第9卷 第2期 半 导 体 学 报 Vol. 9, No. 2
1988 年 3 月 CHINESE JOURNAL OF SEMICONDUCTORS Mar., 1988

非晶半导体超晶格紫外-可见-红外光谱的研究

毛国民 陈坤基 杜家方 李志锋 陈 泓
（南京大学物理系，固体物理研究所，南京）

1987 年 1 月 19 日收到

利用 r. f. 辉光放电方法，在单室生长系统内，由周期性地改变 SiH_4 和 NH_3 反应气氛成功地获得了 L_z 由 10 Å 到 200 Å 的 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构. 由 TEM 和 XPS 实验结果证明超晶格结构具有平滑陡峭的界面. 通过分析 (Si-H) 键拉伸振动模在波数 2400 cm^{-1}—1800cm^{-1} 范围内的精细结构，揭示了 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面中 (Si-H)N 振动模的形式. 并证实有过量的H键合于界面层中. 由紫外-可见吸收光谱的研究，证明当 $L_z < 60$ Å，光学能隙 E_g^{opt} 的位移是超晶格结构中量子势阱限制效应的影响. 其实验值和理论计算值符合得较好.

主题词：非晶半导体，超晶格结构，光学性质，红外、可见、紫外光谱

一、引 言

非晶半导体超晶格薄膜是一类新型的半导体材料，由于其特有的性质引起了固体物理工作者的极大兴趣. 以非晶硅 (a-Si:H) 为基本材料的超晶格结构可由超薄的 a-Si:H 和其相应的合金层交替组成，例如 a-Si:H/a-SiN_x:H[1-6]，a-Si:H/a-SiC_x:H[4-6]，a-Si:H/a-SiO_x[3] 等；也可由不同掺杂的 a-Si:H 薄层交替调制组成[7-8]，例如，npnp，nipi 等. 在这些结构中，子层之间具有平滑而陡峭的界面，并观察到类似于晶态超晶格中的量子势阱限制效应，例如，光能隙 E_g^{opt} 被调制[1,3,4]，光电导异常增大[2,9]，光致发光谱峰值位置的移动[1-3]，以及在室温条件下就能观察到持续光电导 (PPC) 效应[7,8,10]，等等.

我们利用 r. f. 辉光放电法成功地获得了各种调制层厚度的 a-Si：H/a-SiN_x:H 超晶格结构，并在该结构中观察到了空间电荷掺杂效应[11]，PPC 效应[10]以及当 a-Si:H 子层厚度 $L_z < 60$ Å 时，光能隙 E_g^{opt} 明显增大等物理现象.

本文旨在通过超晶格结构的紫外-可见-红外光谱的研究，探讨 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构中 E_g^{opt} 被调制的各种可能的原因，确定量子势阱效应产生影响的条件. 通过分析波数在 2400—1800cm^{-1} 范围内的 (Si-H) 键拉伸模吸收峰的精细结构，揭示了 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构界面层中 (Si-H) 键可能的键合形式，并估算出界面层的厚度以及证实在界面层区域存在过量键合的 H，从而解释了 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面缺陷态密度较低以及在室温下就存在 PPC 效应等异常的物理现象.

二、样品制备

研究用的 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格样品是利用 r. f 辉光放电法，用电子时间控制器周期性地改变生长室内反应气氛的成份——SiH_4 + Ar 和 SiH_4 + NH_3 + Ar，交替生长超薄的 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 调制层. 为研究需要，保持 a-SiN_x:H 子层厚度 L_N 为 60 Å 不变，调制 a-Si:H 子层的厚度 L_s 由 10—200 Å. 样品的厚度约 0.7μm. 其典型的生长参数列于表 1 中.

表 1 典型生长参数

参量 / 材料	反应气体流量 (sccm)			生长室气压 (Torr)	衬底温度 (℃)	生长速率 (Å/s)
	SiH_4	NH_3	Ar			
a-Si:H	25	0	20	0.24	250	1.0
a-SiN_x:H	25	90	20	0.35	250	1.0

制备非晶半导体超晶格结构的关键问题是如何保证调制层之间界面的陡峭变化及尽可能地降低界面缺陷态密度. 为此我们采用高的抽气速率和快速启动反应气体阀门的关闭和开启，以改进界面陡度；在周期性地改变反应气体成分时保持等离子体辉光不熄灭，以减少界面缺陷态密度. 由此而实现的反应气体流量和相应的反应室内气压的变化示于图 1 中. 图中明确表明，反应气体的组分和压力随时间周期而又陡峭地变化，仅在 NH_3 气体流量下降至 1% 以下时有几秒钟的拖泄，致使在 a-Si:H 层中存在 6—7 Å 厚的含 N 的过渡层.

