

# Рентгеноэмиссионное исследование структуры слоев Si:H, сформированных имплантацией ионов водорода с низкой энергией

© В.Р. Галахов<sup>†</sup>, И.В. Антонова\*, С.Н. Шамин, В.И. Аксенова,  
В.И. Ободников\*, А.К. Гутаковский\*, В.П. Попов\*

Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

(Получена 13 ноября 2001 г. Принята к печати 21 ноября 2001 г.)

Слои аморфного кремния, полученные имплантацией ионов водорода с энергией 24 кэВ в SiO<sub>2</sub>/Si и Si дозами соответственно  $2.7 \cdot 10^{17}$  и  $2.1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup>, исследованы методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с вариацией энергии возбуждающих электронов. Установлено, что при имплантации происходит аморфизация приповерхностного слоя кремния толщиной до 150–200 нм. Имплантация ионов водорода в кремний с пленкой окисла на поверхности приводит к формированию слоя гидрогенизированного кремния, имеющего большую температурную стабильность.

## 1. Введение

Слои аморфного гидрогенизированного кремния *a*-Si:H, создаваемые на поверхности кремния методами ионно-плазменного осаждения или низкоэнергетической ионной имплантации, считаются перспективными для оптических приложений (см., например, [1]). Такие слои имеют большую ширину запрещенной зоны (2–2.1 эВ) и образуют структуры с гетеропереходом, на основе которых и создаются фоточувствительные элементы с максимальной эффективностью до 18% (см., например, [2]). Однако технология создания слоев *a*-Si:H, как правило, достаточно сложна. Альтернативным методом создания слоев *a*-S:H является имплантация больших доз ионов водорода с низкой энергией [3,4]. Цель данной работы — исследование структуры слоев Si:H, сформированных имплантацией ионов водорода из плазменного источника в кремний или в систему SiO<sub>2</sub>/Si, а также исследование температурной стабильности этих слоев.

Для исследования слоев Si:H мы применили метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с вариацией энергии возбуждающих электронов. Использование рентгеновской спектроскопии для анализа мультислоев и интерфейсов основано на высокой чувствительности рентгеновских эмиссионных спектров к химической связи. Рентгеновский эмиссионный Si L<sub>2,3</sub>-спектр возникает благодаря переходу электронов с 3*s*- и 3*d*-уровней на вакансии 2*p*-уровня. Вследствие дипольных правил отбора Si L<sub>2,3</sub>-спектры отображают парциальные плотности 3*s*- и 3*d*-состояний, локализованных на атомах кремния. Кроме того, вариация энергии возбуждающих электронов позволяет изменять глубину выхода рентгеновских лучей. Этот метод был успешно использован для анализа фазового

профиля в интерфейсных слоях структур на основе кремния [5–8].

## 2. Методика эксперимента

В качестве исходного материала был использован кремний, выращенный методом Чохральского с ориентацией (100). На части пластин был выращен термический окисел толщиной 100 нм. Импульсная имплантация ионов водорода проводилась при комнатной температуре с максимальной энергией ионов 24 кэВ в интервале доз  $1 \cdot 10^{16}$ – $3 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. При энергии 24 кэВ пробег ионов водорода в кремнии составляет 0.27 мкм. Длительность импульсов была 4 мкс, интервал между импульсами — 30 с, плотность ионного тока — 40 мА/см<sup>2</sup>. Отжиги имплантированного материала проводились при температурах до 1050°C в атмосфере азота. Время отжига составляло от 30 мин до 1 ч. После имплантации, а также после каждой термообработки с поверхности снимался окисел путем обработки в плавиковой кислоте. Для исследований использовались вторично-ионная масс-спектропия (ВИМС), высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия (ВПЭМ) и ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия с вариацией энергии возбуждающих электронов.

