

$\mu c\text{-Si:H/a-Si:H}$ 多层膜的制备及性质

郑家贵 冯良桓 蔡伟 黄天荃 蔡亚平 罗昭和 周心明

(四川大学材料科学系, 成都, 610064)

1990年11月7日收到。

我们通过切换耦合电极的方法制备了 $\mu c\text{-Si:H/a-Si:H}$ 多层膜。这种多层膜的电导率呈各向异性, 暗电导温度关系曲线可近似地看成由两条直线组成。随着 $\mu c\text{-Si:H}$ 亚层厚度的减小, 喇曼谱中晶态峰降低, 暗电导温度曲线的弯折点移向高温段。我们用纯电阻模型和单量子阱模型进行了讨论。

一、引言

近年来, 非晶硅半导体超晶格薄膜的研究十分活跃, 这类具有特殊结构的新型半导体材料, 因无序网络结构对界面的晶格失配有很大的宽容, 工艺要求和设备价格相对较低, 而愈加受到人们的关注。从1983年开始, 国外陆续报道了各种非晶半导体材料组成的超晶格, 如 $a\text{-Si:H/a-SiN_x:H}$, $a\text{-Si:H/a-SiC_x:H}$ 及 $a\text{-Si:H/a-SiO_x}$ 等组分调制结构, 以及 np 和 nipi 型 $a\text{-Si:H}$ 掺杂调制结构的超晶格, 在这些结构中, 观察到类似于晶态超晶格的量子尺寸效应, 例如, 光能隙被调制, 光电导增大, 光致发光峰位移, 以及在室温条件下就能观察到持续光电导效应 (PPC)^[1]。但是, 对 $\mu c\text{-Si:H/a-Si:H}$ 超晶格的研究报告尚不多见^[2], 这种以微结构调制为特征的超晶格, 无疑也是一种值得深入研究的课题。

一些作者较系统的研究了硅烷稀释浓度, rf 功率、衬底温度等制备条件对 Si:H 薄膜中微晶形成的影响^[3]。我们过去的工作表明^[4], 不同的电极耦合方式制备的 $a\text{-Si:H}$ 薄膜具有不同的微结构和输运性质。用环形耦合电极制备的薄膜呈层状结构, 选用合适的制备条件可以获得性能优良的非晶硅, 而板形耦合电极沉积的膜呈柱状结构, 为微晶相。

根据这些实验数据, 我们在分析 plasma-CVD 法生长机制的基础上, 设计了一种新型的射频耦合电极, 用这种电极分别制备了单层膜和 $\mu c\text{-Si:H/a-Si:H}$ 多层膜, 测量了这些样品的喇曼谱, 光吸收谱, 电导率对温度的关系, 并就上述结果进行了分析讨论。

二、样品制备条件

在本工作中, 所有的样品均用射频辉光放电法制备, 射频频率为 13.56 MHz, 反应室为水平放置的石英管, 沉淀气源选用氢稀释含 5% 的未掺杂高纯硅烷, 工作气体的流量用质量流量计控制。

我们设计的新型耦合电极, 由两组相互平行的金属条组成, 这些金属条通过一个转换开关同射频电源相联接 (图 1)。这个开关可瞬时将它们切换成“类电容耦合”或“类电感