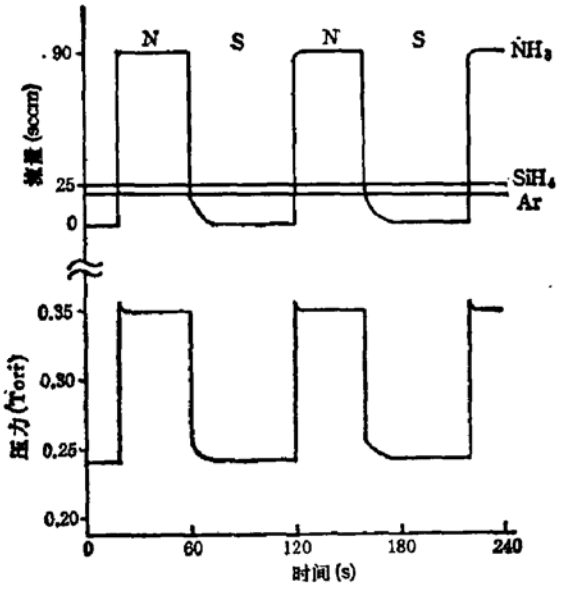
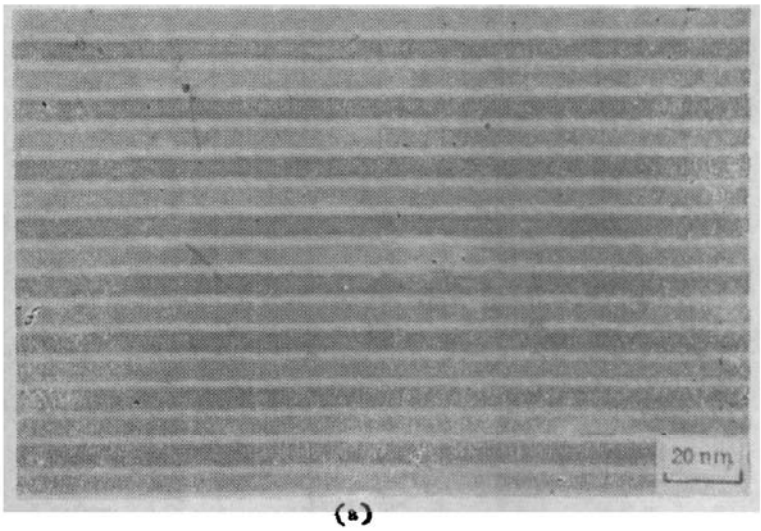


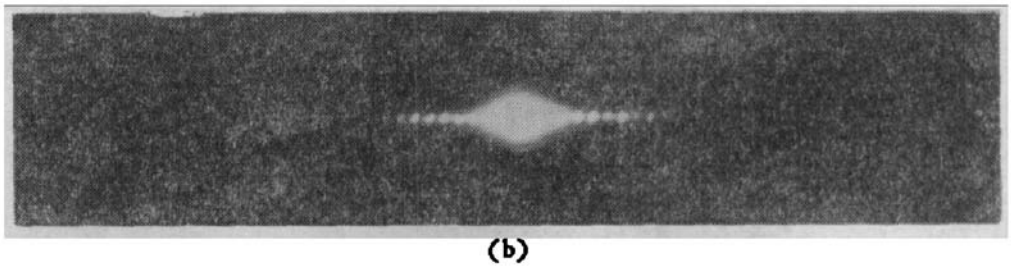
图 1 生长参数的时间依赖关系

三、结果和讨论

图 2(a) 为 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格剖面电子显微象. 由剖面制样技术，利用 JEM 200CX TEM 观察，工作电压 200kV. 照片中有三种不同的衬度，较暗衬底的薄层为 a-SiN_x:H，较亮衬度的薄层为 a-Si:H，而最亮的细条为界面层. 界面层处的衬度与各子层内部的衬度不同的原因，至今尚不很清楚，我们认为可能与界面处存在过量的 H 有关. 照片清楚地表明在我们制备的超晶格结构中各调制层之间的界面具有原子量级的平整度. 图 2(b) 为该超晶格样品的透射电子衍射象. 相机长度为 330 cm，由清晰的布拉格衍射斑点充分证明超晶格结构周期重复性很好. 其晶格常数与由每层材料的生长速度计算得的层厚相符.