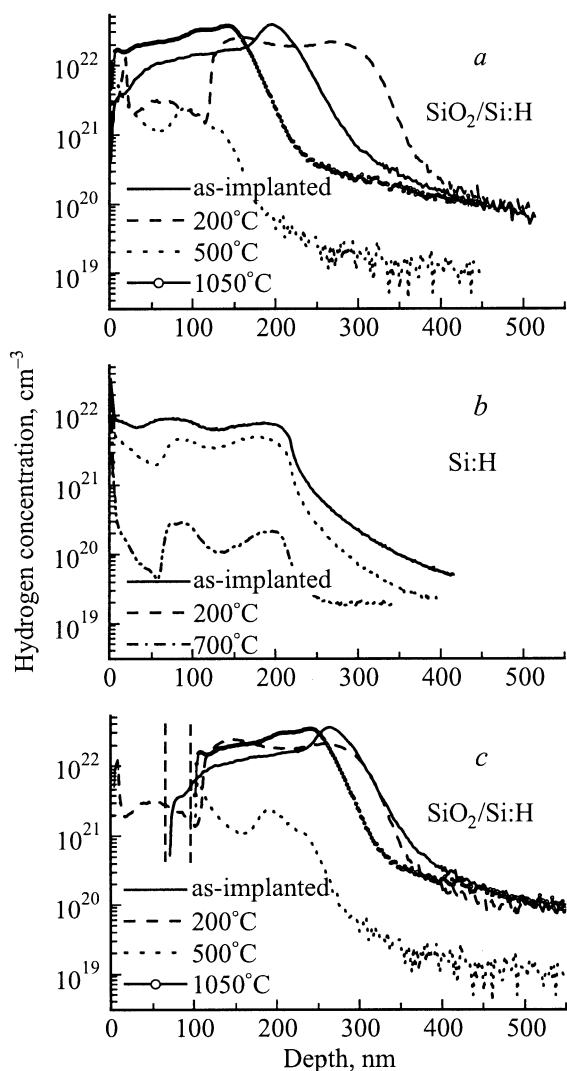
Рентгеновские эмиссионные Si L<sub>2,3</sub>-спектры были измерены на ультрамягком рентгеновском спектрометре с высоким пространственным и энергетическим разрешением ( $\Delta S \approx 5$  мкм,  $\Delta E \approx 0.4$  эВ соответственно) [9]. Разложение рентгеновского излучения в спектр осуществлялось с помощью дифракционной решетки с радиусом изгиба 2 м, имеющей 600 штрихов на мм. Ускоряющее напряжение на рентгеновской трубе варьировалось от 2 до 8 кВ при токе  $\sim 130$  нА. Напряжение на рентгеновской трубе выставлялось с точностью  $\pm 0.1$  кВ.

<sup>†</sup> E-mail: galakhov@ifmlrs.uran.ru

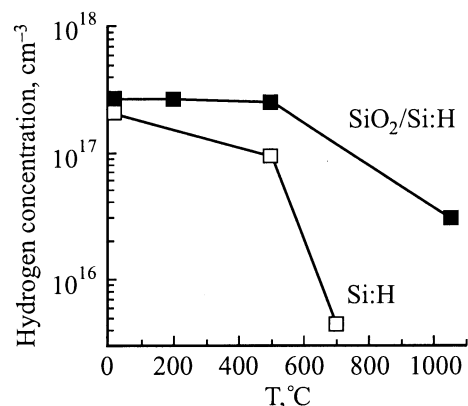
### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Концентрационные профили водорода

На рис. 1, *a* представлены полученные методом ВИМС профили распределения водорода в SiO<sub>2</sub>/Si:H, т. е. в образцах окисленного кремния, имплантированных водородом максимальными дозами ( $\sim 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) и отожженных при температурах  $T = 200, 500, 1050^\circ\text{C}$ . Перед измерениями образцы были обработаны в плавиковой кислоте для удаления с поверхности окисной пленки. Аналогичные кривые распределения для образцов Si:H после имплантации Si ионами водорода и отжига при  $T = 200, 500, 700^\circ\text{C}$  приведены на рис. 1, *b*. Толщина гидрогенизированного слоя, как следует из полученных распределений водорода, для слу-



**Рис. 1.** Профили распределения водорода в SiO<sub>2</sub>/Si:H (*a*) и Si:H (*b*) после имплантации ионов водорода дозами соответственно  $2.7 \cdot 10^{17}$  и  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и последующего отжига в течение 1 ч, а также профили распределения водорода в SiO<sub>2</sub>/Si:H после имплантации и последующего отжига с учетом сдвига за счет удаления окисла с поверхности (*c*).



