в сторону упорядочения (ср. кривые b и c).

После отжига образца, полученного при температуре подложки $T_s = 50^\circ\text{C}$, при 500°C в течение 20 min, главный максимум плотности состояний (A на спектре рисунка, b) становится хорошо выраженным, но почти в 1.5 раза шире соответствующего максимума в c -Si (рисунок, a). Кроме того, появляется второй максимум A' . Однако его положение (89 eV) и относительная интенсивность (57%) явно не соответствуют максимуму A' в кристалле (89.6 eV и 75% соответственно). Кроме того, с правой стороны от главного максимума A проявляется максимум B ($E = 95.7$ eV, $I_B = 64\%$). Наличие такой интенсивной структуры не характерно не только для кремния кристаллического и аморфного [4–6], но и для различных его соединений с углеродом, азотом и кислородом с тетраэдрической координацией [8–10]. Отжиг в тех же условиях образца, полученного при более высокой температуре подложки ($T_s = 250^\circ\text{C}$) (рисунок, d), привел примерно к таким же результатам.

Согласно работам [11,12], энергетическое расщепление максимума плотности ns -состояний элементов четвертой и пятой групп в кристалле определяется межатомным расстоянием

$$\Delta E (\text{eV}) = 8 - 2.2d (\text{\AA}). \quad (1)$$

В соответствии с (1) разброс в длине связи в аморфном материале должен привести к размытию плотности состояний, как это и следует из расчетов на модельном потенциале [1]. Поэтому появление тонкой структуры при отжиге свидетельствует о некотором упорядочении структурной сетки и формировании устойчивых конфигураций атомов кремния в a -Si:H.

Согласно (1), увеличение энергетического расстояния между максимумами плотности s -состояний по сравнению с c -Si может быть обусловлено уменьшением межатомного расстояния. А сам факт проявления

двух достаточно выраженных максимумов плотности $3s$ -состояний кремния свидетельствует о достаточно упорядоченной структуре в пленке. При этом увеличение энергетического расстояния между максимумами плотности $3s$ -состояний кремния на 0.4 eV соответствует уменьшению межатомного расстояния на 0.2 \AA , что согласуется с электронографическими данными по функции радиального распределения [3].

Вызывает особый интерес появление в $L_{2,3}$ -спектре кремния отоженных образцов максимума B . Такого интенсивного максимума с энергией 95.7 eV нет ни в одном соединении кремния. Поэтому можно предположить следующую интерпретацию: уменьшение координационного числа у атомов кремния после отжига приводит к изменению характера гибридизации волновых функций. Вместо sp^3 -гибридов будут возникать sp^2 - или даже sp -гибридизованные состояния. В результате относительный вклад s -состояний вблизи E_v будет увеличиваться, и поэтому мы отмечаем значительное повышение интенсивности $L_{2,3}$ -спектра кремния в этой области по сравнению с обычным $a\text{-Si:H}$ и кристаллом (см. таблицу).

Таким образом, исследования характера распределения спектра валентных состояний в аморфных пленках $a\text{-Si:H}$ показали, что изменение характера распределения плотности состояний в валентной зоне по данным УМРС свидетельствует об уменьшении межатомного расстояния кремний–кремний при одновременном уменьшении координационного числа и изменении типа гибридизации s, p -состояний в пленках после отжига.

Список литературы

- [1] Аморфные полупроводники и приборы на их основе / Под ред. И. Хамакавы. Металлургия, М. (1986). 375 с.
- [2] W. Beyor. Tetrahedrally Bound Amorphous Semiconductors / Ed. D. Adler and H. Fritzsche. Plenum Press, N.Y. (1985). P. 129.
- [3] А.Ф. Хохлов, В. Байер, Д.А. Павлов, Г. Вагнер. Высокочистые вещества, **3**, 79 (1991).
- [4] V.A. Terekhov, S.N. Trostyanskii, E.P. Domashevskaya, O.A. Golikova, M.M. Mezdrogina, K.L. Sorokina, M.M. Kazanin. Phys. Stat. Sol. (b) **138**, 2, 647 (1986).
- [5] E.P. Domashevskaya, O.A. Golikova, V.A. Terekhov, S.N. Trostyanskii. J. Non-Cryst. Sol. **90**, 135 (1987).
- [6] В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, А.Е. Селезнев, Э.П. Домашевская. Поверхность. Физика, химия, механика, **5**, 74 (1988).
- [7] В.А. Терехов, С.Н. Тростянский, А.Н. Лукин, Н.Н. Макеева, Э.П. Домашевская. В кн: Аморфный кремний и структуры на его основе. Матер. междунар. конф. "Некристаллические полупроводники-89". Ужгород (1989). Т. 3. С. 41–43.
- [8] Н.Н. Макеева, И.С. Суровцев, В.А. Терехов, В.З. Анохин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **23**, 6, 924 (1987).
- [9] A.I. Agafonov, E.P. Domashevskaya, E.N. Desyatirikova, V.N. Seleznev, V.A. Terekhov, G.G. Eldarov. J. Non-Cryst. Sol. **97&98**, 827 (1987).
- [10] Э.П. Домашевская, И.Я. Миттова, Н.И. Пономарева, В.А. Терехов, В.М. Андреев. Поверхность. Физика, химия, механика, **6**, 138 (1985).
- [11] L. Ley, R.A. Pollak, S.P. Kowalzyk, R. Mc. Feely, D.A. Shirley. Phys. Rev. **B8**, 2, 641 (1973).
- [12] Э.П. Домашевская. Докт. дис. Воронеж (1978). 293 с.