

用 XPS 研究 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 膜中 等离子体激元的特征

陈光华 张仿清 徐希翔

(兰州大学物理系)

1982年7月16日收到

提 要

对于 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜进行了 XPS 分析,得到了一些与 Katayama 相类似的结果. 本文将给出 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 样品的价电子等离子激元 (plasmon) 的频率 ω_p 以及原子浓度 ($N_{Si} + N_C + N_H$) 随样品含碳量的变化, Si 2*p* 和 C 1*s* 芯电子结合能随含碳量变化的化学移动,并对这些结果进行了初步的分析.

一、引 言

近年来,人们对氢化的非晶硅-碳合金材料 (a-Si_xC_{1-x}:H) 引起了广泛的注意,这是由于 1977 年 Anderson 和 Spear^[1] 用辉光放电法制备了 a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜,其光学带隙 E_{opt} 随含碳量的变化而变化. Engemann 等人^[2]观察到它的发光光谱向可见光范围中的短波方向移动. 最近, Tawade 等人^[3]用掺硼的 p-a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜作窗口材料,首先获得了效率为 7% 的非晶硅太阳电池. 这说明了 a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜不仅是一种很有用的光电材料,而且由于它具有特殊的电子结构和化学键,也为非晶态物性研究提供了一个很好的研究对象.

Katayama 等人^[4,5]利用 XPS (X-ray photoemission Spectroscopy) 对于溅射法制备的 a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜进行了测试,先后研究了 Si 2*p* 和 C 1*s* 芯电子结合能的化学移动和价电子的等离子体激元特性,给出了 SP-a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜各种原子化学成键态和结构方面的信息. 但对辉光放电法制备的 a-Si_xC_{1-x}:H 的等离子体激元的特性还未见报道.

我们对于 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜进行了 XPS 分析,得到了一些与 Katayama 相类似的结果. 本文将给出 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 样品的 Si 2*p* 和 C 1*s* 芯能级电子结合能随含碳量变化的化学移动,价电子等离子激元的频率 ω_p 随含碳量的变化以及样品的原子浓度的变化,并对这些结果进行了初步的分析.

二、实 验

我们的样品是在射频辉光放电装置中,分解 SiH₄ 和 CH₄ (或 C₂H₄) 混合气体而获

得的. 衬底材料是高阻的 ($\rho > 1000 \Omega \cdot \text{cm}$) 两面抛光单晶硅片. 通过改变混合气体的分压比就可以获得不同组分的 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ 样品. 详细工艺制备条件可参阅文献[6].

XPS 测试是在 $\phi 550$ 型多功能电子能谱仪中进行的. 系统的真空度可达到 $< 3 \times 10^{-11}$ Torr. 样品测试前用 3.5 keV Ar^+ 进行了 15 分钟以上的表面溅射清洗. 基本上可清除样品表面的氧化及污染. 图 1 给出了 XPS 剖面测试的结果, 可以看到在表面 Ar^+ 溅射 20 分钟后, 样品中各组分趋于稳定值.

图 2 是经过表面溅射清洗后的典型 XPS 全谱图(含碳量 $1 - x = 0.88$).