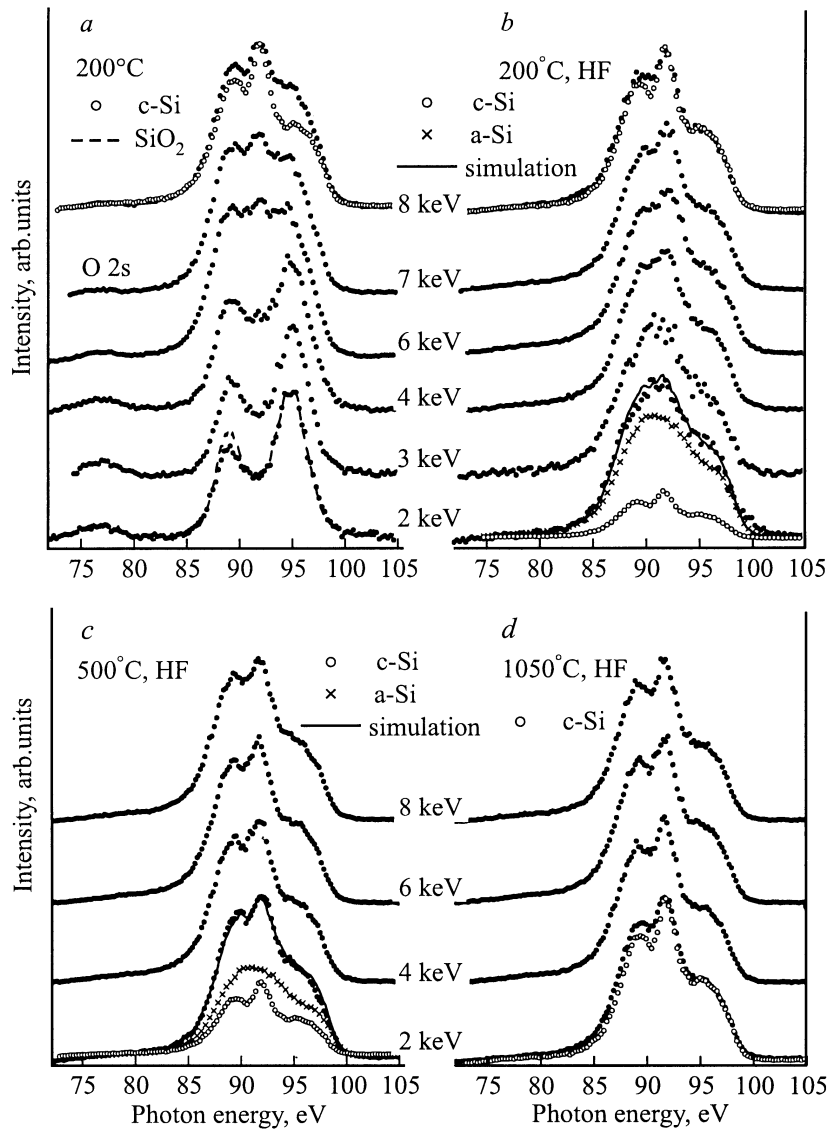
**Рис. 2.** Зависимость слоевой концентрации водорода в Si:H и SiO<sub>2</sub>/Si:H от температуры отжига, полученная на основе данных ВИМС.

чая имплантации через окисел (SiO<sub>2</sub>/Si:H) составляет 270 нм, а при имплантации непосредственно в кремний (Si:H) — 240 нм.

Видно, что в случае имплантации водорода в кремний без окисной пленки на поверхности в процессе отжига происходит уменьшение концентрации водорода без существенного изменения толщины гидрогенизированного слоя. Другая ситуация наблюдается в системе SiO<sub>2</sub>/Si:H. Во-первых, сразу после облучения у поверхности наблюдается слой толщиной  $\sim 100$  нм, обладающий низкой проводимостью. Толщина и проводимость этого слоя соответствуют окислу, исходно присутствующему на пластине. По-видимому, при имплантации больших доз водорода свойства окисного слоя изменяются, и его не удается удалить с поверхности обработками в плавиковой кислоте.

