

GD a-Si:(Cl, H) 薄膜的 ESR 研究

廖显伯 杨喜荣 刘昌灵 孔光临

(中国科学院半导体研究所)

侯贵 徐广智

(中国科学院化学研究所)

1982年11月26日收到

提 要

报道了对 a-Si:(Cl, H) 与 a-Si:H 薄膜的 ESR 比较研究的结果. 在 a-Si:(Cl, H) 中除 $g = 2.005$ 信号外未发现新的自旋信号, 说明 Cl 原子上没有未配对电子; 也没有发现在 $g = 2.005$ 附近有超精细结构, 峰宽也无显著变化, 说明 Cl 原子不在悬键附近.

1. 引 言

电子自旋共振 (ESR) 已被广泛用于研究无定形硅薄膜的性质^[1]. 我们用它测量了 GD a-Si:(Cl, H) 样品. 与不掺 Cl 的 GD a-Si 样品相比较, GD a-Si:(Cl, H) 样品的自旋密度 N_s , 略有升高, 热学稳定性有所改善.

2. 样品制备

采用辉光放电分解 $\text{SiH}_4 + \text{SiCl}_4 + \text{H}_2$ 混合气体的办法制备样品. 并用高纯 SiO_2 粉作为载体, 生长后可直接装入试管中进行测量. 样品中的 Cl 含量用俄歇谱测定.

3. 实验结果

测量是在室温 X 波段进行的. 用锰标确定 g 因子的值, 用 DPPH 参比确定自旋密度 N_s .

图 1 是样品 G 21 的 ESR 一次微分信号. 两侧为锰标信号 ($g_1 = 2.031942$, $H_1 = 3389.412$ 高斯; $g_2 = 1.9815$, $H_2 = 3476.274$ 高斯), 由此定出样品的 g 值为 2.0051. 图 2 是 14 个样品的 g 值与 N_s 的关系. 其中包括 5 个 (Δ) 未掺 Cl 样品 (衬底温度 T_s 不同); 8 个 (\times) 掺不同 Cl 含量的样品 ($T_s = 350^\circ\text{C}$); 以及一个低压 CVD 样品 ($T_s = 580^\circ\text{C}$) 作为比较.

从图 2 可以看出, 样品的 g 因子无论是用辉光放电制备的, 还是 CVD 制备的; 无论是掺 Cl 的, 还是没有掺 Cl 的, 都没有明显的变化. 这说明它们有一个共同的来源, 即 a-Si 中的一种本质的缺陷——悬键. 这个 g 值在实验误差范围内与现在公认的硅悬键 g 值是相合的. 实验点的分散性同 J. Stuke^[1] 在第七届非晶态国际会议上统计的数据可以比拟.

