

ESTUDIO DE COMPUESTOS AMORFOS DE Si-N COMBINANDO MEDICIONES OPTICAS, DE XPS Y DE EELS. PARTE I: DENSIDADES ATOMICAS Y DE LIGADURAS

M.M. Guraya, H. Ascolani* y G. Zampieri

*Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Bariloche, 8400 Bariloche,
Rio Negro, Argentina*

J.H. Dias da Silva, J.I. Cisneros, M. Cantão y F. C. Marques

Departamento de Física Aplicada, IFWG, UNICAMP, C.P. 6165, CEP 13081 Campinas, S.P., Brasil

Presentamos un estudio de compuestos amorfos hidrogenados no estequiométricos de Si-N con distintos contenidos de N. Combinando mediciones ópticas de transmisión en el IR, de fotoemisión (XPS) y de pérdida de energía de electrones (EELS), determinamos las densidades atómicas de Si, N e H y las densidades de ligaduras Si-H, N-H, Si-Si y Si-N.

Analizamos la estructura atómica alrededor de los sitios de Si y N. Estimamos las densidades de uniones "malas" N-N y Si-Si para un contenido de nitrógeno similar al estequiométrico.

Estudiamos láminas delgadas de a-Si N_x:H, con 0 ≤ x < 1.5, preparadas por el método de "sputtering reactivo"¹.

Las mediciones de XPS y de EELS fueron realizadas en una cámara de ultra alto vacío. Utilizamos un analizador electrostático hemisférico operado con resolución constante de 1 eV. Para XPS usamos radiación Al-Kα (hν = 1486.6 eV) de un cañón estándar de Al-Mg. Para las mediciones de EELS bombardeamos las muestras con electrones de 1 keV y registramos los espectros de pérdida de energía en modo derivado mediante técnicas usuales de modulación. Las muestras fueron limpiadas por bombardeo con pequeñas dosis de Ar⁺; durante la limpieza no se observaron cambios en la concentración relativa de N y Si.

En la Tabla 1 mostramos los resultados de las mediciones realizadas. Los valores de x fueron calculados con los cocientes de las intensidades de los picos de fotoemisión N-1s y Si-2p. El método fue calibrado midiendo dicho cociente en α-Si₃N₄. El gap

óptico, E_g, se determinó a partir de espectros de transmisión en la zona del borde de absorción¹. Las absorciones integradas en la región del IR, I_{Si-H}, I_{N-H} e I_{Si-N} corresponden a los modos "stretching" de Si-H y N-H y "stretching asimétrico" de Si-N, respectivamente. De acuerdo con Brodsky et al.², estas absorciones integradas se relacionan con las densidades de ligaduras a través de:

$$(m-l) = A_{m-l} \cdot I_{m-l} \quad (1)$$

donde (m-l) es la densidad de ligaduras m-l y A_{m-l} es una constante. Usando constantes A_{Si-H} y A_{N-H} tomadas de la literatura^{3,4}, obtuvimos los valores de (Si-H) y (N-H). La suma de ambas densidades da como resultado la densidad de átomos de hidrógeno, [H], en las muestras.

De los espectros de pérdida de energía obtuvimos las energías de plasmones, ħω_p. Estas se relacionan con las densidades de electrones de valencia, n_v, a través de:

Muestra	x	E _g eV	I _{Si-H} cm ⁻¹	I _{N-H} cm ⁻¹	I _{Si-N} 10 ²² cm ⁻³	(Si-H) 10 ²² cm ⁻³	(N-H) eV	ħω _p gr/cm ⁻³	ρ
I - 04	0.	1.89	84	0	0	1.2	0	17.14	2.35
I - 03	0.36	2.03	190	2	2276	2.3	0.0	19.02	2.62
I - 08	0.49	2.11	201	5	3760	2.4	0.2	19.60	2.72
I - 05	0.87	2.56	200	11	6370	2.2	0.3	20.57	2.89
I - 11	1.11	4.50							
I - 02	1.35	5.16	63	68	7380	0.7	1.9	21.90	3.16