(a)



(b)

图 2　a-Si:H/a-SiN$_x$:H 超晶格结构的透射电子显微象 (a) 和衍射象 (b)

图 3 为 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 超晶格 (L_N = 30 Å, L_s = 40 Å) 样品的剖面组分的 XPS 结果. 谱线明显地表示出随着样品被剥蚀时间的增加，在超晶格生长方向上 Si 原子和N原子的含量被周期性地调制. 这进一步证明该样品是 a-S.:H/a-SiN$_x$:H 组分调制的超晶格结构. 图中在 a-Si:H 子层区域内，还有 30% 的N原子的信号，这是因为在本 XPS 实验中，在探测 a-Si:H 层的信号时，可能会有下一层 a-SiN$_x$:H 层中的 N 原子信号的干扰，而 XPS 信号所标定的原子含量是相对含量，因此在 a-Si:H 区域中，会出现 N 原子的信号.

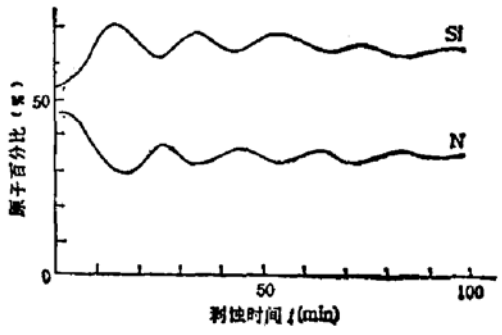


图 3　a-Si:H/a-SiN$_x$:H 超晶格的 XPS

图 4 为用 170 SX 傅里叶光谱仪获得的未调制的 a-Si:H, a-SiN$_x$:H 薄膜和 a-Si:H/a-SiN$_x$:H 超晶格薄膜的红外吸收谱. 在波数为 400—40000cm^{-1} 范围内，对于 a-Si:H 薄膜 (谱线 1) 只呈现出 2000cm^{-1} 和 630cm^{-1} 的两个吸收峰，分别对应于 (Si-H)Si$_3$ 的拉伸振动模和弯曲振动模. 这证明由我们生长装置制备的 a-Si:H 薄膜中氢主要以 (Si-H) 键的形式存在.

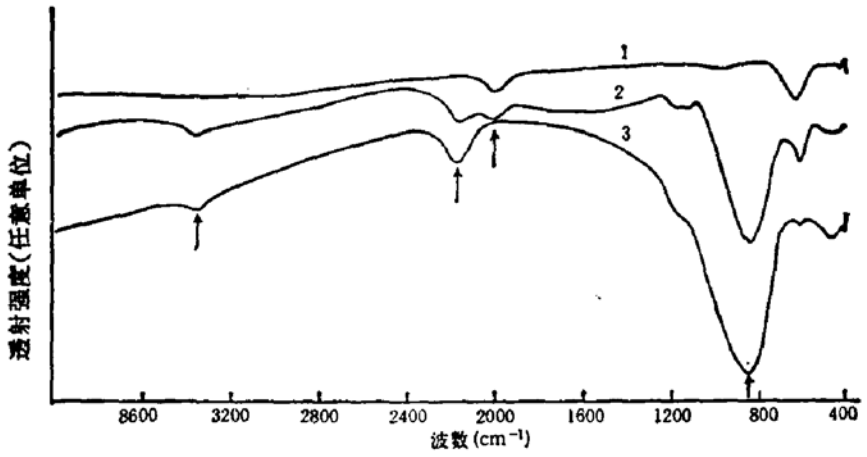


图 4 未调制的 a-Si:H 薄膜 (1)，a-SiN_x:H 薄膜 (3) 和 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格 (2) 的红外吸收光谱

图 4 中谱线 3 为 a-SiN_x:H 薄膜的红外吸收谱.波数为 840cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 的吸收峰为典型的 Si-N 键拉伸振动模. 而 2175cm^{-1} 和 640cm^{-1} 分别为 (Si-H)N_3 的拉伸振动模和摇摆振动模，但不存在对应于 (Si-H)Si_3 拉伸振动模的 2000 cm^{-1} 吸收峰. a-SiN_x:H 中，(Si-H) 拉伸振动频率由 2000 cm^{-1} 向高波数方向移动至 2175 cm^{-1} 是由于在 (Si-H) 键最近邻位置上的 Si 原子被负电性更强的N原子替代的缘故[12].

