

a-Si:(H, Cl) 薄膜的 XPS 和 UPS 研究

邢益荣 钟战天 沈光地 孔光临 廖显伯 杨喜荣

(中国科学院半导体研究所)

1982年11月10日收到

提 要

对 a-Si:(H, Cl) 薄膜进行了 XPS 和 UPS 测量, 样品是利用辉光放电方法在 $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ 加 $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 混合气体中生长的。XPS 的结果表明, 根据 $\text{Cl} 2p$ 发射峰和 $\text{Si} 2p$ (或 $2s$) 发射峰的强度可以定量地确定 Cl 与 Si 的原子浓度比; UPS 的结果可以解释为在这种 a-Si:H:Cl 中同时存在 Si-H 和 Si-Cl 结合键。

近年来, 有人利用光电子能谱方法(即 XPS 和 UPS)研究了 a-Si:H^[1,2] 和 a-Si:F^[3] 材料的电子结构, 分析所掺入的 H 和 F 与 Si 的结合形态, 证明这是一种行之有效的研究手段。本工作将介绍对另一种具有类似性质的 a-Si:(H, Cl) 材料的光电子谱研究的初步结果。

a-Si:(H, Cl) 样品是利用 97.5% H_2 + 2.5% SiH_4 加 90% H_2 + 10% SiCl_4 混合气体以辉光放电(GD)法生长在石墨衬底上, 衬底温度控制为 350°C, 生长时间为 15 分钟, $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$ 混合气体的流速固定在 1.2—1.5 升/分之间的某一个值, 通过改变 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 混合气体的流速, 可以得到不同含 Cl 量的 a-Si:(H, Cl) 薄膜。光电子谱是利用 PHI 550 电子能谱仪在 $1 - 3 \times 10^{-9}$ 托的高真空中测量的。对于 XPS, 利用 $\text{MgK}\alpha$ 射线 ($\hbar\omega = 1253.6$ eV) 作为激发光源; 对于 UPS, 是利用差分抽气的 He 气放电灯源, 它主要产生两种紫外光, 即 HeI ($\hbar\omega = 21.2$ eV) 和 HeII ($\hbar\omega = 40.8$ eV)。在 HeI 光电子谱中, 由于非弹性散射电子所引起的背景强度比较大, 所以我们只测量 HeII 的光电子谱。

图 1 是 XPS 测量的结果。最下面的一条谱线是对利用 LPCVD 法制备的 a-Si:H 样品测得的, 其余三条谱线对应于采用 GD 法制备的 a-Si:(H, Cl) 样品。对于所有样品, 在结合能分别为 150.4 ± 0.3 eV 和 99.1 ± 0.3 eV 处各出现一个突出的发射峰, 分别对应于 $\text{Si} 2s$ 和 $\text{Si} 2p$ 两个芯能级。图中只画出 a-Si:H 样品的这部分谱线, 对于其余含 Cl 的样品是与此相同的。低于 $\text{Si} 2s$ 和 $\text{Si} 2p$ 峰 17.6 ± 0.3 eV 的能量位置各有一个比较宽的卫星峰, 这是由于 Si 体内等离子体振荡引起的能量损失峰。在单晶硅中, 对应的能量损失为 17.0 eV, 两者基本一致。对于 a-Si:(H, Cl) 样品, 除了上述的 $\text{Si} 2s$ 和 $\text{Si} 2p$ 峰外, 还在结合能为 199.4 ± 0.3 eV 的位置出现一个对应于 $\text{Cl} 2p$ 的发射峰, 其强度随着 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 混合气体流速的增大而增加, 在三条谱线的旁边给出相应的气体流速。

根据图 1 中 $\text{Cl} 2p$ 和 $\text{Si} 2p$ (或 $\text{Si} 2s$) 光电子峰的强度(即峰的面积) $I(\text{Cl} 2p)$ 和 $I(\text{Si} 2p)$, 可以计算出 a-Si:(H, Cl) 薄膜中 Cl 与 Si 的原子浓度比 $N_{\text{Cl}}/N_{\text{Si}}$ 。进行具体计算时,