Tabla 1: Resultados de las mediciones

* Becario del CONICET

$$(\hbar \omega_p)^2 = \frac{4 \pi \hbar^2 e^2}{m} n_v \quad (2)$$

donde m y e son la masa y la carga eléctrica del electrón. Si bien esta fórmula corresponde a metales tipo electrón libre, ha sido utilizada exitosamente para muchos semiconductores y aisladores. La densidad de electrones de valencia se relaciona con las densidades atómicas $[\text{Si}]$, $[\text{N}]$ e $[\text{H}]$ mediante:

$$n_v = n_{\text{Si}} [\text{Si}] + n_{\text{N}} [\text{N}] + [\text{H}] \quad (3)$$

donde n_{Si} (n_{N}) es el número de electrones de valen-

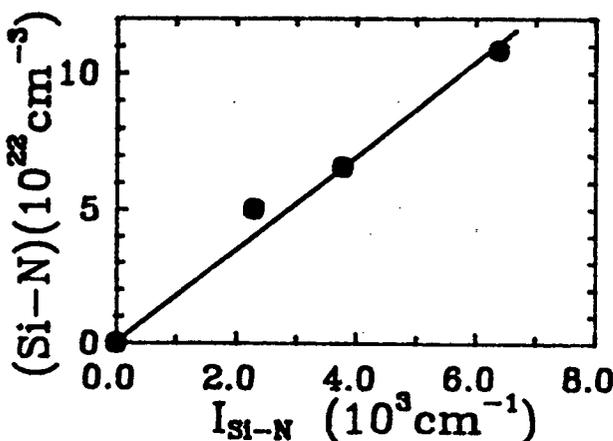


Figura 1: Densidades de ligaduras Si-N en función de $I_{\text{Si-N}}$.

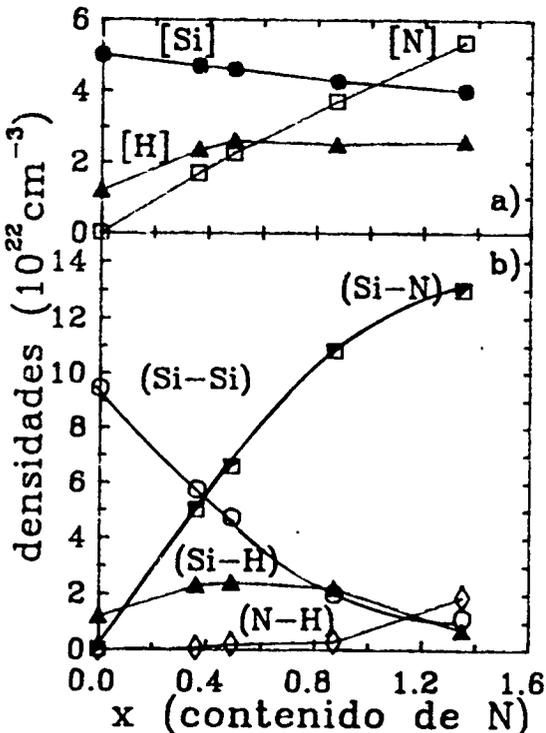


Figura 2: Densidades atómicas [] y de ligaduras () en función de x .

cia por átomo de Si (N). Con los valores de $[\text{H}]$ y la concentración relativa $x = [\text{N}]/[\text{Si}]$, las ecs. (2) y (3) nos permiten determinar $[\text{Si}]$, $[\text{N}]$ y luego evaluar la densidad de masa con la expresión:

$$\rho = m_{\text{Si}} [\text{Si}] + m_{\text{N}} [\text{N}] + m_{\text{H}} [\text{H}] \quad (4)$$

donde m_{Si} , m_{N} y m_{H} son las masas de átomos de Si, N e H.

La aplicación de estas fórmulas a silicio cristalino nos da $\rho = 2.4 \text{ gr/cm}^3$, en buen acuerdo con el valor medido $\rho = 2.33 \text{ gr/cm}^3$. Los valores de ρ correspondientes a nuestras muestras figuran en la Tabla 1. Hemos tomado $n_{\text{N}} = 3$, considerando que los electrones $N-2s$ no se mezclan con otros electrones de valencia⁵. El valor de ρ obtenido para la muestra más nitrogenada ($x = 1.35$) es muy similar al correspondiente al nitruro de silicio estequiométrico cristalino, $\rho = 3.19 \text{ gr/cm}^3$.

A partir de las densidades atómicas $[\text{Si}]$, $[\text{N}]$ e $[\text{H}]$ y las densidades de ligaduras (Si-H) y (N-H) es posible determinar las densidades de ligaduras Si-Si y Si-N. Un balance detallado de átomos y ligaduras da las relaciones:

$$3 [\text{N}] = (\text{Si-N}) + (\text{N-H}) + 2 (\text{N-N}) + (\text{N-}) \quad (5)$$

$$4 [\text{Si}] = (\text{Si-N}) + (\text{Si-H}) + 2 (\text{Si-Si}) + (\text{Si-}) \quad (6)$$

donde (N-) y (Si-) son las densidades de "dangling bonds" (uniones sueltas) de N y Si. En lo que sigue despreñaremos estas densidades ya que son meno-