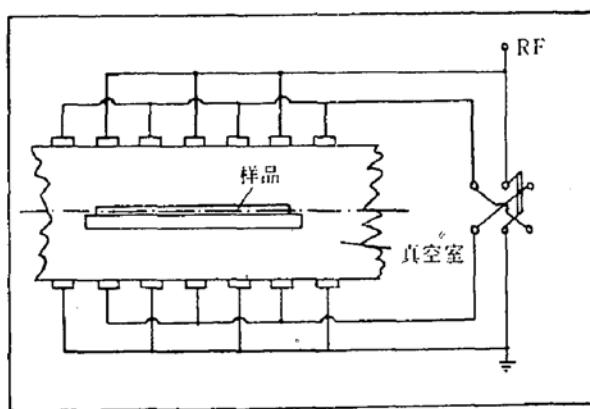


图 1 耦合电极与沉积装置示意图

耦合”。耦合方式的切换用时间继电器控制。

沉积多层膜时,周期性地切换耦合方式,交替地生长各子层。在整个制备过程中,不中断等离子体反应,排除了因停止辉光而产生界面态的可能性。

三、实验方法及结果

我们在相同的衬底温度下,用未掺杂的硅烷,分别用上述两种接法的耦合电极制备了单层膜,并测量了这两种膜的生长速率,电导激活性能,还用光热偏转谱法(PDS)测量了它们的吸收谱,并由此计算了相应的光能隙。表1列出了这两种膜的性能,表中所列的结构是由喇曼谱来确定的。

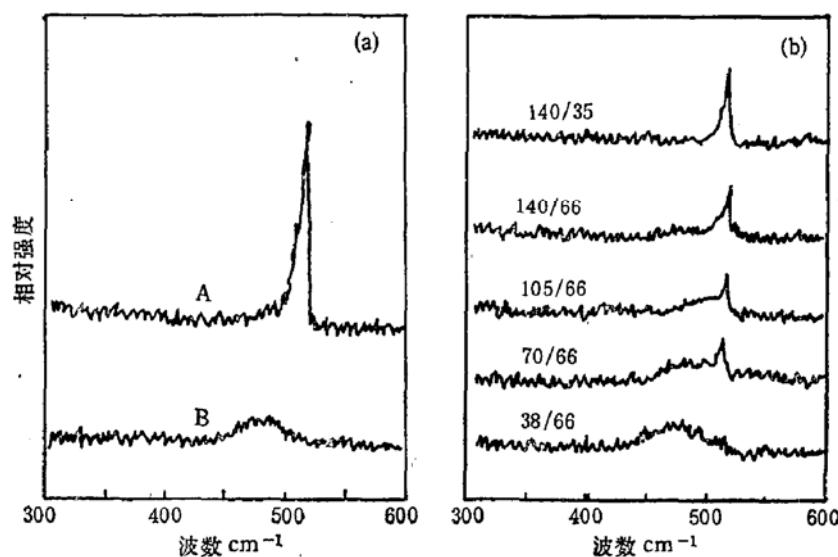
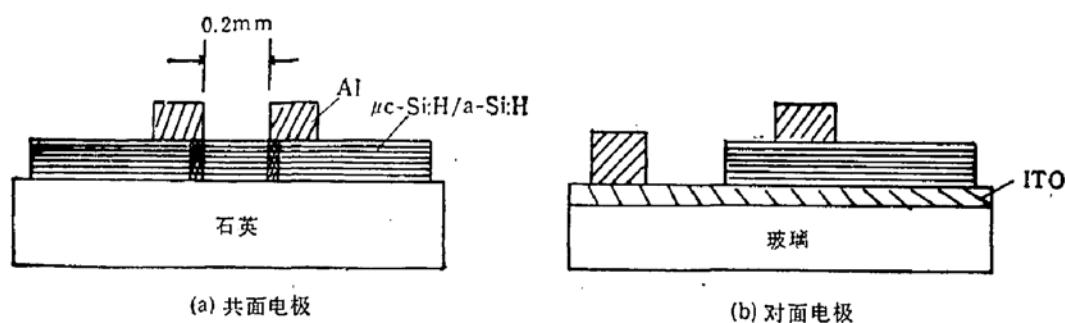


图 2 Si:H 膜的喇曼谱 (a) 中的 A 和 B 分别表示“类电容”和类电感耦合 (b) 中的数字为微晶亚层与非晶亚层的厚度 (\AA)

在研究单层膜的基础上,采用切换耦合方式制作了不同亚层厚度的多层结构样品。所有样品均为 40 周期,但开始和最后均为 200 \AA 的微晶层,样品的实际厚度与预计的相差在 5% 以内。

