

# 反应溅射法制备掺硼的 a-Si:H(B) 薄膜的 ESR 研究\*

陈光华 徐进章 张仿清

(兰州大学物理系、兰州大学电子材料研究所)

1989年11月24日收到

我们应用反应溅射法制备了掺硼的 a-Si:H 薄膜和 a-SiB:H 合金薄膜。掺硼浓度( $Y_B = [B_2H_6]/([Ar] + [H_2])$ )由  $10^{-4}$  到  $10^{-1}$  变化。研究发现, ESR 信号为  $g_1 = 2.0051$  和  $g_2 = 2.0096$  两部分的叠加,前者代表 Si 的悬挂键  $Si^{\cdot}$  信号,后者是由于掺 B 而引起的自旋信号。随着  $Y_B$  的增大,  $g_2$  由 2.0090 变化到 2.0096, 其峰-峰宽度  $\Delta H_{pp}$  由 20.5G 展宽到 26.0G; 而  $g_1$  值和其  $\Delta H_{pp}$  没有明显的变化。  $Y_B$  增大, 两种缺陷态密度都有所增大, 但  $g_2$  信号代表的 B 致缺陷态密度增加较快。在重掺 B ( $Y_B \geq 10^{-2}$ ) 的情况下, 材料的性质与上述行为截然不同, 出现了合金效应<sup>[1]</sup>

主题词 反应溅射, 电子自旋共振, 掺硼的非晶硅

## 一、引言

电子自旋共振 (ESR) 谱是研究非晶半导体材料缺陷态的有效手段。许多作者研究了 a-Si:H 的 ESR 谱, 得到了比较一致的结果: 应用辉光放电 (GD) 方法制备的 a-Si:H 材料  $g$  值为 2.0055<sup>[2]</sup>, 而溅射方法制备的 a-Si:H 材料的  $g$  值为 2.0053<sup>[3]</sup>, 都被认为是 Si 的悬挂键  $Si^{\cdot}$  信号。对于溅射方法制备的掺 B 的 a-Si:H 样品, 除了出现上述信号以外还有一个  $g$  值为 2.010 左右的信号, 目前对这一信号的说法还不完全一致。有的作者<sup>[4]</sup>认为是价带定域化空穴的贡献, 还有的作者<sup>[5]</sup>认为另有原因。但不论如何, 都可以肯定这一信号是由 B 在 a-Si:H 网络中导致的自旋信号, 不妨称为 B 致 ESR 信号。

我们在较宽的掺杂范围内研究了用反应溅射法制备的 B-掺杂 a-Si:H 材料的 ESR 谱, 并用计算机进行了分解, 得到了有规律的结果。

## 二、实验样品的制备

实验所用样品是在 JS-450 型射频溅射系统中制备的。系统中使用多晶 Si 靶, 其直径为 10cm, 靶面与衬底相距 4cm。反应气体为 75% 的 Ar 和 25% 的  $H_2$  混合而成。并

\* 本文得到国家基金委员会的资助。

混有少量硼烷 ( $B_2H_6$ ) 作为掺杂气体。全部气体在混气瓶里混合后经质量流量计进入反应室。 $B_2H_6$  在气相中的份数由  $10^{-6}$  到  $10^{-2}$  之间变化。为了防止污染造成  $Y_B$  与理论计算值的偏离, 制备样品是从低浓度掺 B 到高浓度掺 B 进行。予真空为  $5 \times 10^{-6}$  托, 溅射电压为 2kV。样品沉积在双面抛光的高阻硅片上(用于 IR 测量)、铝箔(用于 ESR)和玻璃片上, 膜厚为  $1 \mu m$ 。衬底温度为  $200^\circ C$ 。