图 4 中谱线 2 为 a-Si:H/a-SiN_x:H($L_z = L_N = 60$ Å) 的超晶格结构的红外吸收谱. 与未调制的 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜的谱线相比较，从宏观上看，超晶格结构的谱线

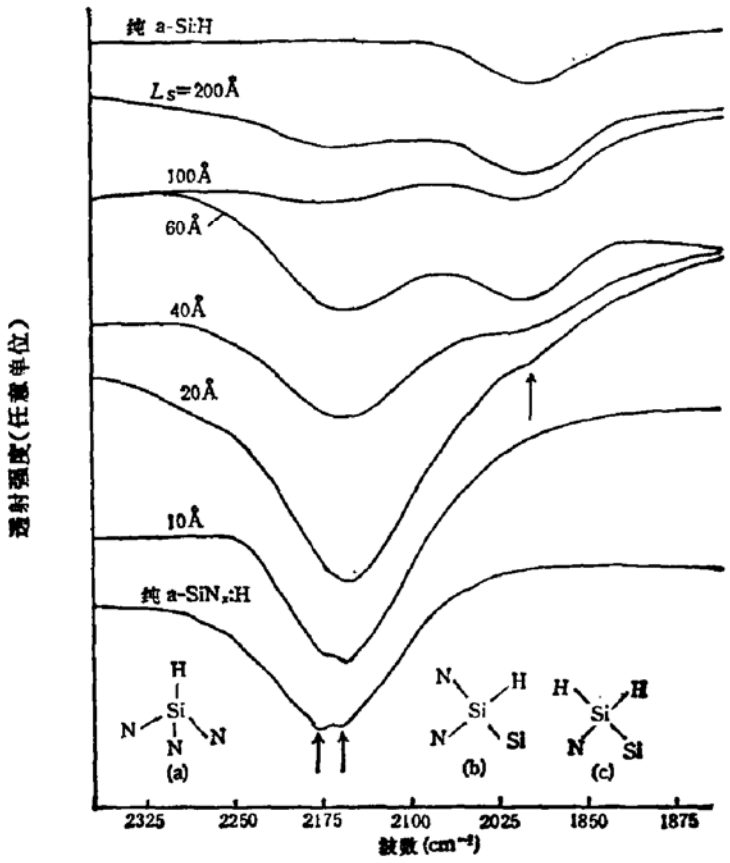


图 5 (Si-H) 键拉伸振动模红外吸收峰精细结构

具有两子层谱线中所有的原子振动的吸收峰.这一实验证据,一方面说明超晶格结构的红外吸收谱能反映其组成子层材料的原子振动模的性质，另一方面也证实了该超晶格结构中，确实存在着性质与未调制的 a-Si:H 和 a-SiN_x:H 薄膜性质完全一样的超薄子层.

进一步分析 (Si-H) 键拉伸振动的精细结构，发现超晶格样品的谱线与未调制的样品的谱线是不完全相同的，并给出了界面层中 (Si-H) 键振动模的信息. 图 5 为波数在 1875cm^{-1}—2325cm^{-1} 内的一组 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格(固定 L_N = 60 Å，L_s 由 10 Å—200 Å) 与未调制的 a-Si:H，a-SiN_x:H 样品的红外吸收谱精细结构. 由图中可明显地看出，存在于 a-SiN_x:H 薄膜中的 (Si-H) 键拉伸振动模呈现出两个吸收峰，频率 2180cm^{-1}，相应于 (Si-H) 键合于 N_3 的振动模，其结构如图 5 中 (a) 所示. 频率为 2155cm^{-1} 则相应于 (Si-H) 键合于 SiN_2 和 SiHN 的振动模，其结构如图 5 中的 (b)、(c) 所示. 值得注意的是在 a-SiH/a-SiN_x:H 超晶格结构中,当 L_s < 40 Å 时频率为 2155cm^{-1} 的吸收峰相对增强,这是来自于界面层中的 (Si-H) 键合于 SiNH 或 SiN_2 振动模的贡献[13],界面层的数目越多,2155cm^{-1} 吸收峰增强越明显,由于 a-Si:H 子层中只存在着单一的 (Si-H) 键,因而界面层中的 (Si-H)SiNH 振动模的存在表明有过量的 H 键合于界面层中. 另外在图 2(a) 的剖面结构电子显微象中也看出在界面处的结构不同于各子层内部的结构,这可能是与过量的H有关.