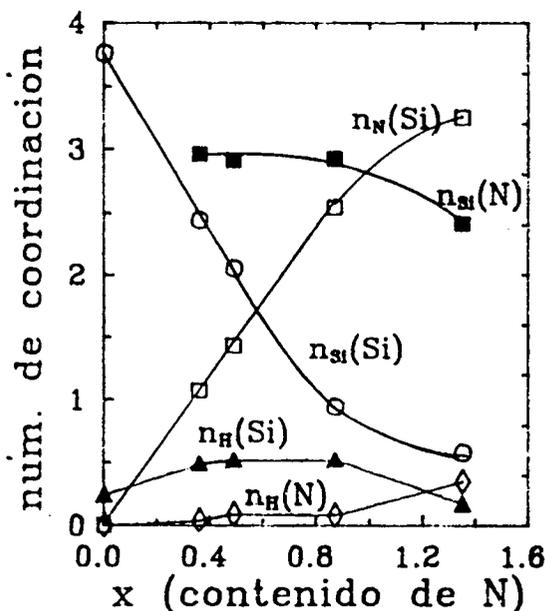


Figura 3: Números de coordinación en sitios de Si y N en función de x .

res que 10^{19} cm^{-3} , según ref. 3, mientras que [Si], [N], (Si-N) y (N-H) son del orden de 10^{22} cm^{-3} .

Parà bajos contenidos de N, la densidad (N-N) se puede despreciar y usar la ec. (5) para calcular el término (Si-N). En la fig. 1 mostramos los valores de (Si-N) en función de $I_{\text{Si-N}}$. Se observa una relación lineal lo cual está de acuerdo con la ec. (1). De la pendiente obtenemos $A_{\text{Si-N}} = 1.76 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$.

Podemos utilizar ahora las ecs. (1) y (5) para determinar (Si-N) y (N-N) en la muestra más nitrogenada.

Obtenemos (N-N) = $0.64 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, que significa que un 24% de los átomos de N tienen una ligadura con otro N. Una vez evaluada (Si-N) para todas las muestras, la ec. (6) nos permite calcular las densidades de ligaduras Si-Si. En la fig. 2 mostramos todas las densidades atómicas (a) y de ligaduras (b) en función de x.

A partir del conocimiento de las densidades atómicas y de ligaduras es posible analizar la estructura atómica alrededor de cada átomo. Por ejemplo el número medio de N que son vecinos próximos de Si (número de coordinación de N en sitios de Si) se puede calcular como:

$$n_N(\text{Si}) = (\text{Si-N}) / [\text{Si}] \quad (7)$$

En la fig. 3 hemos graficado todos los tipos de números de coordinación en sitios de Si y N en función de x.

Las conclusiones más importantes que podemos extraer de las figuras 2 y 3 son:

i) El contenido de H en las muestras con nitrógeno es prácticamente el doble que en a-Si : H.

ii) El único cambio notable en las densidades de ligaduras, para $x < 1$, es el reemplazo de ligaduras Si-Si por Si-N. Para altas concentraciones de N, también las ligaduras Si-H son reemplazadas por N-H.

iii) Para $x < 1$, cada átomo de N está casi completamente coordinado con tres átomos de Si. Para $x > 1$, la coordinación con Si decrece y aparecen N e H como primeros vecinos de N.

Para concentraciones de N estequiométricas, todas las ligaduras, salvo las Si-N, introducen estados en el gap o resonancias en las bandas de valencia o conducción. Nuestro resultado es que las ligaduras Si-Si persisten hasta altos contenidos de N; las ligaduras Si-H tienden a desaparecer dando lugar a las uniones N-H y las ligaduras N-N comienzan a partir de $x \sim 1$. Adicionalmente, estas densidades de ligaduras "malas" son mucho mayores que las densidades de dangling bonds.

REFERENCIAS

1. J.I. Cisneros, J.H. Dias da Silva, M.P. Cantão y F.C. Marques (a publicarse).
2. M.H. Brodsky, M. Cardona y J.I. Cuomo, Phys. Rev. B 16, 3556 (1977).
3. A. Morimoto, Y. Tsujimura, M. Kumeda y T. Shimizu, Japan. J. Appl. Phys. 24, 1394 (1985).
4. L.Ley, in The physics of Amorphous Silicon, editado por J. D. Joannopoulos y G. Lucovsky (Springer, Heilderberg, 1984).
5. M.M. Guraya, H. Ascolani, G. Zampieri, J.I. Cisneros, J.H. Dias da Silva, M. Cantão y F. C. Marques (a publicarse).