

a-Si:H/a-C:H 超晶格的界面研究

梅向阳 廖显伯 陆珉华 孔光临

(中国科学院半导体研究所,北京)

1988年5月13日收到

利用透射电子显微镜(TEM)和电子自旋共振(ESR)分别对a-Si:H/a-C:H超晶格的界面结构和自旋电子态进行了研究,发现a-Si:H/a-C:H界面存在6—15Å的过渡层,而且在界面上还存在面密度约 10^{11}cm^{-2} 的未配对电子,这些未配对电子被证实是非晶硅和非晶碳在界面失配产生的。

主题词: 超晶格, 界面, TEM, ESR

一、引言

非晶态半导体超晶格各子层之间的界面性质,对这一类超晶格的特性有着重要的影响^[1-2]。在某些非晶态半导体超晶格中,各子层的原子在界面附近可能存在明显的互扩散或界面反应。这样形成的界面层对光的额外吸收,将可能与“量子尺寸”效应引起的光吸收边“蓝移”相混淆。同时,界面电子态的存在会影响到非晶态半导体超晶格的光吸收及光发射特性^[3],也会影响电子在超晶格中的纵向和横向输运性质^[4]。

而且,超晶格中通常包含有大量的性质基本相同的界面。一些在单一界面上难以反应出来的界面效应,在超晶格中由于这些界面的迭加放大作用,便可以方便地观察到。C. C. Tsai等人^[5]和T. Tiedje^[6]正是利用超晶格的这一特点,对a-Si:H/a-SiN_x:H超晶格的界面结构和界面电子态进行了较详细的研究。

本文首次报道对a-Si:H/a-C:H超晶格界面结构和界面电子态的研究。对于界面结构,主要是利用透射电子显微镜(TEM)进行观察;对于界面电子态,则是应用电子自旋共振(ESR)来研究。通过测量总厚度相同、而界面数及子层厚度变化的a-Si:H/a-C:H超晶格的ESR特性,将界面作用从体效应中分离出来,从而确定界面电子态的性质和密度。我们用作TEM和ESR分析的a-Si:H/a-C:H超晶格样品是由单室辉光放电系统制备的。所用源气体分别是用H₂稀释至10%的SiH₄和纯CH₄(99.99%)。衬底温度为175℃。在制备过程中有效地避免了两子层源气体之间的交叉“污染”,详细制备过程在别处已作过报道^{[7][8]}。

二、TEM 分析

用作TEM分析的a-Si:H/a-C:H超晶格样品是生长在石英衬底上的。作TEM

分析需采用剖面制样技术使样品变得很薄。先将样品切割成 $1 \times 10\text{mm}$ 的小条，机械减薄至 $10\mu\text{m}$ 左右后抛光，再用离子束减薄技术继续减至几百埃。

图 1(见图版 I) 所示是一个 $\text{a-Si:H}/\text{a-C:H}$ 超晶格样品的 TEM 吸收衬度像和电子衍射谱。该样品包含有 65 个周期，每周期厚 85\AA 。从吸收衬度像可看出超晶格各子层生长非常均匀、平整，界面明晰，且周期性好。电子衍射谱进一步证实了超晶格具有良好的周期性，因为图 1 中的衍射谱很明显具有一维周期性“光栅”的典型衍射谱特征。

为进一步研究界面结构，我们在高分辨电镜下对 $\text{a-Si:H}/\text{a-C:H}$ 超晶格进行了观测。发现其界面比较模糊，如图 2 所示。从图 2(见图版 I) 不能清楚地看出界面过渡层的宽度。我们又特意生长了一个每子层约 6\AA (从生长速率估计)、共 200 周期的 $\text{a-Si:H}/\text{a-C:H}$ 多层膜样品，其吸收衬度像和电子衍射谱如图 3 所示。很明显，此时超晶格结构没有形成，电子衍射谱也不再具有一维周期性“光栅”的衍射谱特征，而是非晶材料所特有的弥散衍射斑。但从图 3(见图版 I) 吸收衬度像中能看到一条明显的暗线和亮线，它们分别对应一层厚约 20\AA 的 a-Si:H 和 a-C:H 。此外，还有一些隐约可见的暗线和亮线，对应 a-Si:H 和 a-C:H 子层厚约 15\AA 。尽管这些暗线和亮线是由于工艺失控造成的。但正是这些暗线和亮线的形成，说明了 a-Si:H 和 a-C:H 形成超晶格结构的临界厚度在 $6-15\text{\AA}$ 之间，也就是说， $\text{a-Si:H}/\text{a-C:H}$ 超晶格的子层间存在 $6-15\text{\AA}$ 的过渡层。这与 C. C. Tsai 等在 $\text{a-Si:H}/\text{a-SiN}_x:\text{H}$ 中观测到的结果^[4]相类似。