我们用核反应分析 (NRA) 法测定了样品中 B 原子浓度(见图 1)。又从光学方法测量了不同 B 浓度下的光学带隙  $E_{opt}$  (见图 2)。

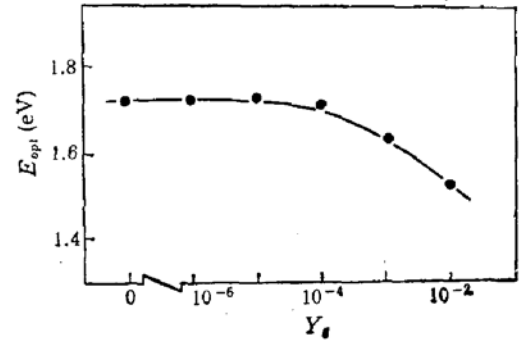
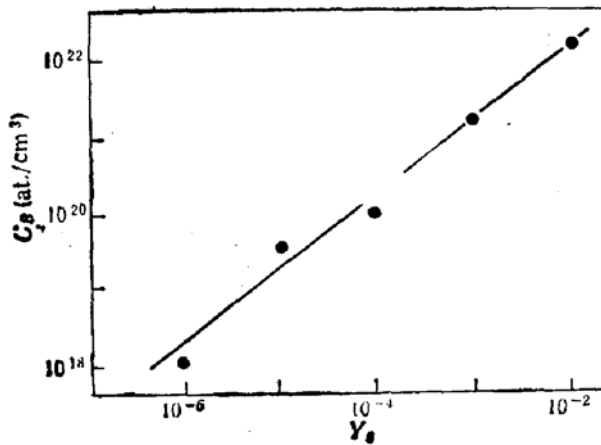


图 1 样品中 B 原子浓度与气相中  $B_2H_6$  浓度  $Y_B$  的关系

图 2 光学带隙  $E_{opt}$  与气相中  $B_2H_6$  浓度的关系

从图 1 可以看出, 在薄膜中 B 原子浓度是与  $B_2H_6$  的浓度(分压)成正比, 与其它因素关系不大。随着  $Y_B$  的增大  $C_B$  由  $1.0 \times 10^{18} \text{at. cm}^{-3}$  直线增加到  $1.4 \times 10^{22} \text{at. cm}^{-3}$  (在对数坐标中)。从图 2 可以看出, 随掺 B 浓度的增加, 在低掺 B 范围内光学带隙  $E_{opt}$  几乎不变, 而在高掺 B 区其  $E_{opt}$  逐渐减少, 这同用辉光放电法制备掺 B 的 a-Si:H 膜很不一样, 用溅射法制备的高掺 B 的 a-Si:H 膜容易形成局部的硅-硼合金。

### 三、实验结果及其讨论

我们应用 BRUKER ER 200D-SRC 系统(X-波段, 调场为 12.5kHz, 室温下)测量了样品的 ESR 谱。为了避免信号饱和, 测量时所加功率小于 2mW。

图 3 为实验所得的 ESR 谱图, 实线为实验曲线, 经过计算机分解后, 虚线代表 B 导致的自旋信号, 点划线代表硅的悬挂键  $Si^{\beta}$  信号。

结果表明: 未掺 B 样品的 ESR 信号为高斯型,  $g_0 = 2.0053$ , 峰-峰宽度  $\Delta H_{pp} = 7.8G$ , 自旋密度  $N_{s_0} = 6.0 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ 。当掺入 B 原子以后, ESR 信号为  $g_1 = 2.0051$  和  $g_2 = 2.0096$  两个信号的叠加。其中  $g_1$  表示硅悬挂键  $Si^{\beta}$  信号,  $g_2$  为 B 原子进入 a-Si:H 网络而引起的自旋信号。

图 4 为  $g$ -值、 $\Delta H_{pp}$  和  $N_s$  随 B 含量的变化曲线。

由图 4 可见:  $g_1$  值( $Si^{\beta}$  信号)几乎不随 B 含量而变化,  $g_1 = 2.0051 \pm 0.0002$ , 而 B 致

