

掺杂纳米硅薄膜中电子自旋共振研究^{*}

刘湘娜¹⁾ 徐刚毅²⁾ 睦云霞³⁾ 何宇亮¹⁾ 鲍希茂¹⁾

¹⁾(南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

²⁾(中国科学院上海冶金研究所信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

³⁾(南京大学现代分析中心, 南京 210093)

(2000 年 7 月 30 日收到 2000 年 9 月 14 日收到修改稿)

研究了掺杂纳米硅薄膜(nc-Si:H)中的电子自旋共振(ESR)及与之相关的缺陷态. 样品是用等离子体增强化学气相沉积方法制成, 为两相结构, 即纳米晶粒镶嵌于非晶本体之中. 对掺磷的 nc-Si:H 样品, 测量出其 ESR 信号的 g 值为 1.9990—1.9991, 线宽 ΔH_{pp} 为 $(40-42) \times 10^{-4}$ T, ESR 密度 N_{ss} 为 10^{17} cm^{-3} 数量级. 对掺硼的 nc-Si:H 样品, 其 ESR 信号的 g 值为 2.0076—2.0078, ΔH_{pp} 约为 18×10^{-4} T, N_{ss} 为 10^{16} cm^{-3} 数量级. 结合有关这种薄膜的微结构及导电等特性分析, 对上述 ESR 来源, 其线宽及密度等进行了解释. 认为掺磷的 ESR 信号来源于纳米晶粒/非晶本体界面处高密度缺陷态上的未配对电子, 而掺硼的 ESR 信号来源于非晶本体中 a-Si:H 结缔组织的价带带尾态上的未配对电子.

关键词: 纳米硅薄膜, 微结构, 电子自旋共振

PACC: 6116N, 6170Y, 6190

用多种方法制备的含纳米尺寸晶粒的硅薄膜^[1-5], 由于具有室温光致发光特性而成为当今研究的热门课题. 近年来, 我们曾用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法, 制备成嵌有纳米晶粒的非晶硅(a-Si:H)薄膜, 即纳米硅(nc-Si:H)薄膜, 未经任何高温或电化学等后处理过程, 观察到室温下的可见光范围光致发光^[4]和电致发光^[6]. 我们还对这种未掺杂的 nc-Si:H 薄膜, 进行了电子自旋共振(ESR)测量分析^[7], 得出了一些很有意义的结果. 还用 PECVD 方法制备出掺磷和掺硼的 nc-Si:H 薄膜, 测量出它们具有一些优异的特性. 以前的工作^[8,9]得出, 本征 nc-Si:H 具有较高的室温电导率(在 10^{-3} — $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 范围)和较低的电导激活能(在 0.1—0.15 eV 范围). 而掺磷的 nc-Si:H, 其室温电导率可高达 $10^1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 数量级, 而其电导激活能可低到 0.05 eV^[10]. 本文报道了对这种掺杂纳米硅薄膜 ESR 的测量和分析, 这有助于了解由其独特的微结构特性带来的缺陷态性质和其他一些物理特性.