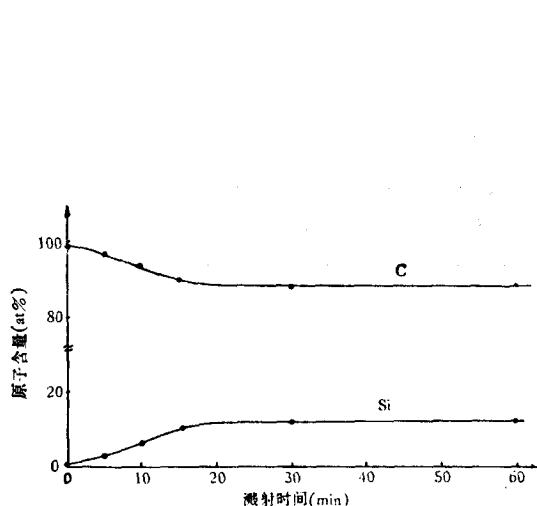


图 1 XPS 剖面测试的样品含 C, Si 量值

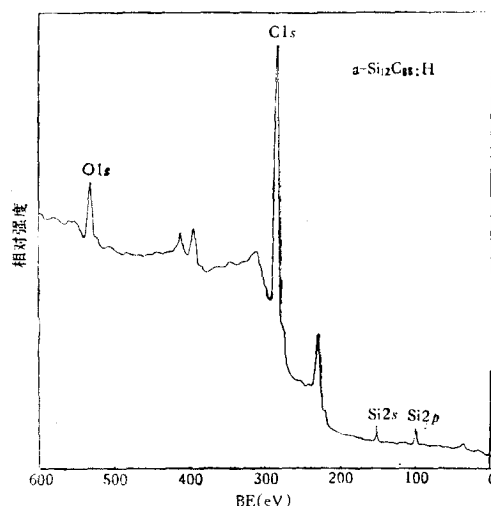


图 2 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}\text{H}$ 薄膜样品的 XPS 全谱图
($1 - x = 0.88$)

样品含碳量较高时, 会在表面出现荷电效应, 给测量结果引入一些误差. 但实验表明, 荷电效应同等地影响所有的电子能级. 因此可采用内标法校正荷电效应^[7]. 样品表面吸附的 $\text{O} 1s$ 能级结合能为 531.4 eV , 这是一条精确测定的标准谱线. 为此, 我们以 $\text{O} 1s$ 结合能 531.4 eV 为准进行了校正, 以消除荷电效应的影响^[4].

在我们测量的能级化学移动范围内, 实验测量精度可达到 0.1 eV .

三、结果和讨论

在样品中, 价电子和正离子构成了一种等离子体系. 这些价电子受到离子的引力作用. 当一束具有一定能量的 X 射线照在样品上, 就会有一部分 X 射线的能量用于激发等离子体激元的振荡, 使得 XPS 谱中主要吸收峰的高能方向出现伴峰.

在一级近似下, 价电子等离子振荡量子的能量 $\hbar\omega_p$ 可用下式表示 (SI 制)^[8]:

$$\hbar\omega_p = \hbar \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

其中 ω_p 为等离子体的振荡频率, n_e 为价电子的浓度, m_e 在一定的条件下可用自由电子

质量 m_0 代替, $\hbar\omega_p$ 可以在 XPS 谱图中测得.

1. $\hbar\omega_p$ 随含碳量的移动

在对 a-Si_xC_{1-x}:H 样品的 XPS 测试中, 可以在 C 1s, Si 2s 和 Si 2p 电子吸收峰的高能方向, 观察到样品中价电子等离子振荡吸收所引起的伴峰, $\hbar\omega_p \sim 20\text{eV}$. 而 Si 2p 能级附近的等离子振荡的伴峰比较明显. 我们对这个伴峰进行了较仔细的观察和分析.

可以看到, 样品中的含碳量不同, 伴峰的位置和形状有所不同. 而且随着样品中含碳量 $(1-x)$ 的增加, $\hbar\omega_p$ 增大. 当 $1-x=0$ 时, $\hbar\omega_p \sim 18\text{eV}$, 而当 $1-x=0.9$, $\hbar\omega_p \sim 23\text{eV}$ (见图 3). 图 3 中 $\hbar\omega_p$ 的取值是以 Si 2p 电子结合能为零点标准.

