

# $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格薄膜的 制备及其性质

王志超 刘湘娜 何宇亮 吴汝麟

(南京大学物理系)

1985年11月16日收到

本文报道了  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$  超晶格薄膜的制备方法、结构以及在光学方面的量子尺寸效应。

## 一、前言

随着科学技术的迅速发展,人们对半导体材料的性质提出了更高的要求,单纯追求半导体材料的晶体完美性,已经满足不了这种要求了. 70年代,人们冲破了旧有的观念,利用晶体结构相似、禁带宽度不同的两种极薄的半导体薄膜相互交替生长在一起,制成一种新颖的半导体多层膜编织材料,即所谓单晶半导体超晶格薄膜,具有在块状单晶半导体材料中所没有的优异性能,人们利用这种材料,可以制造高性能的半导体器件. 但是制备单晶半导体超晶格薄膜,需用高水平的晶体生长技术,同时要求薄膜中层与层以及与衬底材料之间晶格匹配,因此增加了制备单晶半导体超晶格薄膜的难度. 1983年,国外报道了应用等离子体化学汽相沉积(PCVD)装置,制出了非晶半导体超晶格薄膜,这种薄膜同样具有量子尺寸效应,有着和单晶半导体超晶格薄膜相类似的物理性能. 制备非晶半导体超晶格薄膜,对于膜层和衬底材料的要求不是那么严格,加之采用了PCVD装置,设备简单、成本低,因此分外受到人们的重视. 事隔两年,1985年6月份,我们采用自行设计的单室PCVD装置,已试制成功非晶半导体超晶格薄膜. 下面对  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$  超晶格薄膜的制备方法、结构以及在光学方面的量子尺寸效应进行介绍.

## 二、 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格薄膜的制备

我们采用自行设计的单室PCVD装置(如图1所示),制备  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$  超晶格薄膜. 把经过清洁处理的衬底片放于反应室中,用真空泵对反应室认真抽空,接着通以氢气,经过5分钟左右的高频放电,利用氢等离子体的腐蚀作用,对衬底表面进行清洁处理. 然后分别换通  $\text{SiH}_4$  气体以及  $\text{SiH}_4$  和  $\text{NH}_3$  的混合气体,通过高频放电,在衬底表面交替沉积  $a\text{-Si:H}$  和  $a\text{-SiN}_x\text{:H}$  薄膜,根据事先的设计要求,制备符合要求的  $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$  非晶半导体超晶格薄膜. 为了能够得到高质量的超晶格薄膜,在制备过程中,必需注意以下几个问题:

### 1. 注意原料气体的成分

所用的 SiH<sub>4</sub> 气体以及 SiH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 混合气体的成分要准确,在改变气体成分时,要尽量减少相互间的影响。我们在实验过程中,保持 SiH<sub>4</sub> 气体的流量不变,依靠通断 NH<sub>3</sub> 气伐门,改变反应室中的气体成分,在伐门通断时,使反应室停止放电,待反应室中气体成分稳定后,再进行放电,这样在制备的超晶格薄膜中,可获得突变的异质结。

### 2. 严格控制各子层的厚度

非晶半导体超晶格薄膜的性质,和其中各子层的厚度密切相关,如果不能根据事先的设计要求准确地控制各子层的厚度,则制得的非晶半导体超晶格薄膜,将不会出现所需要的性质。

### 3. 注意衬底表面对沉积膜的影响

由于超晶格薄膜中各个子层很薄,厚度只有几到几十埃,衬底表面不平将会严重损害膜层的均匀和完整性,尤其和衬底表面比较接近的那几层,影响更大。因此必需力求衬底表面平整光洁。此外还需注意到, Si 原子在玻璃等衬底表面沉积时,属于岛状生长,即所谓 Volmer-Weber 型生长,在沉积膜很薄的情况下,膜层往往是不连续的,呈现出网络状的结构。所以在沉积前,需对衬底表面进行适当的处理,改善沉积膜和衬底表面之间的浸润,同时要求各子层的厚度不能过薄,这样便能获得连续膜。但是最好的办法还是寻求某种衬底材料,使 a-Si:H 和 a-SiN<sub>x</sub>:H 在其表面属于逐层生长,即所谓 Frank-van der Merwe 型生长,这样,即使 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜中各个子层的厚度极薄,也能保证它们的均匀和完整。