在样品淀积过程中, 为促使晶粒成核和生长, 使用了两个重要的技术措施: (1) 使用高氢稀释的硅烷

为反应气源; (2) 在样品衬底上, 除了施加射频功率外, 还同时施加了适当的直流负偏压. 硅烷稀释的气体体积比 $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2) = (0.5-1.0)\%$. 在汽相掺杂中, 使用高氢稀释的磷烷(硼烷), 反应气体体积比 $\text{PH}_3(\text{BH}_3)/[\text{SiH}_4 + \text{PH}_3(\text{BH}_3)]$ 列于表 1. 本实验所用系列样品淀积时, 衬底温度固定为 250 °C, 衬底负偏压为 120—130 V, 射频功率为 60 W. 供 ESR 测量的样品淀积在透明石英衬底上, ESR 测量在室温进行, 采用 Bruker ER 200D X-band 谱仪. 石英衬底在测量范围内无 ESR 信号. 系列样品的厚度 d 、室温电导率 $\delta (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$ 、电导激活能 ΔE (eV)、ESR 信号的 g 值、线宽 ΔH_{pp} , 以及按样品体积归一化的自旋密度 N_{ss} 均列于表 1. 图 1 示出 6 条 ESR 谱线, 其中谱线 A, B, C, D, E 分别对应表 1 中 A, B, C, D, E 5 块掺磷的、本征的和掺硼的样品, 而谱线 F 是一块 a-Si:H 标准样品的谱线, 做比较用. 一个很重要的实验现象是, 对高浓度掺磷 $[\text{PH}_3/(\text{PH}_3 + \text{SiH}_4) > 10^{-2}]$ 的样品, 在测量过程中, 仪器谐振腔 Q 值过度下降, 致使其 ESR 信号难以测出来.

由图 1 和表 1 可以看出: (1) 本征 nc-Si:H 的 ESR 信号, 即图 1 中谱线 C 是一个非对称的谱图,

表 1 测试样品的相关掺杂情况、电学特性和 ESR 测量结果

样品编号	d/nm	$\text{PH}_3/(\text{PH}_3 + \text{SiH}_4)$	$\text{BH}_3/(\text{BH}_3 + \text{SiH}_4)$	$\alpha/\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\Delta E/\text{eV}$	g	$\Delta H_{\text{pp}}/10^{-4}\text{T}$	$N_{\text{ss}}/\text{cm}^{-3}$
A	750	6×10^{-3}	0	1.49		1.9990	42	8.20×10^{17}
B	4500	4×10^{-3}	0	1.12	0.058	1.9991	40	5.9×10^{17}
C	3100	0	0	0.085	0.08	(1)2.0053 (2)1.9957	11	(1) 4.3×10^{16} (2) 2.1×10^{16}
D	2700	0	5×10^{-2}	5.42	0.026	2.0076	18.7	5.3×10^{16}
E	5600	0	1×10^{-1}	3.54	0.033	2.0078	18.7	9.1×10^{16}

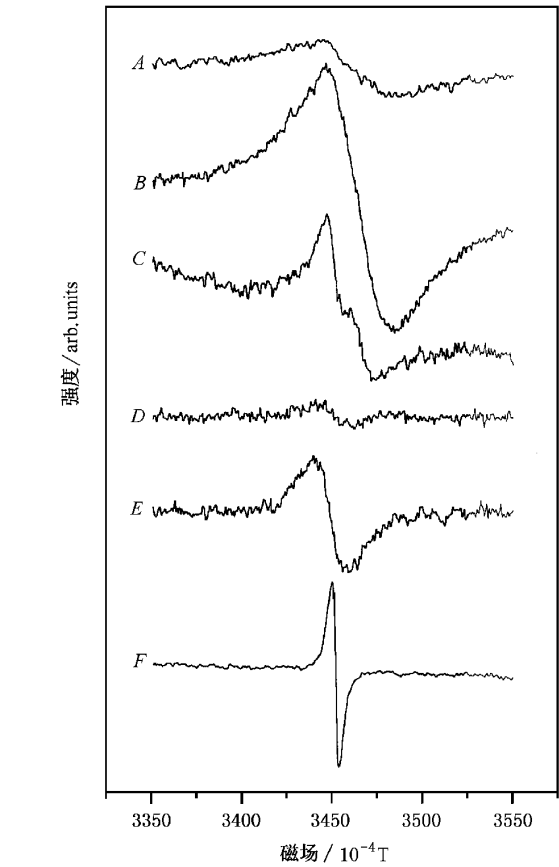


图 1 ESR 谱线 谱线 A,B,C,D,E 为分别对应表 1 中 A, B,C,D,E 5 块本征和掺杂 nc-Si:H 样品的 ESR 信号,谱线 F 为一块 a-Si:H 标准样品的 ESR 信号,做比较用