图3 测量 σ_{\parallel} 和 σ_{\perp} 的样品结构示意图表1 $a\text{-Si:H}$ 和 $\mu c\text{-Si:H}$ 样品的性能

制备方式	结构	E_g (eV)	E_a (eV)	导电类型	生长速度
类电感	$a\text{-Si:H}$	1.70	0.83	i	33 \AA/分
类电容	$\mu c\text{-Si:H}$	1.96	0.18	n	105 \AA/分

我们观察了单层膜与不同子层厚度的样品的喇曼位移（图2）。从图中看到，类电感耦合生长的膜仅在 485 cm^{-1} 处有一个非晶宽峰，而类电容耦合生长的膜却在 519 cm^{-1} 处有一尖峰，它与 C-Si 的峰在同一位置，只是稍低、稍宽，这是 $\mu c\text{-Si:H}$ 的标志。对于多层膜，随着类电容方式预计厚度的减小，微晶峰降低，且在低波数一侧变平，当其为 38 \AA 时，喇曼谱上只呈现非晶态的峰。

为了研究 $\mu c\text{-Si:H}/a\text{-Si:H}$ 多层膜的载流子输运特性，我们测试了它们的暗电导和温度间的关系。测量 σ_{\parallel} 的样品衬底为石英玻璃，样品上蒸镀平行条状铝电极，称为“共面电极”或“gap cell”型；测 σ_{\perp} 的样品是在有 ITO 膜的玻璃上沉积多层膜，两个电极分别镀在 ITO 膜和多层膜上，称为“对面电极”或“Sandwich”型（图3）。

图4给出了不同微晶亚层厚度的样品的电导率温度关系，从图中看到，共面电极型和对面电极型样品的电导激活能不同，它们的电导率差与温度有关，在室温下已高达 3 个数量级。在对面电极样品的曲线中还出现了一个弯折点，随着微晶厚度的

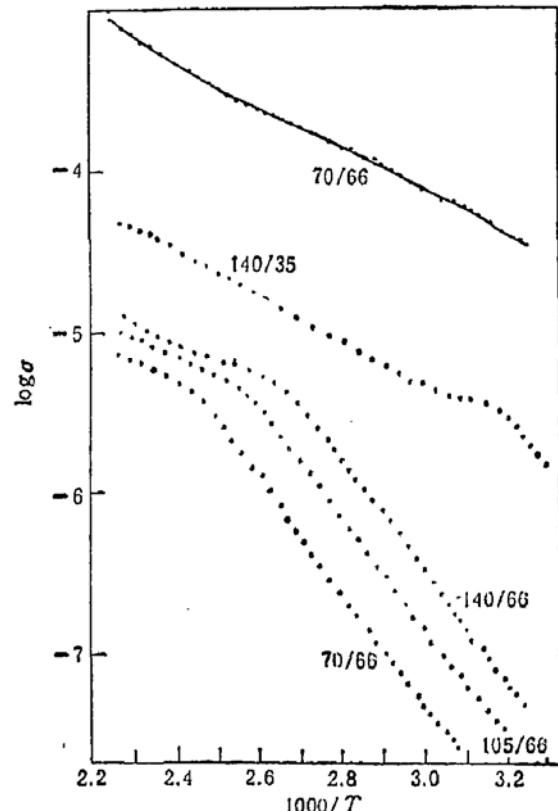


图4 $\mu c\text{-Si:H}/a\text{-Si:H}$ 多层膜的电导-温度关系
数字表示 $\mu c\text{-Si:H}/a\text{-Si:H}$ 亚层厚度。实线为共面电极型样品
虚线为对面电极型样品