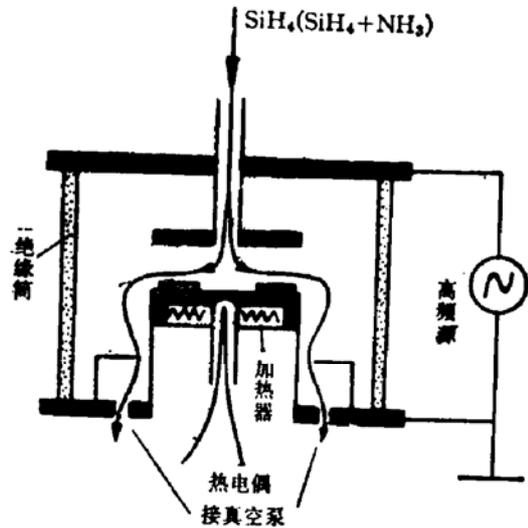


图1 PCVD 装置示意图

## 三、a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜的结构

a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜制成后,我们通过 X-射线小角度衍射实验和 TEM 观测,都证实了所制的样品具有周期性结构。如图 2 和图 3 所示。在图 2 中,根据 1 次布喇格衍射峰的位置,应用  $2d \sin \theta = k\lambda$  公式计算,得知超晶格薄膜中各子层平均厚度为 35 Å,这和事先根据生长速率估计的厚度非常接近。

为了能够更直接地观察 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜内部的周期性结构,我们又采用了 TEM 对其断面进行了观测。过程是这样的:我们先把样品进行切割,对切割后的断面仔细研磨和抛光,然后应用等离子体腐蚀工艺,对断面进行腐蚀。由于等离子体中的初生态的 F 原子,对 a-SiN<sub>x</sub>:H 的腐蚀速度要比 a-Si:H 快得多,所以腐蚀后的结果,在断面上形成一排排沟痕。经过对断面复形,用 TEM 进行观测,便得到如图 3 所示的照片。由于超晶格薄膜中各个子层都很薄,复形时喷镀的铂和碳的粒子不可能非常细,因此所得到的图形较为模糊,但是仍然可以看出, a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜的断面,具有周期

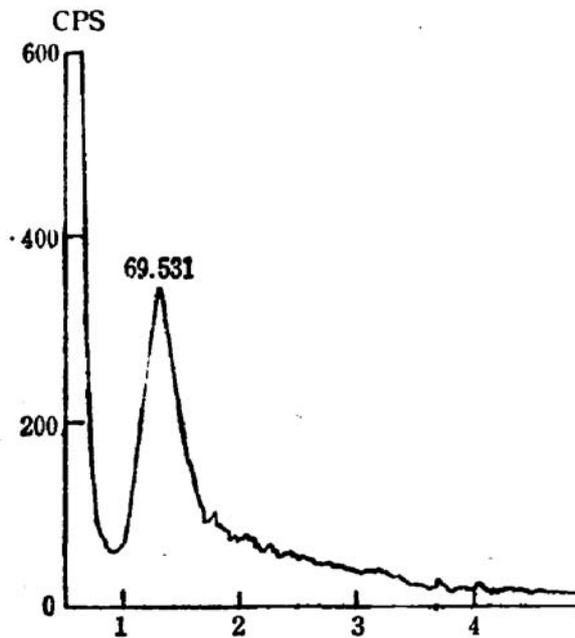


图2 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜的 X-射线 (波长为 1.54 Å) 衍射图

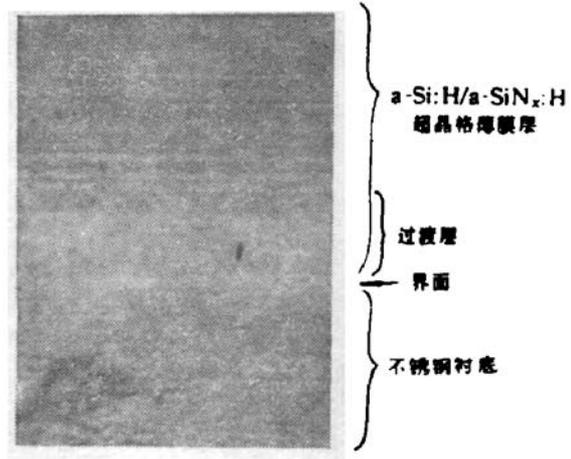


图3 a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H 超晶格薄膜断面的复形照片 (×100K)