图 4 示出了 $\hbar\omega_p-x$ 的变化曲线. 在 $(1-x) \simeq 0.65$ 处, 曲线发生了变化. 曲线在

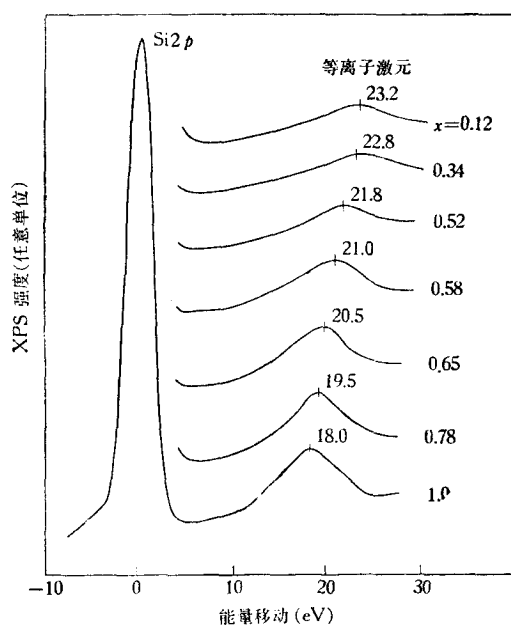


图 3 GD-a-Si_xC_{1-x}:H 价电子等离子振荡吸收伴峰

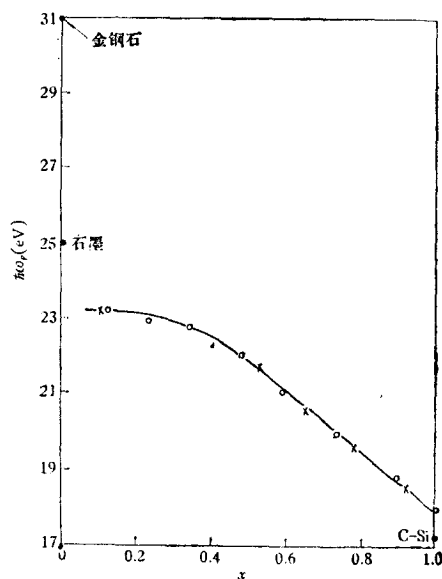


图 4 $\hbar\omega_p-x$ 的变化

$(1-x) < 0.65$ 范围变化较之 $(1-x) > 0.65$ 部分陡. 图 4 中 $\times$ 是由 $\text{SiH}_4 + \text{CH}_4$ 制备的样品的数值, $\circ$ 为 $\text{SiH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ 制备的样品的数值, 两者在测量精度内没有观察到 $\hbar\omega_p-(1-x)$ 值的不同.

2. 样品的原子浓度随 $(1-x)$ 的变化

a-Si_xC_{1-x}:H 薄膜中价电子浓度 n_v 可表示为

$$n_v = 4N_C + 4N_{\text{Si}} + N_{\text{H}}, \quad (2)$$

其中 N_C , N_{Si} 和 N_{H} 分别为样品中 C, Si, H 原子的浓度. 由(2)式可以得出

$$N_C + N_{\text{Si}} + N_{\text{H}} = \frac{1}{4} (n_v - N_{\text{H}}) + N_{\text{H}}. \quad (3)$$

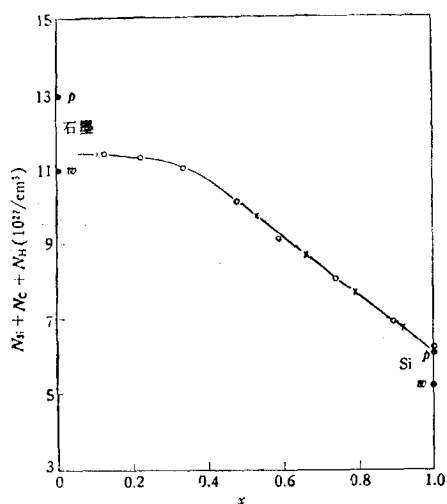
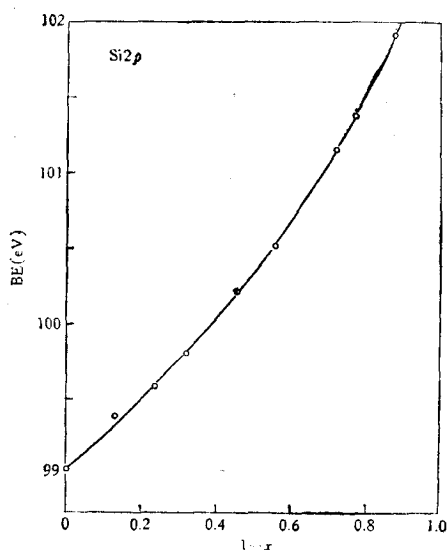
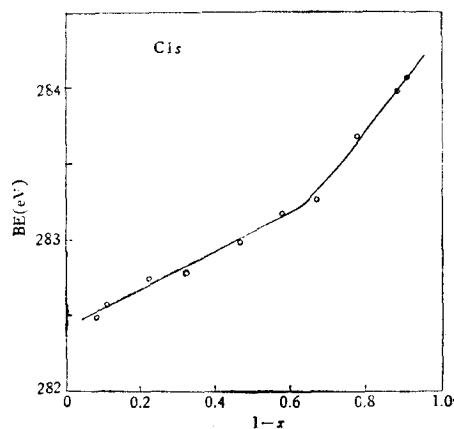