增加,弯折点向低温方向移动,这表明在多层膜中,载流子的输运性质具有明显的各向异性。

四、分析和讨论

1. 喇曼谱是研究 Si:H 合金晶化的有力手段, 519 cm^{-1} 附近的尖峰与 485 cm^{-1} 附近的平缓宽峰分别对应于晶态和非晶态声子振动的 TO 模。对于多层膜样品,随着 $\mu\text{-Si:H}$ 子层厚度的减小,不但晶化峰的峰高降低,而且其形状也变得不对称,低波数一侧下降较缓慢,一直延续到 430 cm^{-1} 左右,这是由于非晶宽峰与晶化峰迭加的结果。对于微晶/非晶多层膜来说,进一步定量地考察其微晶相或无定形相的比份是很有意义的。根据 Tsu 等人的研究^[4],微晶体积比 f —微晶相的体积百分含量可由晶化峰与非晶峰的积分强度之比 I_c/I_a 给出

$$f = 1 / \left(1 + \frac{1}{y} \frac{I_c}{I_a} \right)$$

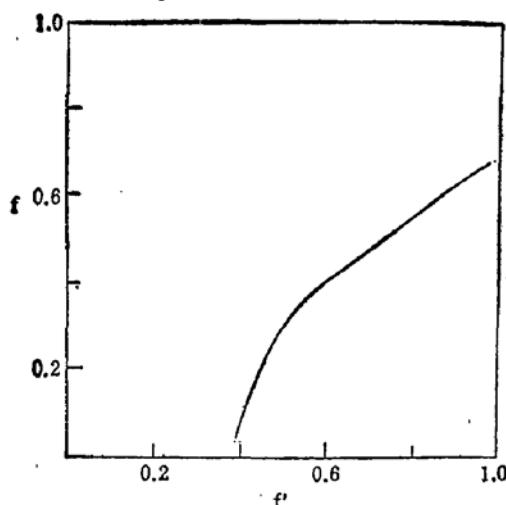


图 5 多层膜中微晶体积比
非晶亚层厚度固定为 66 \AA

其中 $y = \sum c / \sum a$ 是单晶硅与非晶硅的 Raman 散射截面之比。我们由喇曼谱计算出微晶相的体积比 f , 并根据制备条件计算出多层膜中微晶硅的厚度/样品总厚度之比 f' 。图 5 画出了 $f-f'$ 的关系曲线。

从图 5 中看出,当微晶亚层厚度较大时, f 与 f' 成正比,但 f 要比 f' 小,即微晶相的实际体积含量比微晶层所占的体积百分数小。当 f' 较小时, f 迅速下降,当微晶层厚为 30 \AA 左右时,微晶相实际上不复存在。这个情况使我们对单一的微晶层喇曼谱作了进一步的分析。

事实上,这样的膜呈两相结构,晶粒间有一定的无定形相。计算表明,上述制备条件下,微晶相的体积百分数在 65—70% 之间,这个结论与图 5 的直线部分是一致的。 $f-f'$ 关系在低 f' 下偏离直线而向下弯曲则表明,薄层微晶的生长颇为困难。因为在膜的生长过程中,硅氢基团在已有的硅氢膜表面堆积,自然要受到原有膜表面结构的影响,即使生长条件有利于微晶的形成,也不可能在无定形结构的表面上立即生长出有序的结构来。因此,为获得很薄的微晶层,还须进一步研究薄膜在 plasma-CVD 情况下的生长机制,以改进制备方式和生长条件。

2. 图 4 的电导温度曲线,可近似地看成由两条直线组成,随着微晶亚层厚度的增加,曲线的弯折点向低温方向移动。对上述实验结果,我们可以用纯电阻模型来加以说明,即,我们把多层膜看成是由不同电导率和不同电导激活能的亚层堆迭,多层膜在垂直方向的电阻是各亚层电阻的串联,由此可以得出

$$\rho_{\perp} = \frac{\rho_a L_a + \rho_{\mu} L_{\mu}}{L_a + L_{\mu}}, \quad (1)$$

