

不同含氮量的 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格 界面性质的研究*

朱美芳 宗 军 张秀增

中国科学技术大学研究生院, 北京, 100039

1990 年 3 月 14 日收到; 1990 年 6 月 20 日收到修改稿

通过电调制吸收、光热偏转谱、光致发光及红外吸收谱等实验技术, 研究了不同含氮量的 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格的界面性质. 由电调制吸收测试得出的界面电荷密度 $Q_s \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$, Q_s 比由光热偏转谱所获得的界面态密度 $N_i \sim 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 大出约半个数量级. N_i , Q_s 及光致发光相对峰值强度 I_{PL} 随氮含量 $N/\text{Si} = x$ 的变化有类似的行为, 并在 $x = x_c$ 处呈现极值 (x_c 为氮含量临界值). 当 $x < x_c$, N_i 与 Q_s 随 x 的上升而增加; $x > x_c$ 时, 则随 x 的上升而减少. I_{PL} 呈现相反的变化关系. $x_c \approx 0.85-0.95$, 该值与 N-H 键的红外吸收强度在 x_c 附近迅速上升相对应. 讨论了界面不对称及存在 x_c 临界值的可能机制. 提出荷电的氮悬键模型来解释有关的现象.

PACC: 6140; 6848; 7360F

一、引 言

至今对 a-Si:H/a-SiN_x:H 异质界面的研究已有许多报道. 这不仅是因为 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面特征是认识 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格的基本物理性质的关键因素, 特别是它对具有广泛应用前景的薄膜晶体管有十分重要的影响^[1]. 从已有的结果表明, a-Si:H/a-SiN_x:H 中 a-Si:H 子层界面两侧是荷电的, 且不对称, 存在很强的内建场^[2], 有过量的氢集中在界面^[3]. 由光致发光 (PL) 及光热偏转谱 (PDS) 确定平均界面态密度约为 10^{11}cm^{-2} ^[4-6]. Hiranaka 等人^[7,8]研究了 a-SiN_x:H 子层中氮含量对 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格的暗电导 (σ_d)、光电导 (σ_p) 及激活能 (E_a) 的影响. 他们的结果表明, 该超晶格的电荷转移掺杂效应明显地依赖于 x , 并在 $x = 0.85$ 处呈现极值. 但是这个实验不能区分是 a-SiN_x:H 子层体的影响还是界面的影响. 为此, 我们采用能反映界面性质的实验技术如: PDS, PL 及电调制吸收谱 (EA) 等来研究不同组份的 a-SiN_x:H 对 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格中 Q_s , N_i 及 I_{PL} 的影响. 并结合各振动模式的红外吸收强度随 x 变化关系, 进一步研究界面结构与界面缺陷及氮含量的关系.

* 国家自然科学基金及第三世界科学院研究基金资助的课题.

二、实验方法

实验中所用的样品分两组, A 组和 B 组. 它们是在不同的两个射频电容式辉光放电沉积系统中周期地改变反应气体生长制备的. 生长过程中辉光不熄, 样品同时生长在不同的衬底上: 7059 玻璃, 毛玻璃, 单晶硅衬底及有导电膜的玻璃衬底. 为了比较, a-Si:H 单层膜在相同条件下生长, 厚度为 0.65nm. 表 1 总结了两组样品生长的工艺条件. 子层 a-SiN_x:H 中的氮含量 x 是通过计算红外吸收谱波数为 840 cm⁻¹ 峰值附近的 Si-N 伸缩键强度决定的. 计算中氮含量密度 c_N 按下式决定:

$$c_N = A \int \alpha(\omega) / \omega d\omega, \quad (1)$$

$\alpha(\omega)$ 为波数为 ω 的吸收系数; A 为积分常数, 对低氮区, $A = 9.2 \times 10^{18} \text{cm}^{-2}$. 高氮区 $A = 7.73 \times 10^{18} \text{cm}^{-2[9,10]}$.