性层状结构\*。

### 四、结果和讨论

在超晶格结构中,当势阱层的宽度和载流子的德布罗意波长差不多时,在势阱中载流子所占有的能级,将发生明显的分裂,形成许多子能级,结果相当于禁带宽度增大,产生所谓量子尺寸效应。如图4所示<sup>[1]</sup>。在实验中,我们把其中总厚度相近(约为 5000 Å)、结构不同、以玻璃为衬底的三个样品,即 a-Si:H (37 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H (43 Å) 多层膜样品、a-Si:H (160 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H (220 Å) 多层膜样品和 a-Si:H 单层膜样品,进行了光学测量,观察其光吸收谱线和样品结构之间的关系,测量结果分别如图5中的 A、B、C 三条曲线所示。为了便于比较,把这三条曲线画在一起,如图5中的 D 所示。从 D 图中我们可以清楚地看到, B 样品虽为多层膜,但由于其结构周期较大 (160 Å + 220 Å),所以它的光吸收谱线几乎和 C 谱线完全重合,可以说明它和单层膜的性能相似,不具有量子尺寸效应。A 样品由于结构周期较小,势阱中的电子和空穴量子化,其效果相当于增大了势阱层的禁带宽度,所以在

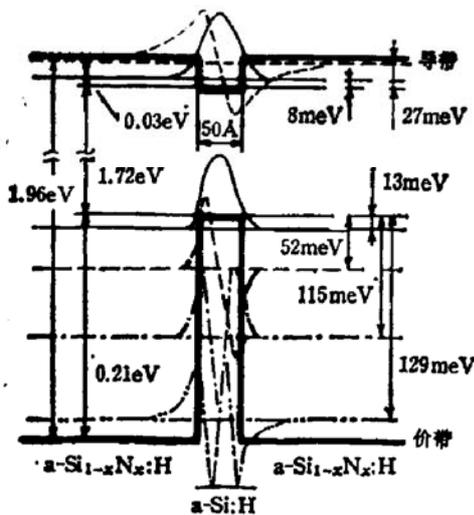


图4 在 a-Si:H(50 Å)/a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H(x = 0.2) 超晶格中的能带图以及量子化能级

在超晶格结构中,当势阱层的宽度和载流子的德布罗意波长差不多时,在势阱中载流子所占有的能级,将发生明显的分裂,形成许多子能级,结果相当于禁带宽度增大,产生所谓量子尺寸效应。如图4所示<sup>[1]</sup>。在实验中,我们把其中总厚度相近(约为 5000 Å)、结构不同、以玻璃为衬底的三个样品,即 a-Si:H (37 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H (43 Å) 多层膜样品、a-Si:H (160 Å)/a-SiN<sub>x</sub>:H (220 Å) 多层膜样品和 a-Si:H 单层膜样品,进行了光学测量,观察其光吸收谱线和样品结构之间的关系,测量结果分别如图5中的 A、B、C 三条曲线所示。为了便于比较,把这三条曲线画在一起,如图5中的 D 所示。从 D 图中我们可以清楚地看到, B 样品虽为多层膜,但由于其结构周期较大 (160 Å + 220 Å),所以它的光吸收谱线几乎和 C 谱线完全重合,可以说明它和单层膜的性能相似,不具有量子尺寸效应。A 样品由于结构周期较小,势阱中的电子和空穴量子化,其效果相当于增大了势阱层的禁带宽度,所以在

\* 用 TEM 观测超晶格结构,一般把样品沿断面方向切割成薄片→研磨减薄→离子减薄→最后用 TEM 进行观测。整个过程工艺比较复杂,难度大,而用此法要简便得多,但层厚不易测准。