它可以分解成两个分量. 方法是从中先设定一个符合其左半部形状的对称分布的谱线为第一个分量,再用数学拟合,得到第二个分量. 结果如图 2 所示,其中一个完全对称的 ESR 信号, g 值为 2.0053,它显示出未配对电子处在一个各向同性的“环境”之中,与本征 a-Si:H 中处于中性悬挂键上电子的 ESR 信号相似;另一个非完全对称的 ESR 信号,它显示出未配对电子处在一个轴向对称的“环境”之中,这是本征 a-Si:H 中未见报道过的,其 g 值有两个分量: $g_{\perp}=2.0007$ 和 $g_{\parallel}=1.9907$ 值,它们的平均值 $g=1.9957$,见表 1. (2)掺硼 nc-Si:H 样品,其 ESR

的 g 值为 2.0076—2.0078(见图 1 中谱线 E),与本征 nc-Si:H 的很不相同,但与掺硼 a-Si:H 中 ESR 的 g 值很相似. (3)掺磷 nc-Si:H 样品,其 ESR 信号具有轻度的不对称, g 值为 1.9990—1.9991,线宽 ΔH_{pp} 约为 $40 \times 10^{-4}\text{T}$ (见图 1 中谱线 B). 它既不同于本征 nc-Si:H,也很不同于掺磷 a-Si:H 的情况.

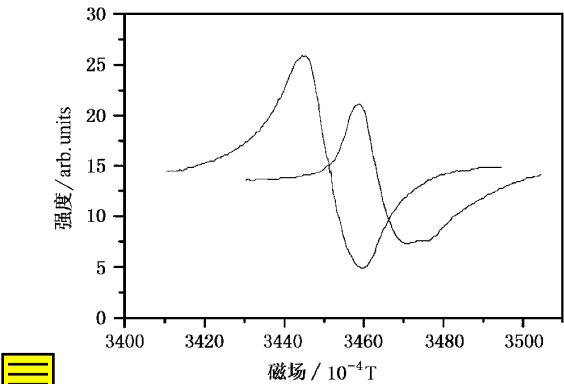


图 2 由图 1 中谱线 C(本征 nc-Si:H)的分解成的两个 ESR 分量

为要解释上述掺杂 nc-Si:H 的 ESR 特性,首先需要从其独特的微结构入手,并论及与之相关联的缺陷态. 我们以前的高分辨率电子显微镜和 Raman 测量得出^[7,8],用 PECVD 方法淀积的 nc-Si:H 薄膜为一种两相结构,即纳米晶粒镶嵌于非晶本体(matrix)之中. 此非晶本体实际上又包含两部分:一部分是 a-Si:H 结缔组织(tissue),另一部分是晶粒/非晶的界面(即晶粒表面),称它为晶粒边界. 文献[8]得出,具有室温高电导率($\delta=10^{-3}-10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)的典型本征 nc-Si:H,其平均晶粒尺寸为 3—6nm,其晶态成分所占体积比 X_c 可约达 50%,非晶本体约占其余的 50%. 此时,晶粒之间的平均距离只有 2—4 个原子间距. 所以实际上非晶本体的大部分是由晶粒边界组成,小部分是 a-Si:H 结缔组织. 文献[11,9]还得出,此晶粒边界缺陷态能量位置靠近导带边下面,正是由于载流子在电场作用下,沿晶粒边界高密度缺陷态的隧穿,导致其高电导传输. 本文得出一个很重要的实验结果,即掺磷 nc-Si:H 的晶粒

尺寸比本征的更小. 图 3 示出本征样品 C 与掺磷样品 B 的 Raman 谱, 它们的晶峰位置分别位于 515 和 510cm^{-1} . 由它们相对于单晶硅晶峰位置 (520cm^{-1}) 的偏移量, 根据有关的理论公式^[12] 可以计算出, 此本征与掺磷 nc-Si:H 样品的平均晶粒尺寸分别是 4.7 和 3.5nm (刘明等人^[10] 的扫描电子显微镜结果也证明, 掺磷后 nc-Si:H 的晶粒变得更小), 而他们的晶态成分比很相近, 约为 $55\% \pm 3\%$. 由此可以看出, 掺磷后, 晶粒更小、更密集. 所以有理由推论, 掺磷 nc-Si:H 的晶粒边界缺陷态密度比本征的高许多. 这与其具有比本征 nc-Si:H 更高的电导率一致. 本文另一个重要 Raman 结果是, 掺硼 nc-Si:H 的晶粒尺寸和 X_c 值与本征的相比, 没有明显改变.