图5 样品总原子密度 $(N_C + N_{Si} + N_H) \cdot x$ 的变化
 $\times$ 为 CH_4 ; o 为 C_2H_4 ; p 为由比重得到的值;
 w 为由等离子能量得到的值

和 $C 1s$ 电子结合能随 $(1-x)$ 的变化。由图可见, $Si 2p$ 结合能随 $(1-x)$ 的变化接近于直线, 而 $C 1s$ 结合能在 $1-x \approx 0.65$ 处发生变化。



(a) $Si 2p$ 结合能随含碳量的化学移动



(b) $C 1s$ 结合能随含碳量的化学移动

图 6

4. 讨论

以上所有的结果和能隙随 x 的变化^[10](用光学方法测得的光隙 $E_{opt}-x$ 的变化以及用电学方法测得的 E_0-x 的变化)都一致地表明了: 我们用辉光放电法制备的 $a-Si_xC_{1-x}:H$ 薄膜样品, 在 $x \approx 0.35$ 附近, 样品中碳原子的配位数发生了变化。当样品的碳原子含量

而 n_v 可由(1)式求出,

$$n_v = \frac{m_0 \epsilon_0}{e^2} \omega_p^2. \quad (4)$$

样品中氢原子浓度 N_H 用的是 Shimizu 在相同的工艺条件下 (T_s, W_{GD}, d 等)制备的样品中含氢量值^[9]。由图 4 和(3),(4)式可以得到样品的总原子密度 $(N_C + N_{Si} + N_H)$ 同 $(1-x)$ 的曲线(见图 5)。同样可以观察到图 5 的曲线在 $1-x \approx 0.65$ 附近有一变化。

3. $Si 2p$ 和 $C 1s$ 结合能的化学移动

随着样品含碳量 $(1-x)$ 的增多, $Si 2p$ 和 $C 1s$ 的结合能增大。这是由于 C 原子的电负性比 Si 原子大而引起了 $Si 2p$ 结合能向高能方向移动。图 6(a), (b) 分别给出 $Si 2p$

低于 65 at% 时,碳原子以四配位为主;而当样品的含碳量高于 65at% 后,出现了三配位的碳原子,在小范围内存在类似于石墨的结构. 这同 Anderson 和 Spear 的结果基本一致^[1]. 也和 Katayama 等人对于 SP-a-Si_xC_{1-x}:H 样品研究^[4,5]的结果相类似,只是溅射样品的转变发生在 $x = 0.5-0.6$ 范围内. 这可能是由于不同的制备工艺而引起的. 在溅射制备样品时,所用的靶是多晶硅和石墨. 用这种方法制备 a-Si_xC_{1-x}:H 可能易于形成碳的三配位的石墨结构.

感谢兰州化学物理研究所能谱室齐尚奎、陈正石为我们作了 XPS 测试.

参 考 文 献

- [1] D. A. Anderson and W. E. Spear, *Philos. Mag.*, **35**(1977), 1.
- [2] D. Engemann, R. Fischer and J. Kuecht, *Appl. Phys. Lett.*, **32**(1978), 567.
- [3] Y. Tawade, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **39**(1981), 237.
- [4] Y. Katayama *et al.*, *Philos. Mag. B*, **43**(1981), 2.
- [5] Y. Katayama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **46**(1981), 17.
- [6] 陈光华、张仿清、徐希翔, 待发表.
- [7] 潘承璜、赵良仲编, 电子能谱基础, (1981).
- [8] 徐家尧等著, 等离子体物理学, (1981).
- [9] T. Shimizu *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(1982), 2.
- [10] 张仿清等, 兰州大学学报, **18**(3)(1982), 37.

BEHAVIOR OF PLASMONS IN GD-a-Si_xC_{1-x}:H SAMPLES STUDIED BY XPS

Chen Guang-hua Zhang Fang-qing Xu Xi-xiang

(Department of Physics, Lanzhou University)

ABSTRACT

XPS analyses of the GD-a-Si_xC_{1-x}:H samples have been made, the results are similar to those of katayama. In this paper, the chemical shifts of Si2p and C1s levels, the observed valence-electron plasmon energy $\hbar\omega_p$, and the atomic density of our samples with various alloy composition x are presented. The results are discussed preliminarily.