在超晶格样品的红外谱中，另一个重要的实验结果是,当 L_s = 10 Å 时，在频率为 2000cm^{-1} 处出现一个吸收肩,而当 L_s = 20 Å 时，(Si-H)Si_3 拉伸振动模的吸收峰已很明显. 这证明在我们的 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构中，调制层的厚度可薄至 10 Å 左右. 随着 a-Si:H 调制层厚度 L_s 的增加，2000cm^{-1} 吸收峰相对强度逐渐增加,而 2155—2180cm^{-1} 吸收峰逐渐模糊，中心频率逐渐移至 2175cm^{-1}. 这是由于在我们的超晶格结构中,当 L_s 增加时 a-SiN_x:H 的相对比例减小,界面层数也相应减少的缘故.

由研究波长在 900nm—190nm 范围内的光吸收性质,利用关系式 $(\alpha E)^{\frac{1}{2}} = B(E - E_g^{opt})$. 可求得 E_g^{opt} 图 6(a) 表示一组 L_N = 60 Å 的超晶格样品的 E_g^{opt} 随 L_s 变化的关系. 其结果表明,当 L_s < 60 Å 时，E_g^{opt} 的值随 L_s 的减小而明显增大. 与国外一些研究小组所观察到的现象相类似[5,6,14].

我们利用 Kronig-Penny 模型[15],选取电子和空穴的有效质量分别为 $m_e = 0.3m_0$ 和 $m_h = 1.0m_0$,计算了导带底和价带顶第一组量子分裂能级的影响,其计算值与实验值符合得较好. 这说明超晶格样品的 E_g^{opt} 的蓝移是由于量子势阱限制效应的影响. 但也有一些研究小组认为,在非晶半导体超晶格结构中,由于无序势的影响，量子势阱限制效应较难观察到. 那么影响 E_g^{opt} 位移的因素到底是什么呢? 为此我们又做了如下两个实验：首先改变 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构中势垒层 L_N 的厚度由 60 Å减薄到 30 Å,对比超晶格样品，(L_s, L_N) = (40 Å, 60 Å) 和 (L_s, L_N) = (40 Å, 30 Å) 以及 (L_s, L_N) = (20 Å, 60 Å) 和 (L_s, L_N) = (20 Å, 30 Å) 的 $(\alpha E)^{\frac{1}{2}} \sim B(E - E_g^{opt})$ 关系曲线发现，对于确定的 L_s，其 E_g^{opt} 的数值相同,结果示于图 6(b) 中，这证明在我们的超晶格样品中,即使改变了界面层的数目及整个样品中的 a-SiN_x:H 的比例，但 E_g^{opt} 只仅仅随 L_s 变化. 理论计算也表明对于一个确定的势阱宽度值,当势垒宽度由 30 Å 变化到 60 Å 时，其 E_g^{opt} 的值变化很小.