必须考虑光电离截面 σ 、光电子逃逸深度 λ 和仪器的透射系数 T 等参数的影响, 其具体公式是

$$\begin{aligned} \frac{N_{\text{Cl}}}{N_{\text{Si}}} &= \frac{I(\text{Cl}2p)}{I(\text{Si}2p)} \cdot \frac{\sigma(\text{Si}2p) \lambda(\text{Si}2p) T(\text{Si}2p)}{\sigma(\text{Cl}2p) \lambda(\text{Cl}2p) T(\text{Cl}2p)} \\ &= \frac{I(\text{Cl}2p)}{I(\text{Si}2p)} \cdot \frac{S(\text{Si}2p)}{S(\text{Cl}2p)}. \end{aligned}$$

式中的参数 $S = \sigma \lambda T$ 称为用于 ESCA 定量分析的原子灵敏度因子, 其值原则上可以计算出来, 但误差较大, 精确值只能通过实验来确定。对于我们应用的 PHI 550 电子能谱仪, 已经给出 $S(\text{Si}2p) = 0.17$ 和 $S(\text{Cl}2p) = 0.48$ 。图 1 中左上角的插图表示根据上述公式计算出来的 $N_{\text{Cl}}/N_{\text{Si}}$ 与 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 混合气体流速的关系。可以看出, 在样品制备过程所使用的气体流速范围内, a-Si:(H,Cl) 中 Cl 的含量基本上是与 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 的流速成正比例的。当其流速为 0.5 升/分时, $N_{\text{Cl}}/N_{\text{Si}}$ 达到 7.5% 左右, 这一数据与我们利用俄歇电子能谱方法测得的结果相一致。

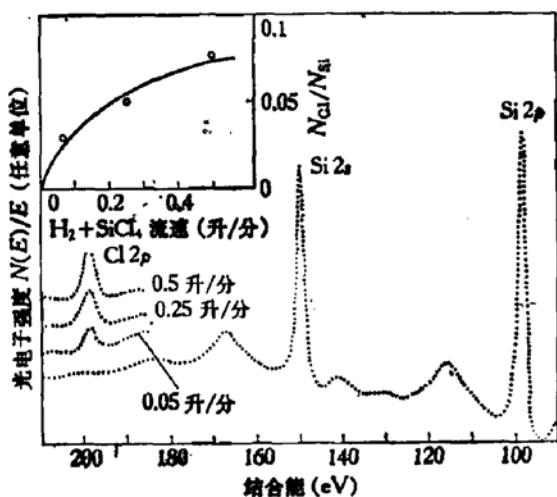


图 1 a-Si:H 和 a-Si:(H,Cl) 样品的 XPS 测量结果
左上角的插图表示根据 $\text{Cl}2p$ 和 $\text{Si}2p$ 发射峰强度计算的在 a-Si:(H,Cl) 样品中 Cl 与 Si 的原子浓度比与 $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$ 气体流速的关系

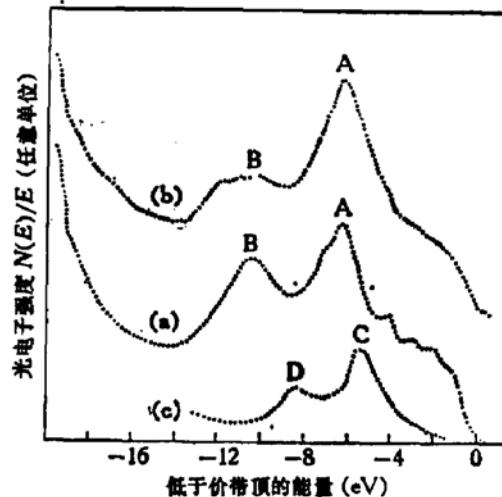


图 2 a-Si:H 薄膜(a)和 a-Si:(H,Cl) 薄膜(b)的 UPS 测量结果。曲线(c)是 Cl 吸附在 c-Si(111) 表面上的价带光电子谱(根据文献[4]的结果)