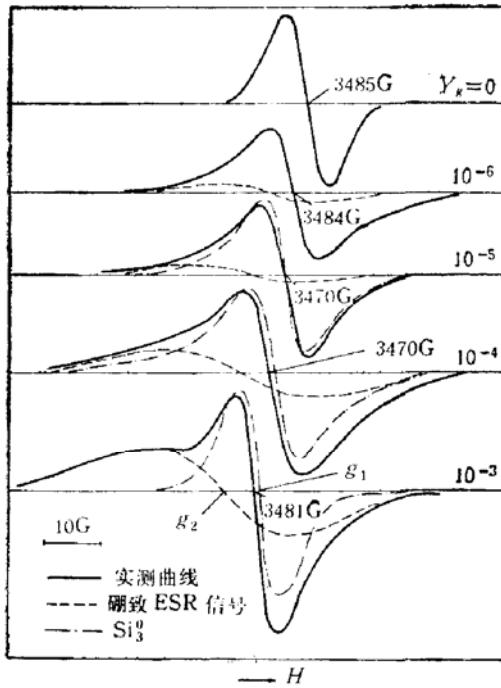


图3 溅射 a-Si:H 膜中不同掺 B 浓度情况下的 ESR 谱图  
实线为实验值,虚线为硼致信号. 点划线为 Si 悬挂键信号

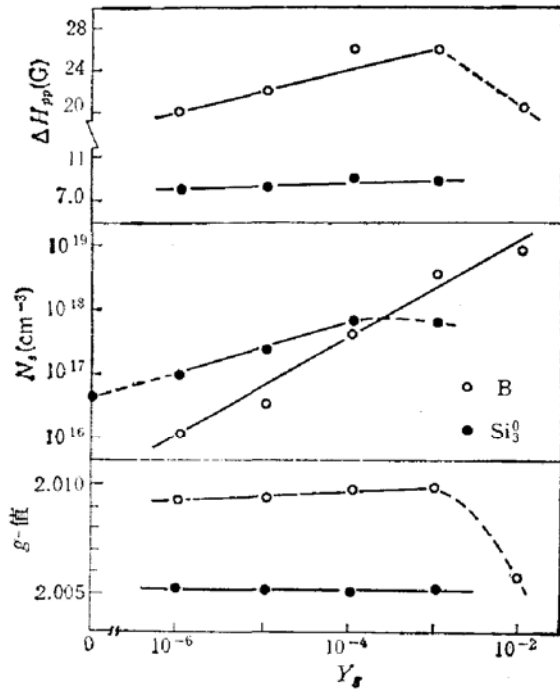


图4 溅射 a-Si:H 膜的  $g$ 、 $N_1$  和  $\Delta H_{pp}$  随不同掺 B 浓度的变化关系

自旋信号  $g_2$  值却有较大变化. 在  $Y_B < 10^{-3}$  以下,  $g_2$  随 B 含量的增大而缓慢上升, 但是在  $Y_B \geq 10^{-3}$  以后却迅速减少. 当  $Y_B = 10^{-2}$  时, 只有单一  $g$  值. 此时材料已成为硅-硼合金,  $g$  值为 2.0056.

在图4中: 随  $Y_B$  增大,  $\Delta H_{2pp}$  ( $g_2$  信号峰-峰宽) 单调地上升, 在  $Y_B = 10^{-3}$  后,  $\Delta H_{2pp}$  随  $Y_B$  的增大而迅速下降. 对  $Si^{\cdot}$  来说,  $\Delta H_{1pp}$  基本保持不变. 由图4可知, Si 的悬挂键密度  $N_1$  随  $Y_B$  的增大由  $6.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  增加到  $9.1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ , 当  $Y_B \geq 10^{-4}$  以后,  $N_1$  表现出下降的趋势. 而对 B 致缺陷态密度  $N_2$  来说, 却增加的较快, 由  $1.0 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  线性增加到  $8.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ .

现对上述结果进行讨论.

(1) ESR 信号在低、中掺 B 的情况下, 随 B 浓度的增加,  $\Delta H_{2pp}$  由 20.5G 增加到 26.0G, 信号的展宽是由于随 B 的增多, B 致宽信号成份在增多的结果.