关于过渡层形成的原因，可能是由于在子层界面附近碳原子与硅原子相互扩散或反应的结果。至于制备工艺因素的影响，虽然我们尽量避免了两种源气体的交叉“污染”，但也不能完全加以排除，有待于进一步的研究。

三、ESR 分析

我们对单层 a-Si:H 和 a-C:H 及两组不同的 $\text{a-Si:H}/\text{a-C:H}$ 超晶格样品进行了 ESR 分析。第一组超晶格样品保持 a-C:H 子层的厚度 $d_c = 35\text{\AA}$ 不变，只改变 a-Si:H 子层的厚度和相应的界面数目；第二组样品则保持 a-C:H 子层和 a-Si:H 子层厚度相等，即 $d_c = d_{si}$ ，使 a-C:H 子层和 a-Si:H 子层的厚度同时变化。两组样品都保持总厚度约 5000\AA 。为便于比较，在 ESR 测量中除增益外，其他测量参数基本保持不变。

a-Si:H 和 a-C:H 的 ESR 信号曲线如图 4 所示。 a-Si:H 的 ESR 信号的 g 因子和线宽分别为 $g = 2.0054$ 和 $\Delta H_{pp} = 8.5$ Gauss。这与普遍报道的 a-Si:H 中 Si 悬键电子产生的 ESR 信号相等。而 a-C:H 则明显有两个 ESR 信号，用两个 Lorentz 线型信号叠加模拟得出这两个信号的 g 因子和线宽分别为 $g_1 = 2.0037, g_2 = 2.013; \Delta H_{pp_1} = 7$ Gauss, $\Delta H_{pp_2} = 6$ Gauss。第一个信号与一般报道的 a-C:H 中 C 悬键电子产生的 ESR 信号相似，第二个信号则未见过报道。Ichiro Watanabe 等人曾在光照下发现 a-C:H 也有两个 ESR 信号，其 g 因子和线宽分别为 $g_1 = 2.003, g_2 = 2.011; \Delta H_{pp_1} = 10$ Gauss, $\Delta H_{pp_2} = 23$ Gauss。并且他们认为第二个信号是由价带尾空穴产生的^[9]。而我们发现的第二个信号与之差别较大，其线宽窄了许多。该信号产生的原因还有待进一步的研究。与 D_{ppH} 标样比较得出 a-Si:H 和 a-C:H 的自旋密度分别为 $5.5 \times 10^{16}\text{cm}^{-3}$