其中， ρ_a 与 L_a ， ρ_{μ} 与 L_{μ} 分别为非晶亚层和微晶亚层的电阻率和厚度，于是

$$\sigma_{\perp} = \frac{L_a + L_{\mu}}{L_a} \sigma_{a0} e^{-\frac{E_a}{kT}} / \left(1 + \frac{L_{\mu}}{L_a} \frac{\sigma_{a0}}{\sigma_{\mu0}} e^{-\frac{E_a - E_{\mu}}{kT}} \right), \quad (2)$$

或

$$\sigma_{\perp} = \frac{L_a + L_{\mu}}{L_{\mu}} \sigma_{a0} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}} / \left(1 + \frac{L_a}{L_{\mu}} \frac{\sigma_{\mu0}}{\sigma_{a0}} e^{\frac{E_a - E_{\mu}}{kT}} \right), \quad (3)$$

式中 E_a 与 E_{μ} 分别为非晶和微晶层的电导激活能， σ_{a0} 与 $\sigma_{\mu0}$ 为常数。显然，在低温下

$$\sigma_{\perp} \approx \frac{L_a + L_{\mu}}{L_a} \sigma_{a0} e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (4)$$

在高温下，

$$\sigma_{\perp} \approx \frac{L_a + L_{\mu}}{L_{\mu}} \sigma_{\mu0} e^{-\frac{E_{\mu}}{kT}}. \quad (5)$$

这两段 $\ln \sigma_{\perp} - \frac{1}{T}$ 曲线的斜率分别为 $\frac{E_a}{k}$

和 $\frac{E_{\mu}}{k}$ 。实验结果也与此相符。但是，

图 4 表明，多层膜各亚层的电导激活能和单层的不同；随着 L_{μ} 的减小，相应的 E_{μ} 随之增加。

根据(4)、(5)两式，可将转折点温度 T_t 表达为

$$\frac{T_t}{T_0} = \frac{E_a - E_{\mu}}{kT_0} / \left(\ln \frac{L_{\mu}}{L_a} + \ln \frac{\sigma_{a0}}{\sigma_{\mu0}} \right). \quad (6)$$

鉴于(6)式中除 k 外的所有参数都可以从实验中获得，用它来判断多层膜的输运性质是有益的。在我们的实验中， L_{μ}/L_a 在 1—4 以内，这样，上式分母中的第一项贡献甚小，从两种单层膜的室温电阻率估算出 $\sigma_{a0}/\sigma_{\mu0}$ 约为 10^4 ，由此得 $\ln \frac{\sigma_{a0}}{\sigma_{\mu0}}$ 为 9 左右，如果 $E_a - E_{\mu}$ 也采用单层膜的数据， T_t 的计算值远高于我们的测量温区。但是，如果考虑到多层膜中的 E_a 与 E_{μ} 实际值，由(6)式计算的 T_t 与实验值之差可以大大减小。由此可以认为， T_t 计算值与实验值的不符，既可能来自于多层结构中的各亚层与各单层膜之间的差异，也可能来自纯电阻模型本身的不准确性。

为此，我们用单量子阱模型进行了考察，如果忽略相邻势阱的关联，其能带结构如图 6 所示，处于势阱中电子的基态能量将增加 ΔE ，对 ρ_{\perp} 的影响可表为

$$\rho_{\perp} = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$$

假定 $\mu c\text{-Si:H}$ 层间的电荷转移是由量子隧道效应引起，作为近似， $\rho_{\perp} = \rho_0 t$ ，转移系数 ($t \ll 1$) 可由下式表示