Второй отличительный момент для случая SiO<sub>2</sub>/Si:H — это сдвиг распределений водорода ближе к поверхности в процессе отжига (см. рис. 1, *a*). Такое поведение не является обычным для водорода в кремнии, когда, как правило, наблюдается уменьшение концентрации без существенных сдвигов распределений по глубине [10], как это имеет место для Si:H (рис. 1, *b*). Скорее всего, необычный сдвиг распределений водорода к поверхности связан с восстановлением при отжиге свойств окисной пленки и удалением ее перед измерениями. Если сдвинуть полученные профили в отожженных образцах так, чтобы было обычное для имплантированных образцов уменьшение амплитуды распределения, то получим рис. 1, *c*. Максимальный сдвиг профиля для температур 500 и 1050°C составил 100 нм, что соответствует толщине исходного окисла.

Последний отличительный момент, который следует из концентрационных профилей, — существенно более слабое изменение слоевой концентрации водорода при отжиге кристаллов SiO<sub>2</sub>/Si:H по сравнению с Si:H. Изменение слоевой концентрации от температуры отжига показано на рис. 2. Можно видеть, что наличие окисного слоя на поверхности значительно замедляет уход водорода из кристалла.



**Рис. 3.** Рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры образцов SiO<sub>2</sub>/Si:H, отожженных при температурах 200 (a,b), 500 (c) и 1050°C (d) в течение 1 ч. a — до удаления, (b–d) — после удаления окисного слоя. Энергии возбуждения 2–8 кэВ.

### 3.2. Рентгеновские эмиссионные Si $L_{2,3}$ -спектры

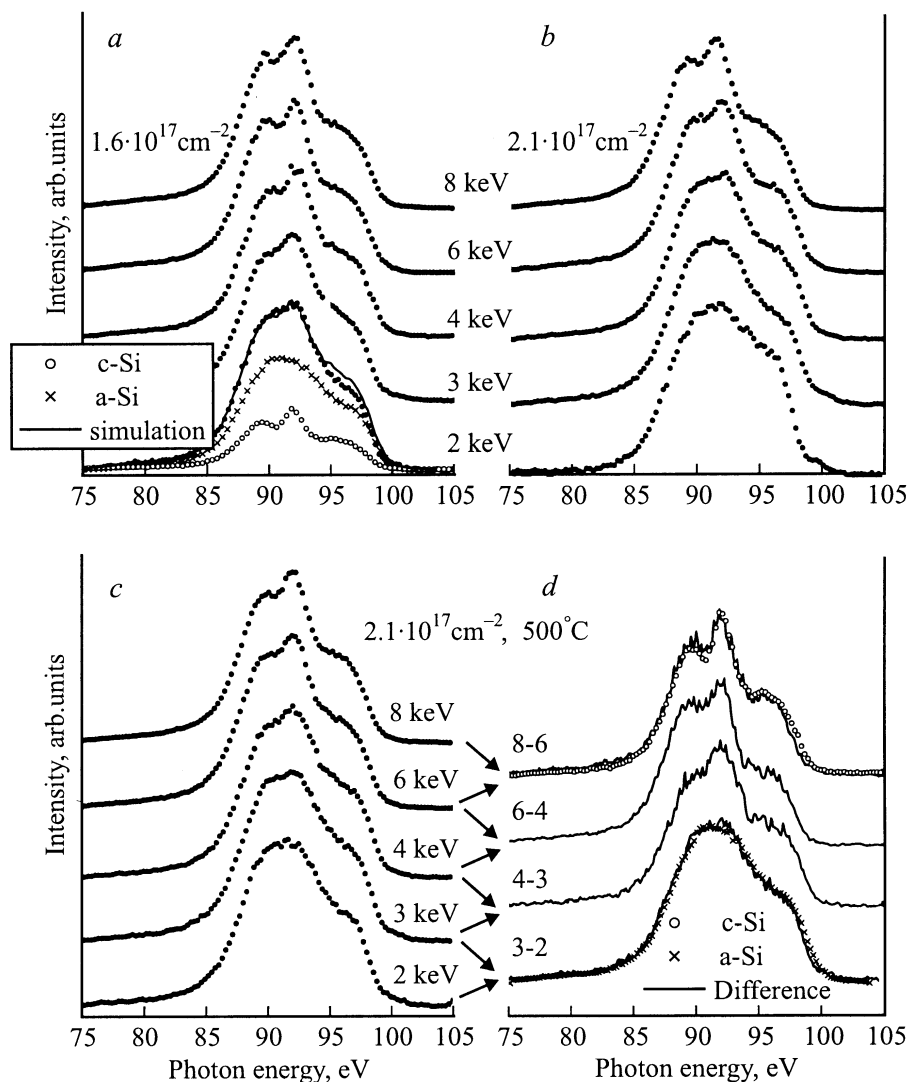
Глубина проникновения электронов в материал и, следовательно, глубина выхода рентгеновского излучения зависят от напряжения на рентгеновской трубке, т.е. от кинетической энергии электронов  $E$ . В предположении вертикально падающего электронного пучка интенсивность рентгеновского излучения определяется функцией распределения электронов по глубине  $\varphi(\rho z, E)$  и концентрацией изучаемого элемента  $c(\rho z)$ :