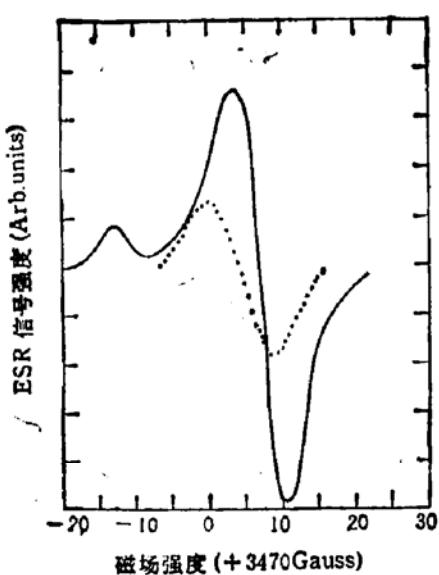


图4 a-Si:H(……)和a-C:H(—)的ESR曲线

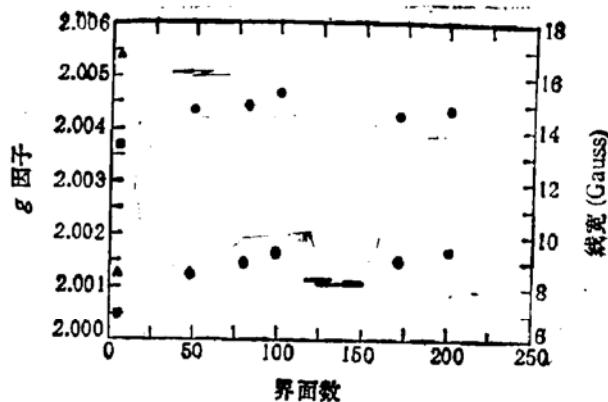


图5 $d_c = 35 \text{ \AA}$ 的 a-Si:H/a-C:H 超晶格的 g 因子和线宽(\bullet)与界面数的关系, 图中也示出单层 a-Si:H(\blacktriangle) 和 a-C:H(\blacksquare) 之值

和 $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

第一组超晶格样品的 ESR 信号只有一个吸收峰, g 因子界于单层 a-Si:H 和 a-C:H 之间。随着界面数的变化, g 因子在 $g = 2.0044$ 附近 (± 0.0002) 波动, 线宽则在 $\Delta H_{pp} = 9.0$ Gauss 附近 (± 0.5) 波动, 如图 5 所示。可以说 g 因子和线宽都基本上不随界面数变化。随着界面数密度的增大, 超晶格的自旋密度迅速上升, 如图 6 所示, 当界面数密度达到 $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 时, 超晶格的自旋密度比单层 a-C:H 高出近一个数量级。由图中拟合直线得出, 每增加一个界面, 超晶格的自旋面密度增大 $1.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, 而每增加一个 a-C:H 子层 ($d_c = 35 \text{ \AA}$) 对自旋密度的影响最多只有 $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 。这说明界面存在相当数量的未配对电子。 g 因子和线宽都基本不随界面数变化说明界面未配对电子

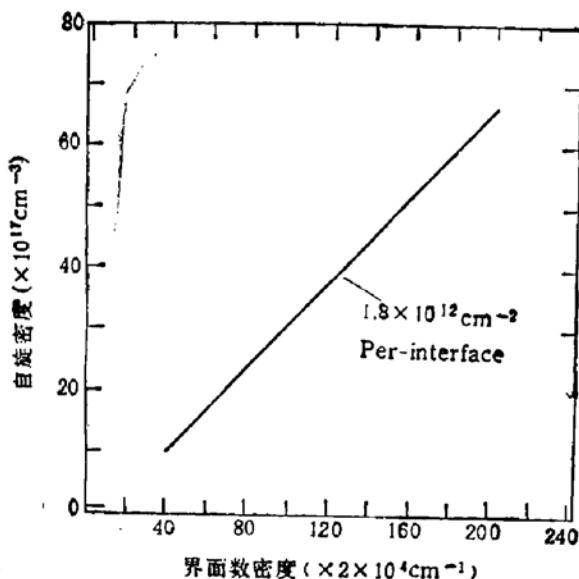


图6 $d_c = 35 \text{ \AA}$ 的 a-Si:H/a-C:H 超晶格(\bullet)的自旋密度与界面数密度的关系
(\blacktriangle) a-C:H, (\blacksquare) a-Si:H

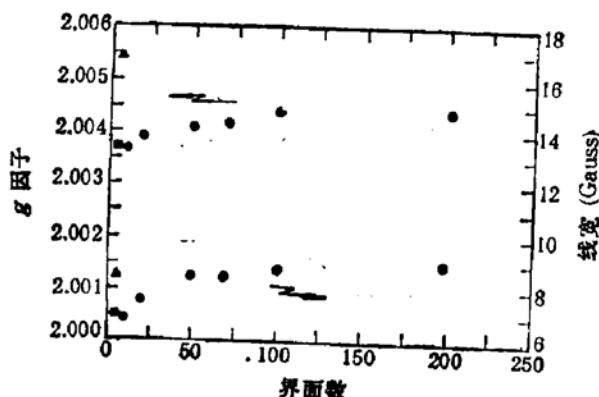


图7 a-Si:H/a-C:H 超晶格 ($d_{\text{Si}} = d_c$) 的 g 因子和线宽(\bullet)与界面数的关系
(\blacktriangle) a-Si:H, (\blacksquare) a-C:H