(2) 在  $Y_B < 10^{-3}$  下,  $g_1$  和  $g_2$  基本上变化不大. 在  $Y_B \geq 10^{-3}$  后  $g_2$  值迅速下降. 在重掺 B 情况下, 即  $Y_B = 10^{-2}$  时,  $g = 2.0056$ ,  $\Delta H_{pp} = 20.8\text{G}$ ,  $N_1 = 9.1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , 该信号为 B 的贡献, 对溅射的 a-Si:H 膜来说, 此时该膜已变成了 a-SiB:H 合金膜. 这同光学带隙随 B 含量的增加而显著减少(见图2)是相一致的.

(3) 同辉光放电制备掺 B 的 a-Si:H 膜质相比, 溅射法因受离子轰击使膜层受到严重损伤, 膜质结构较松, 膜中 H 含量少, 缺陷态密度高, 因而其膜的质量比 GD 法制备的膜质量要差一些, 容易形成硅-硼合金(GD 法掺 B 的 a-Si:H (B) 膜在  $Y_B > 10^{-2}$  以上不出现硅-硼合金化)<sup>[6-10]</sup>.

(4) 据有关文献报道<sup>[1]</sup>, 不同溅射成膜速度将会严重地影响 ESR 结果, 即 ESR 参数同溅射工艺条件有密切关系.

## 参 考 文 献

- [1] C. C. Tsai, *Phys. Rev.*, **B19**, 2041 (1979).  
 [2] M. Strutzmann, D. K. Beigelsen, and R. A. Street, *Phys. Rev.*, **B35**, 5666 (1987).  
 [3] D. Jouse, Ebustarret, and A. Denuville, *Phys. Rev.*, **B34**, 7031 (1986).  
 [4] R. A. Street, *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon* (1984), P. 198.  
 [5] Y. Wu and A. Stesmans, *Phys. Rev.*, **B38**, 2779 (1983).  
 [6] A. R. Mirza, A. J. Rhodes, J. Allison, and M. J. Thompson, *J. De Physique*, **42**, 659 (1981).  
 [7] M. Hirose, *J. De Physique*, **42**, 705 (1981).  
 [8] H. Dersh, J. Stuke, and J. Bechler, *Phys. state Sol.* (6) **105**, 265 (1981).  
 [9] 浜川圭弘, 応用物理(日), **53**, 863 (1984).  
 [10] J. Magarino, A. Friederich, D. Kaplan, and A. Denuville, *J. De Physique*, **42**, 737 (1981).

## ESR Study of B-doped a-Si:H(B) Thin Films prepared by Reactive-Sputtering

Chen Guanghua, Xu Jinzhong and Zhang Fangqing  
 (Research Institute of Electronic Materials, Department  
 of Physics, Lanzhou University)

### Abstract

The B-doped a-Si:H thin films and a-SiB:H alloy thin-films materials have been prepared by reactive sputtering. The  $B_2H_6$  doping concentrations  $Y_g (= [B_2H_6] / ([Ar] + [H_2]))$  are changed from  $10^{-6}$  to  $10^{-2}$ . The ESR spectra of the samples have been studied and it is found that they are composed of two parts,  $g_1 = 2.0051$  and  $g_2 = 2.0096$ .  $g_1$  is the  $Si^0$  dangling bond signal and the spin  $g_2$  due to the B-doping. With the increase of boron concentration  $Y_g$ ,  $g_2$  varies from 2.0090 to 2.0096, and its peak width  $\Delta H_{2pp}$  changed from 20.5G to 26.0G, but  $g_1$  and  $\Delta H_{1pp}$  do not change obviously. When  $Y_g$  increases, the density of the two kinds of defects  $N_{1s}$  and  $N_{2s}$  increases too, but the  $N_{2s}$  change faster than  $N_{1s}$ . In the case of heavy B-doping ( $Y_g \geq 10^{-2}$ ), the properties of the samples are different from that discussed above, and alloy effects appear.

**Key words** Reactive Sputtering, Electron Spin Resonance (ESR), B-doped a-Si:H