$$I(E) \propto \int_0^{\infty} \varphi(\rho z, E) c(\rho z) \exp(-\mu_m \rho z / \cos \psi) d(\rho z). \quad (1)$$

Здесь  $\rho$  — плотность материала,  $\psi$  — угол между рентгеновским лучом и нормалью к поверхности,

$\mu_m$  — массовый коэффициент поглощения. Функцию распределения электронов по глубине аппроксимировали произведением гауссиана и экспоненты [6]. Из оценок интенсивности рентгеновского излучения следует, что при энергии возбуждения 2 кэВ рентгеновский спектр сформирован слоем толщиной 0–90 нм, а повышение энергии до 3 кэВ позволяет увеличить толщину анализируемого слоя до 180 нм.

На рис. 3 при энергиях возбуждения  $E = 2–8$  кэВ приведены рентгеновские эмиссионные Si  $L_{2,3}$ -спектры образцов SiO<sub>2</sub>/Si:H, отожженных при температурах 200, 500 и 1050°C, после удаления окисдного слоя. Для образца, отожженного при 200°C, спектры получены после обработки в плавиковой кислоте сразу после имплантации и через год. Повторные измерения проводились после дополнительной обработки в плавиковой кислоте.



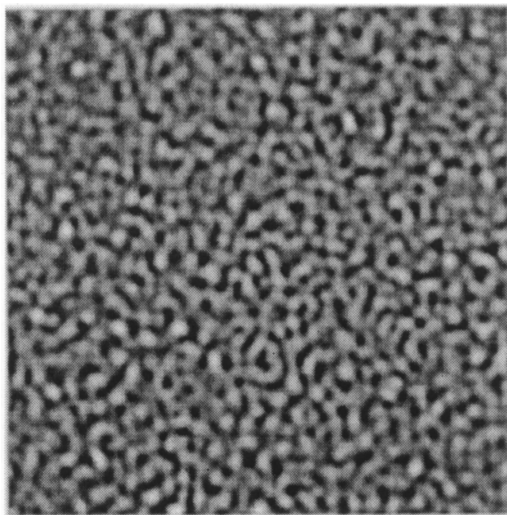
**Рис. 4.** Рентгеновские эмиссионные  $SiL_{2,3}$ -спектры образцов Si:H при имплантации ионов  $H^+$  дозой  $1.6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (a),  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  (b-d). (a, b) — после имплантации без отжига, (c, d) — после отжига при  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. (a-c) — исходные спектры, d — разностные. Спектры измерены при энергиях возбуждения 2–8 кэВ. Стрелки показывают исходные спектры, использованные для получения разностных спектров.

Спектры образца, отожженного при  $200^\circ\text{C}$  сразу после облучения, при малых энергиях возбуждения (2–4 кэВ) подобны спектрам  $SiO_2$ . Характерная особенность спектров  $SiO_2$  при энергии фотонов  $\sim 77$  эВ определяется атомоподобными  $2s$ -состояниями кислорода, проявляющимися в  $SiL_{2,3}$ -спектрах благодаря гибридизации  $3s$ -состояний Si и  $2s$ -состояний O. Подполосы при 91 и 95 эВ отображают  $3s$ -состояния Si, гибридованные с  $2p$ -состояниями O.