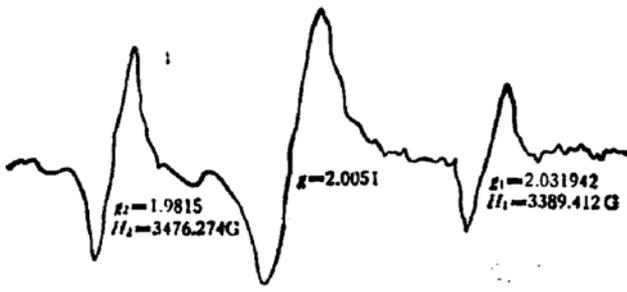


图1 GDa-Si:(Cl, H) 样品 (G21) 的 ESR 一次微分信号

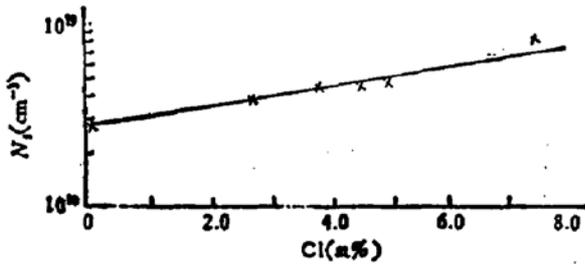


图3 GD a-Si:(Cl, H) 样品中 Cl 含量与 N_s 的关系

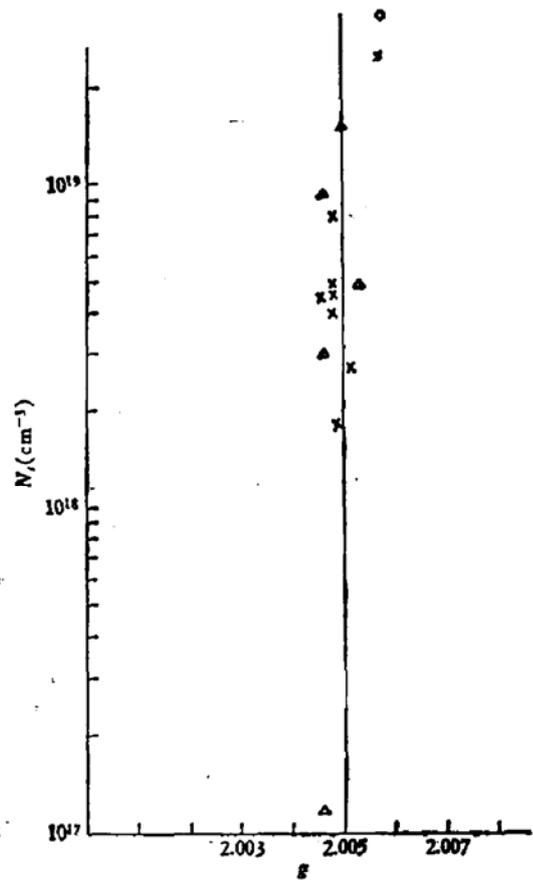


图2 g 与 N_s 的关系. 图中 (x) 代表 GDa-Si:(Cl, H) 样品, (Δ) 代表 GDa-Si:H 样品, (O) 代表 CVD 样品

掺 Cl 以后最明显的变化之一是 N_s 略有增加。图 3 曲线的起点为不掺 Cl 样品, $N_s \approx 3.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$; 终点是一个含 Cl 最多 (7.5 at. %) 的样品, $N_s \approx 8.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 。当然, 这些样品都是在同样衬底温度下生长的 ($T_s = 350^\circ\text{C}$)。

经过 5×10^{-3} 托真空等温 (500°C) 退火 1 小时后, 掺 Cl 样品 (Cl 含量 4.5 at. %) N_s 变化的幅度比较小, 如表 1 数据所示。说明自旋密度的提高, 主要是 H 被热释放的结果, Cl 具有更好的热学稳定性。考虑到 Si-Cl 键比 Si-H 键强, Cl 的原子半径较大在 Si 网络中不易迁移, 这个结果也是自然的。

表1 退火对 GDa-Si 样品 N_s 的影响

样品号	$T_s, ^\circ\text{C}$	Cl 含量 at. %	N_s (cm^{-3})	
			退火前	退火后
G ₃₃	350	4.5	4.6×10^{18}	1.2×10^{19}
G ₄₄	350	0	3×10^{18}	1.6×10^{19}

4. 讨 论

(1) 我们在 GDa-Si:(Cl, H) 样品中只发现 $g = 2.005$ 这一个信号。参照国外对

$g = 2.0055$ 这个信号的研究,我们可以把它归因于 a-Si 网络中的悬键。这说明 Cl 的掺入没有新的信号贡献,氯上没有未配对电子。

(2) 掺 Cl 样品 N, 略有提高,但热学稳定性有所改善。这一结果与清水立生^[1]等人掺 F 所得结果相似。

(3) 掺 Cl 以后 ESR 谱线并无明显的增宽。图 1 所示信号的峰峰宽度约 9 高斯,与不掺 Cl 样品的信号宽度相近。这说明 Cl 并不是处于硅悬键的近邻位置。因 Cl 有两种同位素 Cl^{35} 和 Cl^{37} , 它们的核自旋 I 都是 $3/2$ 。如果氯原子处在悬键硅原子上或最近邻位置,那么悬键电子的磁矩与 Cl 原子的核自旋磁矩之间一定有明显超精细作用 ($\mathcal{H}_h = I \cdot A \cdot S$), 从而发生四重超精细分裂。当然由于 a-Si 网络中键长和键角的涨落,会使自旋磁矩与核磁矩之间的偶极相互作用呈现一个分布,在实验上只能观察到一个重叠的宽峰。所以掺 Cl 以后信号没有增宽就说明大多数 Cl 原子并不处在悬键附近。这也是容易理解的,因为产生悬键的一个重要原因是四配位 a-Si 网络中存在局部应力。当一配位的 Cl 进入网络后,会使局部应力得到缓和,从而降低了在 Cl 的附近产生新的悬键的必要性。

参 考 文 献

- [1] J. Stuke, 7th Intern. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, 1977, p. 406
 [2] T. Shimizu, 来华访问讲稿, 1981, 10.

Electron Spin Resonance in $\text{a-Si}:(\text{Cl},\text{H})$ Films

Liao Xianbo, Yang Xirong, Liu Changling, Kong Guanglin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica)

Hou Gui and Xu Guangzhi

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Abstract

ESR results of $\text{a-Si}:(\text{Cl},\text{H})$ are compared with those of a-Si:H . No new ESR signals are detected in $\text{a-Si}:(\text{Cl},\text{H})$ except that for $g=2.005$. This suggests that there is no unpaired electron in chlorine atoms. The lack of superfine structure in the neighborhood of $g=2.005$ and the failing of detecting any appreciable change in the linewidth also suggest that the chlorine atoms are not located in the vicinity of dangling bonds.