表 1 样品制备条件

样 品		A 组	B 组
周 期 数		20	30
a-Si:H	反应气体	SiH ₄ /H ₂ = 1.5	SiH ₄ /Ar = 1.0
	层厚(Å)	240	200
a-SiN _x :H	反应气体	SiH ₄ + H ₂ + NH ₃	SiH ₄ + Ar + NH ₃
		NH ₃ /SiH ₄ = 0.5; 1.0; 1.5; 2.6	NH ₃ /SiH ₄ = 0.5; 1.0; 2.0; 4.0; 9.0
	N/Si 层厚(Å)	0.4; 0.6; 0.75; 1.24 60	0.63; 0.7; 0.76; 0.87; 0.94 60
衬底温度(°C)		250	240

实验中电导率的测量是采用共面电极结构. 光电导的测量用 $\lambda = 565 \text{nm}$ 发光二极管作为光源, 光强强度约为 $10^9 \text{photon} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. 电吸收测量中所用的样品是夹心式的, 超晶格沉积在透明导电膜的玻璃衬底上, 导电膜作为下电极, 上电极为蒸发制备的半透明 Cr 电极(约 300 Å). 采用功率为 3 mW 的 He-Ne 激光器作为探测光, 硅光电二极管为探测器. 电调制频率为 1kHz. 光热偏转谱的测量方法见文献 [6].

三、实验结果

1. 电导率测量

图 1 示出 B 组样品激活能 $E_a(a)$ 以及在室温下暗电导 σ_a 和光电导 $\sigma_p(b)$ 随氮含量的变化关系. 从图 1 中明显地观察到超晶格样品的 σ_a 和 σ_p 都大于单层 a-Si:H 的结果. 当氮含量处于 $0 < X < 0.8$ 范围, σ_a , σ_p 都随 x 的增加而增加. 当 $X > 0.85$ σ_a 和 σ_p 都随 x 的增加而减小. 与 σ_a 相比, σ_p 随 x 的变化较平缓, 这是由于 σ_a 明显地依赖于 a-SiN_x:H 层的转移掺杂. 而光电导则还与 a-Si:H 子层的体缺陷和界面缺陷

有关. 由图 1(a) 所示 E_a 随 x 的变化规律与 σ_d , σ_p 的相反. 在 $x \approx 0.85$ 处出现 $E_a = 0.32$ eV 的极小值. 这与 Hiranaka 等人报道的结果是一致的^[7].

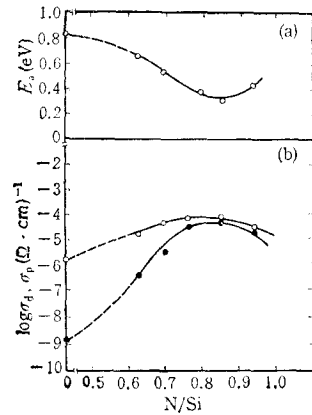


图 1 B 组超晶格样品 (a) 激活能 E_a 和 (b) 暗电导 σ_d (·) 光电导 σ_p (○) 随氮含量的变化关系

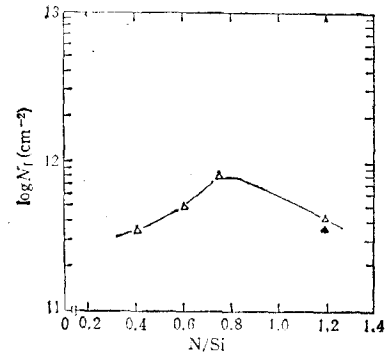


图 2 A 组样品界面态密度随氮含量 x 的变化
▲代表样品制备时使用挡板

2. 光热偏转谱测量

测量了样品组 A 和 B 及单层 a-Si:H 膜的光热偏转谱. 根据 Jackson 和 Amer 给出的模型^[11], 计算样品的子带吸收, 求出样品的缺陷态密度为

$$N_d = k \int [\alpha - \alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0)] dE, \quad (2)$$

式中 k 为常数, 取 $7.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; α 为实验测出的吸收系数; $\alpha_0 \exp(\hbar\omega/E_0)$ 代表样品的本征吸收. 超晶格样品缺陷态 N_d 应包括几个部份:

$$N_d = N_{\text{Si}} + N_{\text{SiN}} + N_i + N_s, \quad (3)$$

式中 N_{Si} , N_{SiN} 和 N_i 分别为 a-Si:H 层, a-SiN_x:H 层和 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面的体缺陷密度; N_s 为样品表面区的体缺陷态密度. 在 $x > 0.4$ 的情况下, 通常 a-SiN_x:H 的光能隙大于 2.0 eV. a-Si:H 中, 子带吸收对应的光子能量通常小于 1.5 eV. 忽略了 a-SiN_x:H 子层对 PDS 的贡献, (3) 式可改写成

$$N_i = (N_d - N_{\text{Si}} - N_s)(d_{\text{Si}} + d_{\text{SiN}})/2, \quad (4)$$