В соответствии с оценками при энергиях возбуждения до 4 кэВ толщина анализируемого слоя составляет примерно 200–250 нм. Увеличение энергии возбуждения до 6–8 кэВ существенно изменяет форму спектра. Однако только при энергии 8 кэВ (анализируемая толщина слоя  $\sim 750$  нм) спектр становится близким к спектру кристаллического кремния c-Si.

Спектры, измеренные повторно через год после удаления окисла с поверхности, при низких значениях энергии возбуждения (2, 3 кэВ), имеют форму, характерную для аморфного кремния a-Si. Полученный спектр может быть аппроксимирован как суперпозиция спектров c-Si и a-Si, взятых в соотношении 0.68:0.32. Воспроизведенный таким образом спектр хорошо совпадает с экспериментальным, измеренным при энергии возбуждения 2 кэВ (см. рис. 3, b). С повышением энергии возбуждения спектры проявляют черты кристаллического кремния.

Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению содержания аморфного кремния: спектр, измеренный при 2 кэВ, может быть представлен как суперпозиция спектров c-Si и a-Si, взятых в соотношении 0.44:0.56 (см. рис. 3). При  $1050^\circ\text{C}$  аморфный кремний практически полностью исчезает.



**Рис. 5.** Изображение образца Si:H, полученное с помощью высокоразрешающей микроскопии. Размер изображения  $10 \times 10 \text{ нм}^2$ .

Для образцов системы Si:H имплантация осуществлялась непосредственно в кремний. На рис. 4 приведены рентгеновские эмиссионные  $\text{Si} L_{2,3}$ -спектры образцов, полученных имплантацией ионов водорода в дозах  $1.6 \cdot 10^{17}$  и  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Последний образец был отожжен после имплантации при температуре  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Для всех образцов системы Si:H имеет место аморфизация поверхностного слоя, как это видно из  $\text{Si} L_{2,3}$ -спектров; для образца Si:H с наименьшей дозой ( $1.6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ ) аморфизация приповерхностного слоя — не полная:  $\text{Si} L_{2,3}$ -спектр, измеренный при энергии возбуждения 2 кэВ, может быть представлен в виде суммы спектров кристаллического и аморфного кремния, взятых в соотношении 0.31:0.69. Повышение дозы до  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  приводит к полной аморфизации; во всяком случае, спектр, измеренный при энергии возбуждения 2 кэВ, идентичен спектру  $\alpha$ -Si. Отжиг при  $500^\circ\text{C}$  слабо сказывается на форме спектров и, следовательно, на составе приповерхностных слоев.

Интересно оценить состав слоев, которые анализировались при энергиях возбуждения больше 2 кэВ. Для этого проведем нормировку спектров таким образом, чтобы их интегральные интенсивности, измеренные при энергии возбуждения  $E_i$ , были равны интегралам из уравнения (1). Тогда можно получить спектр, соответствующий области анализируемых толщин  $\Delta z$ . Такая процедура проведена для спектров образца Si:H, имплантированного дозой  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$  и отожженного при  $500^\circ\text{C}$  (показанного на рис. 4, c). Разностные спектры для пар энергий приведены на рис. 4, d и обозначены как 3–2, 4–3, 6–4 и 8–6. Например, 3–2 означает, что разностный спектр получен вычитанием из спектра, измеренного при энергии возбуждения 3 кэВ, спектра, измеренного при 2 кэВ, что соответствует анализируемой области 30–180 нм.

Отсюда следует, что во всех образцах слой аморфного кремния имеет толщину до 100 нм, анализируемую при возбуждении рентгеновского излучения электронами с энергией 2 кэВ. При большей толщине вклад аморфного кремния практически полностью исчезает. Следующие слои представляют собой  $c$ -Si.