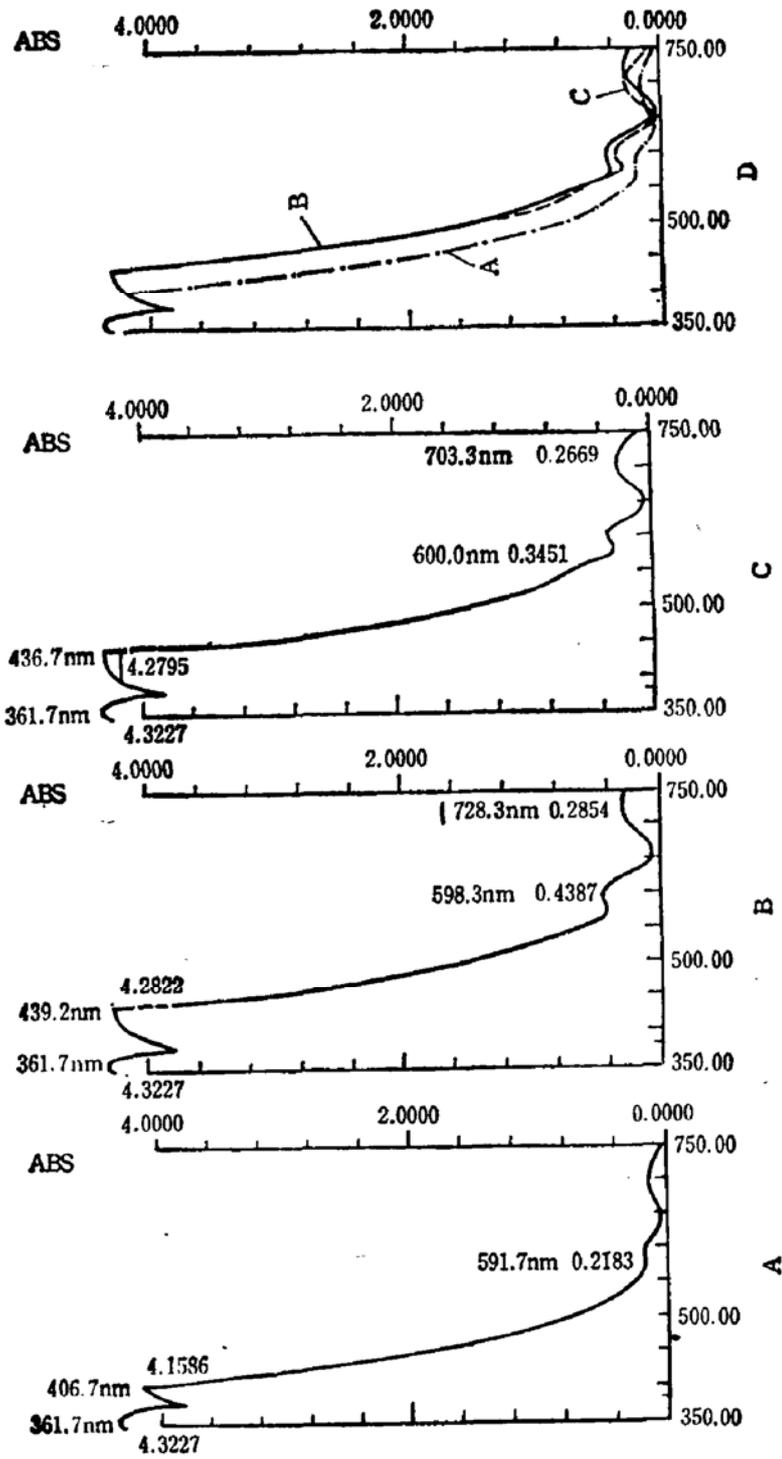


图5 不同样品的光吸收谱线

D图中, A谱线和B、C谱线相比,可以看到A谱线的光吸收边明显地向左偏移,差不多偏移过去30 nm. 若从三个样品的光学禁带宽度  $E_g^{opt}$  数值来看, B样品和C样品的数值近似相等,为  $E_g^{opt} = 1.83$  eV, A样品的数值为  $E_g^{opt} = 2.03$  eV,说明在A样品中,由于产生了量子尺寸效应,其光学禁带宽度比B、C样品增大了0.20 eV. 这个现象和国外所报道的内容是相一致的<sup>[1,2,3]</sup>. 由此可见, A样品是具有明显量子尺寸效应的非晶半导体超晶格薄膜.

在工作中,先后得到南京大学物理系周衡南同志、南京大学现代分析中心邱第荣、江善根、朱卫、王化勤、陈光辉同志、南京土壤研究所李淑秋同志和南京电光源材料研究所杨小锡同志的大力帮助,在此表示衷心感谢!

本课题为中国科学院院外科学基金资助项目.

### 参 考 文 献

- [1] 宫崎诚一, 広瀬全孝, 固体物理, 19, 541, (1984).
- [2] B. Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Letter*, 51, 2003(1983).
- [3] J. Kakalios, H. Fritzsche, 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, p. 81, (1984).

## Preparation and Properties of a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H Superlattice Films

Wang Zhichao, Liu Xiangna, He Yuliang and Wu Rulin

(Department of Physics, Nanjing University)

### Abstract

In this paper, the preparation method, structure and optical quantum size effect of a-Si:H/a-SiN<sub>x</sub>:H superlattice films are reported.