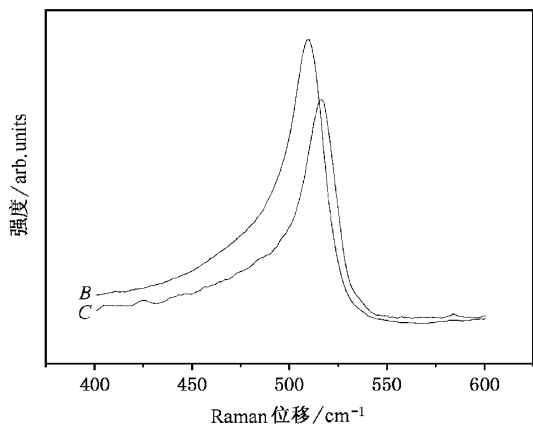


图 3 本征和掺磷 nc-Si:H 样品(表 1 中 C 和 B)的 Raman 谱图

现在回到 ESR 的讨论上. 作者认为, 本征 nc-Si:H 样品 C 中, 那个具有完全对称图形的 $g = 2.0053$ 且其线宽 $\Delta H_{pp} = 8 \times 10^{-4} \text{ T}$ 的 ESR 信号, 无疑是来自薄膜的 a-Si:H 结缔组织中人们已熟知的中性悬挂键上的未偶电子^[13], 它们处在一个结构上完全对称的‘环境’之中, 其能量位置在禁带中部. 而另一个不完全对称的 ESR 信号, 是来自晶粒边界缺陷态上的未偶电子, 它们处在晶粒/非晶的界面这种结构上轴向对称的‘环境’之中, 故其谱图具有不完全对称性, 且其 g 值有两个分量. 这种未偶电子的能量位置靠近导带边. 所以, 可以认为这两种自旋信号正好反映了本征 nc-Si:H 的微结构特性.

Street 等人^[14] 将光照下本征 a-Si:H 与暗场下掺杂 a-Si:H 的 ESR 特性结合起来研究得出, n 型掺杂和 p 型掺杂 a-Si:H 的 ESR 信号分别来自位于其导带带尾态和价带带尾态中的未偶电子. 他们给出

掺磷和掺硼 a-Si:H ESR 的 g 值分别为 2.0040 和 2.0080, 没有测出 $g = 2.0055$ 的 ESR 信号. 本文的掺杂纳米硅样品, 不论是掺磷还是掺硼, 其 a-Si:H 结缔组织中费密能级分别移向导带和价带, 位于禁带中部悬挂键上的电子已配对, 故其 g 值约为 2.0055 的 ESR 信号测量不出 (见表 1), 这一点与 Street 等人给出的掺杂非晶硅的情况相同^[14,15]. 另外, 本文的掺硼 nc-Si:H ESR 的 g 值约为 2.0078 (表 1) 与 Street 等人给出的很相似. 故可以推测, 掺硼 nc-Si:H ESR 未偶电子位于材料中 a-Si:H 结缔组织的价带带尾态. 此推测的另一个根据是本文的 Raman 测量结果, 即掺硼并没有改变 nc-Si:H 晶粒尺寸和其密集度, a-Si:H 结缔组织仍然在薄膜中占有一定的体积比, 所以其带尾态的 g 值约为 2.0080 的 ESR 信号应有反映. 但是, 由于异质原子硼的引入, 晶格中失配应力增加, 致使其带尾态密度较本征 nc-Si:H 要高一些, 相应的自旋密度也要高一些, 如表 1 所示. 另外, 正是由于较高的‘自旋-自旋’相互作用, 导致其 ESR 线宽也增宽一些 (见表 1). 随着掺硼浓度增加, 费密能级进一步移向价带底部, 费密能级附近的缺陷态密度进一步增加, 相应的自旋密度也会提高一些, 如表 1 中样品 E 比 D 的 N_{ss} 要高. 由于掺硼使费密能级向价带边移动的缘故, 其位于导带边下面的晶粒边界缺陷态上的电子应该是已配对的, 故在测量中, 未见有 g 值约为 1.9990 的 ESR 信号反映.