Данные по аморфизации приповерхностного слоя, полученные методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, подтверждаются изображениями, полученными с помощью ВПЭМ для образца Si:H (рис. 5). По данным микроскопии, аморфный слой наблюдается в образцах Si:H начиная с дозы водорода  $1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Аморфизация сохраняется при отжиге таких образцов до температуры  $500^\circ\text{C}$ . Микроскопические изображения для образцов  $\text{SiO}_2/\text{Si:H}$  не показывают столь явно наличие аморфной фазы, а содержат большое количество пор.

## 4. Заключение

В работе проведено исследование методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с вариацией энергии возбуждающих электронов слоев Si:H, сформированных имплантацией ионов водорода с энергиями до 24 кэВ. Показано, что при имплантации ионов водорода имеет место аморфизация приповерхностного слоя кремния для доз  $1.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  и выше. Слой аморфного кремния имеет толщину 150–200 нм. Имплантация ионов водорода в кремний с окисной пленкой на поверхности приводит к формированию гидрогенизированного кремния, обладающего большей температурной стабильностью слоя Si:H. Полученные результаты демонстрируют возможности ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с вариацией энергии возбуждающих электронов для анализа фазового состава тонкопленочных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты РФФИ №№ 99-03-32503, 00-15-96575 и 01-02-16986) и гранта МНТЦ N 563.

## Список литературы

- [1] E. Edelberg, S. Bergh, R. Naone, M. Hall, E.S. Aydil. *J. Appl. Phys.*, **81**, 2410 (1997).
- [2] R.M. Hauser, N. Jensen, R.B. Bergman, U. Rau, J.H. Werner. *Sol. St. Phenomena*, **67-68**, 551 (1999).
- [3] R.W. Collins, B.G. Yacobi, K.M. Jones, Y.S. Tsuo. *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 153 (1986).
- [4] I.V. Antonova, V.P. Popov, A.K. Gutakovsky, K.S. Zhuravlev, E.V. Spesivtsev, I.I. Morosov. *Physics, Chemistry and Application of Nanostructures*, ed. by V.S. Borisenko (World Scientific, 1999) p. 55.
- [5] E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, V.R. Galakhov, G. Wiech, E. Majkova, S. Luby. *J. Mater. Res.*, **10**, 907 (1995).
- [6] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, L.V. Elokhina, Yu.M. Yarmoshenko, A.A. Bukharaev. *Appl. Surf. Sci.*, **72**, 73 (1993).

- [7] E.Z. Kurmaev, V.R. Galakhov, S.N. Shamin. Critical Rev. in Sol. State and Mater. Sci., **23**, 65 (1998).
- [8] V.R. Galakhov, E.Z. Kurmaev, S.N. Shamin, V.V. Fedorenko, L.V. Elokhina, J.C. Pivin, S. Zaima, J. Kojima. Thin Sol. Films, **350**, 143 (1999).
- [9] E.Z. Kurmaev, V.V. Fedorenko, S.N. Shamin, A.V. Postnikov, G. Wiech, Y. Kim. Physica Scripta, **T41**, 288 (1992).
- [10] T. Hara, Y. Kakizaki, S. Oshima, T. Kitamura. Electrochem. Soc. Proc., **97-23**, 33 (1998).

*Редактор Л.В. Шаронова*

## **X-ray-emission study of Si:H layers obtained by low-energy hydrogen implantation**

*V.R. Galakhov, I.V. Antonova\*, S.N. Shamin, V.I. Aksenova, V.I. Obodnikov\*, A.K. Gutakovskii\*, V.P. Popov\**

Institute of Metal Physics,  
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
620219 Yekaterinburg, Russia

\*Institute of Semiconductor Physics,  
Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
630090 Novosibirsk, Russia

**Abstract** X-ray emission spectroscopy method with variation of the electron energy excitation was applied to the study of amorphous silicon layers obtained by implantation of hydrogen ions with the energy of 24 keV into SiO<sub>2</sub>/Si and Si at the doses of  $2.7 \cdot 10^{17}$  and  $2.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , respectively. It was found that throughout the implantation, the amorphization of the Si-surface layer of about 150–200 nm occurs. The implantation of hydrogen ions into silicon with oxide films on the surface leads to the forming of a more temperature stable Si:H layer.