另外, 在 a-Si:(H,Cl) 薄膜中, 除了存在 Si-H 结合键外, 也同时形成 Si-Cl 结合键(这点将在下面讨论), 由于 Cl 原子的电负性比较大, 导致 $\text{Si}2p$ (99.1 eV) 峰的半高宽从 a-Si:H 样品的 ~ 1.6 eV 向结合能高的一侧增加到 ~ 1.8 eV。但是, 由于所测样品的 Cl 含量比较低, 还不能精确地测定 Si-Cl 结合键的组态分布, 有待进一步研究。

图 2 表示 UPS 的测量结果, 即 a-Si 价带的光电子谱。a-Si:H 样品的谱线(a)表明, 在低于价带顶分别为 6.0 和 10.2 eV 的能量位置各有一个发射峰(A 峰和 B 峰), 它们分别对应于 $\text{Si}3p-\text{H}1s$ 和 $\text{Si}3s-\text{H}1s$ 结合键, 这同文献[1, 2]的结果一致。a-Si:(H,Cl) 样品相应谱线(b)的形状大致上与谱线(a)相同, 但其差异也是明显的, 这说明在 a-Si:(H,Cl) 中同时存在 Si-H 和 Si-Cl 结合键。同 a-Si:H 的谱线比较, 在 a-Si:(H,Cl) 的谱线中, A 峰与 B 峰之间的幅度差异显著增加, B 峰显著变宽。为了解释这一实验结果, 我们参考了 Larsen 等人对 Cl 饱和吸附在 c-Si(111) 解理面上的研究结果^[4], 他们利用同步辐射

光源 ($\hbar\omega = 24\text{eV}$)，沿表面二维布里渊区的 ΓM 方向，在发射角 ϑ 为 40° 的条件下，测得的价带光电子谱如图 2 中的线 (c) 所示。可以看出，Cl 和 Si 的悬键形成共价结合，引起两个特征峰，即 C 峰和 D 峰。实验还发现，当改变发射角 ϑ 时，C 峰和 D 峰分别在 $4-6\text{ eV}$ 和 $7-9\text{ eV}$ 的范围内变化。这些实验事实与他们自己的自洽赝势计算结果^[4]符合得很好。如果认为，在 a-Si 中 Cl 饱和 Si 的悬键时，产生 Si-Cl 结合的电子轨道与上述的结果相同，则在含 Cl 的 a-Si 的价带光电子谱中也应出现 C 和 D 两个峰。谱线 (b) 似可解释为 A、B、C 和 D 四个峰的叠加，从而得出结论：在 a-Si:(H, Cl) 薄膜中同时存在 Si-H 和 Si-Cl 结合键。

参 考 文 献

- [1] B. Von Roedern, L. Ley and M. Cardona, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1576(1977).
- [2] B. Von Roedern, L. Ley, M. Cardona and F. W. Smith, *Philos. Mag.*, **B40**, 433(1979).
- [3] K. J. Gruntz, L. Ley and R. L. Johnson, *Phys. Rev.*, **B24**, 2069(1981).
- [4] P. K. Larsen, N. V. Smith, M. Schlüter, H. H. Farrell, K. M. Ho and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **B17**, 2612(1978).

XPS and UPS Study of a-Si:(H, Cl) Films

Xing Yirong, Zhong Ziantian, Shen Guangdi, Kong Guanglin,
Liao Xianbo and Yang Xirong

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Abstract

XPS and UPS investigations have been performed on a-Si: (H, Cl) films deposited by glow-discharge in a mixed atmosphere of $\text{H}_2 + \text{SiH}_4$ and $\text{H}_2 + \text{SiCl}_4$. The XPS results show that it is possible to determine quantitatively the ratio of Cl to Si atom concentrations according to the intensities of Cl 2p and Si 2p photoemission peaks. The UPS results can be explained as simultaneous existence of the Si-H and Si-Cl bonding levels.