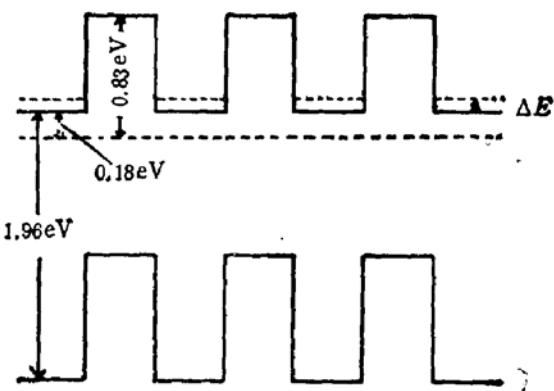


图 6 $\mu c\text{-Si:H}/a\text{-Si:H}$ 多层膜能带图

$$t = \exp[-\sqrt{2m^*(u_c - \Delta E)/\hbar^2 L_a}], \quad (7)$$

m^* 为电子的有效质量, u_c 为导带边不连续值, 可求得电阻率的不对称性

$$\rho_{\perp}/\rho_{\parallel} = L_a L_{\mu} / [t(L_a + L_{\mu})^2]. \quad (8)$$

如果取 $m^* = 0.2m_e$, $L_a = 35 \text{ \AA}$, $u_c = 0.65 \text{ eV}$, 那末 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ 的计算值为 10^4 , 与室温下的实验值相差在一个数量级以内, 但当 $L_a = 66 \text{ \AA}$ 时, $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$ 计算值比实验值大两个数量级, 即量子隧道效应比预期的明显。

五、结 论

1. 我们用切换射频耦合方式的办法制备了微晶硅/非晶硅多层膜, 根据这些多层膜的喇曼谱计算了微晶相的体积百分数。在微晶亚层厚度较厚时, 多层膜与单层膜的微晶相百分数是吻合的。

2. 测量了垂直于亚层和平行于亚层的电导率-温度关系。结果表明, 所制得的样品呈明显的各向异性。在亚层厚度较大时, 其电导半对数与温度倒数曲线由两条直线组成。

3. 分别用纯电阻模型与量子阱模型对上述结果进行了讨论。在亚层厚度较大时, 其电导率温度行为可由纯电阻模型来解释。但上述曲线转折点温度的计算值与实验结果有较大差距, 这个差距可作为纯电阻模型适用范围的标志。

用量子阱模型计算了多层膜电阻率各向异性值 $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$, 在非晶层较薄时, 实验结果与之基本相符。在非晶层较厚时, 量子隧道效应比理论预计的稍强。

参 考 文 献

- [1] Kakalios J., Fritzsche H., *Phys. Rev. Lett.*, 53(16), 1602 (1984).
- [2] 陈治明, 王建农, 梅向阳, 孔光临, 半导体学报 7 (3), 331 (1986).
- [3] J. Shirafuji, S. Nagata and M. Kuwagaki, *Japanese J. Appl. Phys.*, 25 (3), 336 (1986).
- [4] 周心明, 郑家贵, 曾家玉, 黄天荃, 邱淑琴, 蔡亚平, 徐晓菲, 冯良桓, 太阳能学报, 10 (1), 81 (1989).
- [5] T. Tiedje, B. Abeles, P. D. Persans, B. G. Brooks and G. D. Cody, *J. Non-cryst. solids*, 66, 345 (1984).
- [6] R. Tsu, J.G. Hernandez, S. S. Chao, S.C. Lee, K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* 40, 534 (1982).

Preparation and Properties of μ c-Si:H/a-Si:H Multilayers

Zheng Jiagui, Feng Lianghuan, Cai Wei, Huang Tianquan,
Cai Yaping, Luo Zhaohe and Zhou Xinning
(Sichuan University, Chengdu, 610064)

Abstract

The μ c-Si:H/a-Si:H multilayers are synthesized by auto-exchanging two types of coupling electrodes. The conductivity of these films is anisotropic, the curve of dependence of dark conductivity on temperature is made of two lines. As the sublayer thickness decreases, the crystalline peak in Raman Scattering Spectrum decreases, and the inflection point of dark-conductivity-temperature curve shifts toward higher temperature. These results are discussed using pure resistance model and one-dimension quantum-well model.