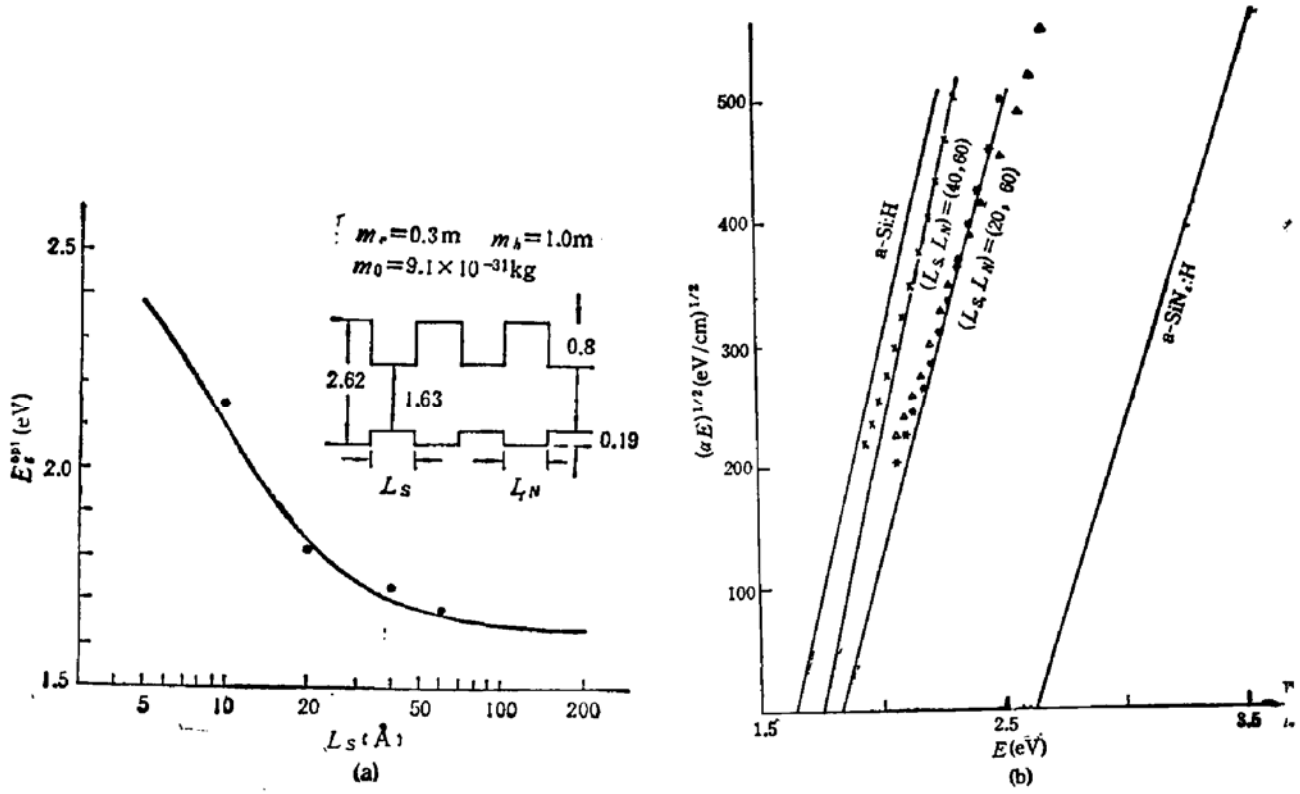


图 6 (a) a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格 E_g^{opt} 和 L_s 的关系
(b) a-Si:H/a-SiN_x:H 样品的 $(\alpha E)^{1/2} = B(E - E_g^{opt})$ 曲线
×——$(L_s, L_N) = (40, 30)$ ＊——$(L_s, L_N) = (20, 30)$
Δ——a-Si:H 层厚 1800Å，a-SiN_x:H 层厚 5400Å 的双层膜

另一个实验是制备这样一个样品，其总厚度与 $(L_s, L_N) = (20\text{Å}, 60\text{Å})$ 样品厚度一样，其中 a-Si:H 与 a-SiN_x:H 的厚度比例也相同，但只有两层膜（a-Si:H 层～1800Å，a-SiN_x:H ～ 5400Å）组成. 该样品的 $(\alpha E)^{\frac{1}{2}} \sim B(E - E_g^{opt})$ 关系的实验数据也示于图 6(b) 中，粗略地一看该样品的 E_g^{opt} 好象也发生了位移，但仔细分析发现该样品的曲线与超晶格结构的曲线形状是不同的，前者的曲线明显地由两条斜率不同的曲线组成，低 α 部分的曲线似乎相应于 a-Si:H 层的贡献，而高 α 部分却又显示出 E_g^{opt} 的位移，而这种位移的原因显然不是由于量子势阱效应的影响，有可能是由于改变了样品中 a-SiN_x:H 层的比例，或者是由于整个样品形成了 a-SiN_x:H 合金的缘故. 因此我们认为在 a-Si:H/a-SiN_x:H 多层结构中 E_g^{opt} 发生位移的原因是多方面的，主要是由制备条件而定. 在严格的生长条件下，能观察到量子势阱限制效应对 E_g^{opt} 的影响.