对超晶格的 ESR 信号的贡献占了主导地位。

从对第二组超晶格样品 ($d_{Si} = d_C$) 的分析可以更清楚地看出界面的影响。该组样品看起来也都只有一个 ESR 信号，其 g 因子和线宽随界面数的变化如图 7 所示。在界面数较少，相应每子层较厚时，超晶格的 g 因子和线宽都与单层 a-C:H 接近。随着界面数的增加， g 因子和线宽都逐渐增大，最后分别稳定于 $g = 2.0044$ 和 $\Delta H_{pp} = 9.0$ Gauss，这与第一组样品的结果相符。

这组样品的自旋密度随界面数的变化如图 8 所示。随着界面数密度的增加，超晶格的自旋密度开始略有下降，在界面数密度大于 $1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ (对应界面数为 50) 后迅速上升，当界面数为 $4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 时，超晶格的自旋密度比单层 a-C:H 高出一个数量级。

这些结果是不难理解的。由于 $d_{Si} \approx d_C$ ，如果没有界面及其他因素的影响，超晶格的自旋密度应与界面数密度无关。界面数小时，界面的作用亦小，超晶格的自旋信号主要来自 a-C:H 层的贡献，因为 a-C:H 的自旋密度比 a-Si:H 的大一个数量级。这在 ESR 信号中反应出其 g 因子和线宽都与单层 a-C:H 的信号相近。随着界面数密度增大，超晶格自旋密度开始略有降低，这可能是因为在界面附近存在一定的空间电荷层的缘故。中性自旋在空间电荷层中带电后不再产生 ESR 信号，因而随着界面数密度增加，空间电荷层所占比例加大，削弱了来自体层的贡献，使超晶格的自旋密度下降。但随着界面数密度的进一步增加，界面上未配对电子的贡献逐渐占优势，补偿空间电荷层的影响而有余，超晶格的自旋密度又转而迅速上升。C. C. Tsai 等人在 a-Si:H/a-SiN_x:H 中也观测到类似的现象^[7]。由图 8 中的拟合直线得出每个界面引进的未配对电子的面密度为 $2.8 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ，这与第一组样品的结果基本一致。

界面给超晶格带来的未配对电子，可能是由 a-Si:H 中的 Si 原子和 a-C:H 的 C 原子在界面失配产生的，也可能与生长样品时断辉光等工艺因素引进的界面层有关。为