掺磷 nc-Si:H 的情况更特殊一些. 以下分几点讨论:

1. 由于其晶粒小而密集, 非晶本体结构中占主导的是晶粒边界, a-Si:H 结缔组织所占的成分极少, 来自其导带带尾态未偶电子 $g = 2.004$ 的 ESR 信号很弱, 故测量不到.

2. 认为 $g = 1.9990 - 1.9991$ 的 ESR 信号, 可能是来自其晶粒边界缺陷态上的未偶电子. 此晶粒边界缺陷态能量位置可能比本征 nc-Si:H 的更靠近导带底部. 这反映在掺磷后, nc-Si:H 电导激活能由本征时的约 0.10eV 进一步降低到约 0.05eV (表 1). Finger 等人^[16] 曾在掺磷微晶硅中测量到 $g = 1.998$ 的 ESR, 并将其来源归之为传导电子. 因为他们发现此信号的强度随掺磷浓度提高而增强. 这一点和本文的测量结果相似: 表 1 中样品 A, B 的 g 值约为 1.9991 的自旋密度 N_{ss} 随掺磷浓度提高而上升, 同时, 其室温电导率也随之上升. 这有力地说明,

正是这些处于高密度晶粒边界缺陷态的传导电子与 ESR 信号的来源相关联。但是还注意到, Finger 等人的结果与我们的结果也有一些不同之处, 这是因为两种材料的微结构不同, 因而许多特性不同。限于篇幅, 这里不作进一步讨论。

3. 注意到同样是来自晶粒边界缺陷态上的自旋信号, 掺磷 nc-Si:H 的 g 值约为 1.9990, 比本征的 g 值 (约为 1.9957) 稍大一些。其原因可能有多方面的, 目前还不能作出明确解释。

4. 表 1 示出, 掺磷 nc-Si:H 按体积归一化的自旋密度约为 $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 考虑到其晶粒边界区约占薄膜总体积的近 $1/2$, 故而其晶粒边界局部区域实际自旋密度要在 10^{18} cm^{-3} 量级以上。由于高密度

未偶电子的‘自旋-自旋’相互作用, 以及可能增强的“自旋-晶格”相互作用, 电子停留在某一自旋能级上的寿命变短, 致使掺磷 nc-Si:H 的 ESR 线宽大幅度增宽 ($\Delta H_{\text{pp}} = 40 \times 10^{-4} \text{ T}$), 远大于 a-Si:H 和本征 nc-Si:H 的。经仔细观察还发现, 掺磷样品的 ESR 信号也有轻度不对称, 如图 1 中谱线 B, 但由于其 ΔH_{pp} 很宽, 导致其 $g_{\perp}$ 和 $g_{\parallel}$ 交叠在一起, 无法分开, 所以没有观察到其 g 值有两个分量 (表 1)。

5. 高浓度掺磷 $[\text{PH}_3]/(\text{PH}_3 + \text{SiH}_4)$ 在 10^{-2} 以上] 的 nc-Si:H , 其高电导特性决定了其电容很小, 在测量的频率范围之内, 谐振腔很难调谐, 这可能是 ESR 信号难以测出来的原因。

[1] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Isnizaki, T. Nakagiri, *Appl. Phys. Lett.*, **56**(1990), 2379.

[2] Y. Osaka, K. Tsunetomo, F. Toyomura, H. Myoren, K. Kihno, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(1992), L365.