四、结 论

由超晶格样品的红外吸收谱研究，证实了 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构界面层中存在频率为 2155cm^{-1} 的 (Si-H)SiNH 和 (Si-H)SiN_2 的拉伸振动模，即有过量的H键合于界面层区域. 这些过量的 H 能有效地降低超晶格结构中异质结界面的失配缺陷密度，另外 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格结构中产生 PPC 效应的界面缺陷中心也可能与这些过

量的H有关.

通过研究各种调制结构样品的紫外-可见光波段范围内的光吸收特性，讨论了 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格样品的 E_g^{opt} 位移的原因. 由实验结果和理论计算值的吻合，证实在我们的样品中当 $L_z < 60$ Å 时，E_g^{opt} 随 L_z 减小而增大的现象是由于量子势阱限制效应的影响.

对南京大学现代分析中心电镜室胡梅生等同志帮助进行电镜观察和分析，南京大学物理系黄信凡，陈峻等同志对制备电镜样品提供的方便表示衷心的感谢.

参　考　文　献

[1] B. Aveles and T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, 51, 2003(1984).
[2] M. Hirose and S. Miyazaki, *J. Non-Cryst. Solids*, 66, 327(1984).
[3] J. Kakalio, H. Fritzsche, N. Ibaraki and S. R. Ovshinsky, *J. Non-Cryst. Solids*, 66, 339(1984).
[4] T. Tiedje, B. Abeles, P. D. Perans, B. G. Brooks and G. D. Cody, *J. Non-Cryst. Solids*, 66, 345(1984).
[5] H. Munekata and H. Kukimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 22, L544(1983).
[6] B. Abeles, T. Teidje, K. D. Liang, H. W, Deckman, H. C. Stasiewski, J. C. Scanlon, and P. M. Eisenberger, *J. Non-Cryst. Solids*, 66, 351(1984).
[7] J. Kakalios and H. Fritzsche, in Proc. of the 17th ICPS (1984) edited by D. J. Chadi (Springer. New York, 1985).
[8] M. Hundhausen, J. Wagner and L. Ley, in Proc. of the 17th ICPS (1984), edited by D. J. Chadi (Springer, New York, 1985).
[9] T. Tiedje and B. Abeles, *Appl. Phys. Lett.*, 45, 179(1984).
[10] Chen Kunji, Du Jiafang, Li Zhifeng, Mao Guomin and Chen Hong *J. Non-Cryst. Solids*, 90, 425(1987).
[11] 陈坤基、陈泓，毛国民，杜家方，李志锋，半导体学报.
[12] G. Lucovsky, *Solid State Commun.*, 29, 571(1979).
[13] B. Abeles, I. Wagner, W. Eberhardt, J. Stohr, H. Stasiewski and F. Sette, *AIP Conf. Proc.*, 120, 394(1984).
[14] S. Miyazaki, N. Murayama, M. Hirose and M. Yamanishi, Technical Digest of the Int. PVSEC-1, p. 425 (1984).
[15] R. dde L. Kronig and W. G. Penny, *Proceeding of the Royal Society of London*, Series A, 130, 499(1931).
[16] G. H. Dohler, *J. Non-Cryst. Solids*, 77/78, 1041(1985).

Investigation of UV-VB-IR Spectra for Amorphous Semiconductor Superlattices

Mao Guomin, Chen Kunji, Du Jiafang, Li Zhifeng and Chen Hong

(Department of Physics and Solid State Physics Institute, Nanjing University, Nanjing)

Abstract

We have successfully made amorphous semiconductor superlattices of a-Si:H/a-SiN_x:H films consisting of 28—102 periods of 10—200 Å thick a-Si:H and 60 Å a-SiN_x:H by periodic alternating the plasma gas mixture in single reaction chamber of plasma deposition system. The results of TEM and XPS show the smooth and sharp boundaries between the layers. The vibration modes of (Si-H)N stretchbonds and extra hydrogen bonded at the interface have been discovered by analysing fine structure of (Si-H)stretch mode in the wavenumbers of 2400—1800 cm^{-1}. The results of investigation of UV-VB spectra indicate that the shift of optical energy gap E_g^{opt} in a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices is induced by quantum well effect.

KEY WORDS: Amorphous Semiconductors, Superlattice structures, Optical properties, IR, VB, UV spectra