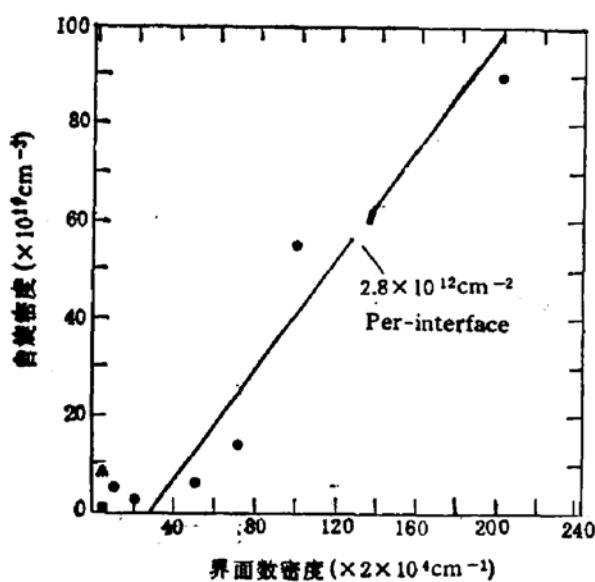


图 8 a-Si:H/a-C:H 超晶格 ($d_{Si} = d_C$)
(●) 的自旋密度与界面数密度的关系
(▲) a-Si:H (■) a-Si:H

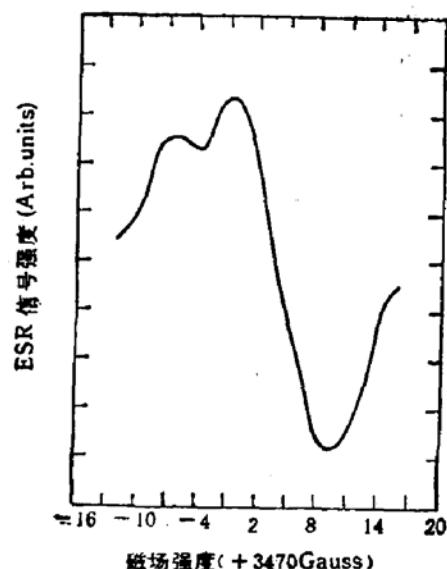


图 9 间断辉光 a-Si:H
的 ESR 曲线

此,我们模拟超晶格的生长过程特殊制备了一个 a-Si:H 样品。在其生长过程中,每两分钟断一次辉光,停留时间约 20 秒,共断辉光 50 次。该样品的 ESR 信号如图 9 所示。可以看出,除悬键信号外还有一个伴生信号出现。悬键信号的自旋密度约为 1.2×10^4 cm^{-3} ,比单层连续生长的 a-Si:H 还低。由此看来,超晶格的界面未配对电子不是由间断辉光等工艺因素引起,很可能是 Si 与 C 在界面失配产生的。断辉光 a-Si:H 样品的自旋密度较低,以及伴生信号的出现,这可能与界面富 $\text{H}^{(\text{tot})}$ 和空间电荷层有关。

四、结 论

对 a-Si:H/a-C:H 超晶格的 TEM 分析表明 a-Si:H 和 a-C:H 界面存在 6—15 Å 的过渡层。从 ESR 研究的结果得出 a-Si:H/a-C:H 超晶格的每个界面上存在面密度约 10^{12} cm^{-2} 的未配对电子,这些未配对电子很可能是由硅原子和碳原子在界面失配产生的。

感谢中国科学院半导体研究所褚一鸣、徐学敏、严性天及北京大学物理系秦国刚、毛晋昌等同志对本工作的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] N. Ibaraki and H. Fritzsch, *Phys. Rev.*, **B30**, 5791(1984).
- [2] P. D. Persans, A. F. Ruppert, B. Abeles and T. Tiedje, *Phys. Rev.*, **B32**, 5558(1985).
- [3] P. G. Lecomber, W. E. Spear, R. A. Gibson, M. Hopkinson, P. K. Bhat, T. M. Searle and I. G. Austin, *J. Non-Crystalline Solids*, **77/78**, 1081(1985).
- [4] T. Tiedje, C. R. Wronski, P. D. Persans and B. Abeles, *J. Non-Crystalline Solids*, **77/78**, 1031(1985).
- [5] C. C. Tsai, M. J. Thompson, R. A. Street, M. Stutzmann and F. Ponce, *J. Non-Crystalline Solids*, **77/78**, 995 (1985).
- [6] T. Tiedje, C. B. Roxlo, B. Abeles, C. R. Wronski, *Extended Abstracts of the 16th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials*, **531**, Kobe, (1984).
- [7] E. M. Chen, J. N. Wang, X. Y. Mei and G. L. Kong, *Solid State Commun.*, **58**, 379(1986).
- [8] 陈治明,王建农,梅向阳和孔光临₁《半导体学报》,7,331(1986).
- [9] Ichiro Watanabe et al., *Japan J. Appl. Phys.*, **26**, L111(1984).
- [10] B. Abeles, L. Yang, P. D. Persans, H. S. Stasiwski and W. Lanford, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 168(1986).

Investigation on Interfaces in Amorphous Silicon/ Carbon Superlattices

Mei Xiangyang, Liao Xianbo, Lu Minhua and Kong Guanglin

(Institute of Semiconductors, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

The interfacial structure and spin density in a-Si:H/a-C:H superlattices made by GD process have been investigated by means of TEM and ESR measurements, respectively. The results obtained show an indication of an excess transition layer near the interfaces, the thickness of which is in the range of 6—15Å. A large excess spin density, in the order of 10^{18}cm^{-2} , near the interfaces is also observed, which may be attributed to the interface mismatch between amorphous silicon and carbon sublayers.

KEY WORDS : Superlattice, Interface, TEM, ESR