[3] M. Ruckschloss, B. Lankammer, S. Veprek, *Appl. Phys. Lett.*, **63**(1993), 1474.

[4] X. N. Liu, X. W. Wu, X. M. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(1994), 220.

[5] L. S. Liao, X. M. Bao, Z. F. Yang, N. B. Min, *Appl. Phys. Lett.*, **66**(1995), 2382.

[6] S. Tong, X. N. Liu, L. C. Wang, F. Yan, X. M. Bao, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 596.

[7] X. N. Liu, Y. X. Xu, S. Y. Han, L. C. Wang, T. Z. Jin, S. Tong, *Solid State Commun.*, **92**(1994), 951.

[8] Y. L. He, X. N. Liu, Z. C. Wang, G. X. Cheng, L. C. Wang, S. D. Yu, *Science in China*, **A36**(1993), 248.

[9] Y. L. He, C. Z. Yin, G. X. Cheng, L. C. Wang, X. N. Liu, G. Y. Hu, *J. Appl. Phys.*, **75**(1994), 797.

[10] M. Liu, Z. O. Wang, Z. H. Xi, Y. L. He, *Acta Physica Sinica*, **49**(2000), 983 (in Chinese) [刘明、王子欧、奚中和、何宇亮, *物理学报*, **49**(2000), 983].

[11] H. N. Liu, Y. L. He, F. Wang, S. Grebner, *J. Non-Cryst. Solids*, **164—166**(1993), 1005.

[12] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Solid State Commun.*, **39**(1981), 625.

[13] J. Stuke, Proc. 7th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, ed. W. E. Spear (LICL, Edinburgh), p. 406.

[14] R. A. Street, Hydrogenated Amorphous Silicon (the Press Syndicate of the University of Cambridge, 1991), pp. 145—150 及其中引用的文献.

[15] T. Shimizu, Amorphous Semiconductor—Technologies & Devices, ed. Y. Hamakawa (OHMSHA, LTD & North-Holland Publishing Company, 1983), p. 65.

[16] F. Finger *et al.*, *Philosophical Magazine*, **B77**(1998), 805.

INVESTIGATIONS INTO ELECTRON SPIN RESONANCE IN DOPED NANOCRYSTALLINE SILICON FILMS^{*}

LIU XIANG-NA¹⁾ XU GANG-YI²⁾ SUI YUN-XIA³⁾ HE YU-LIANG¹⁾ BAO XI-MAO¹⁾

¹⁾ (Department of Physics, State Key Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ (State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Metallurgy, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

³⁾ (Center of Materials Analysis, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 30 July 2000 ; revised manuscript received 14 September 2000)

ABSTRACT

We report here the studies of electron spin resonance (ESR) and its related defect states in doped nanocrystalline silicon films (nc-Si:H). The samples used, which was prepared by plasma enhanced CVD method, are of two phases in structure, i. e., nanocrystallites embedded in the amorphous matrix. For phosphorus doped nc-Si:H samples, the measured ESR g -values are 1.9990—1.9991, the line width ΔH_{pp} $(40-42) \times 10^{-4}$ T, and the ESR density N_{ss} is of order of 10^{17} cm^{-3} . For boron doped nc-Si:H samples, the measured ESR g -values are 2.0076—2.0078, ΔH_{pp} is about 18×10^{-4} T, and N_{ss} is of order of 10^{16} cm^{-3} . Considering the micro-structural and conducting characteristics of these kinds of films, we discuss and give explanations to the ESR sources, their ΔH_{pp} and N_{ss} as well. We ascribe the ESR signals in phosphorus doped nc-Si:H to the unpaired electrons in the high density defect states located in the interfaces of nanocrystallites/amorphous matrix, and that in boron doped ones to the unpaired electrons in the valence band-tail states in the a-Si:H tissue of their amorphous matrix.

Keywords : nanocrystalline silicon films, microstructures, electron spin resonance

PACC : 6116N, 6170Y, 6190

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 59832100 and E020901).