式中 d_{Si} , d_{SiN} 分别为 a-Si:H 子层与 a-SiN_x:H 子层厚度. $(N_{\text{Si}} + N_s)$ 可以从 a-Si:H 单层膜的 PDS 测量求出. 由此, 可获得平均界面态面密度 N_i 随氮含量的变化, 如图 2 所示. 从图 2 看出, 当氮含量较低时, N_i 随 x 的增加而增加. 当氮含量较高时, N_i 又下降到一个较低的值. 在 $x = 1.2$ 处, 有两个样品, \triangle 代表在前述条件下制备的, 而 \blacktriangle 则表示样品沉积过程中为使界面陡直, 改变反应气体时采用挡板. 实验上没有观察到这两种样品界面态密度的明显差别. 在 N_i-x 关系曲线中也观察到极值结构. 估计相应的 x_c 为 0.85—0.95

3. 光致发光

B 组样品室温光致发光光谱及相对发光峰值强度 I_{PL} 随氮含量的变化示于图 3(a)

和(b)。实验用激发光的光子能量为 2.71eV。a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格的发光光谱包含 a-Si:H 子层, a-SiN_x:H 子层和 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面三部分的贡献。根据 Austin 等人^[12,13]报道的关于氮含量对 a-SiN_x:H 薄膜光致发光影响的研究结果,当 $x > 0.3$, a-SiN_x:H 薄膜的发光效率基本不随 x 变化。故近似地认为图 3 (a) 发光光谱随氮含量 x 的变化主要是由界面的非辐射复合中心引起的。图 3 (b) 的结果间接地表明界面的非辐

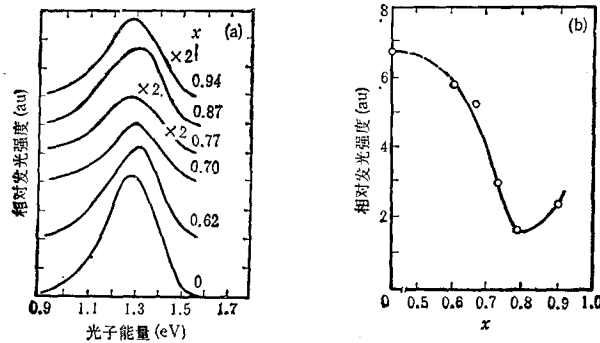


图 3 B 组样品在室温下光致发光光谱 (a) 以及相对发光峰值强度 (b) 随 x 变化

射复合中心随氮含量 x 的增加迅速增加, 随后又稍有下降。在 $x \approx 0.85$ 处呈现一个极值。

4. 电吸收测量

通过测量电吸收信号随直流偏置电压的变化, 可获得电吸收信号为零的偏置电压 V_{bi} 。超晶格内建势 ϕ_s 与 V_{bi} 的关系可表示成^[3]

$$V_{bi} = N[1 + d_{SN}\epsilon_{Si}/d_{Si}\epsilon_{SN}]\phi_s, \quad (5)$$

式中 N 为周期数, ϵ_{Si} 和 ϵ_{SN} 分别为 a-Si:H 子层和 a-SiN_x:H 子层的介电常数。考虑到 ϵ_{SN} 应是 x 的函数。采用 Piggins 等人^[14]报道的 a-SiN_x:H 薄膜折射率 n 随 x 变化的实验数据, $n-x$ 可表示成

$$n(x) = 3.32 - 0.96x, \quad (6)$$

$$\epsilon_{SN}(x) = n^2(x), \quad (7)$$

ϵ_{SN} 由 (6), (7) 式决定。内建场 $E_{bi} = \phi_s/d_{Si}$ 。测量表明, 内建场的方向是由 a-Si:H 淀积在 a-SiN_x:H 上的界面指向 a-SiN_x:H 淀积在 a-Si:H 的界面。

根据界面电荷模型^[2], 求出界面电荷密度 Q_s 与内建势 ϕ_s 的关系为

$$Q_s = e^{-1}(\epsilon_{Si}/d_{Si} + \epsilon_{SN}/d_{SN})\phi_s = \epsilon_{SN}V_{bi}/Ned_{SN}. \quad (8)$$

图 4 示出 A 组样品界面电荷密度 Q_s 和内建场 E_{bi} 随 x 的变化关系。从图 4 可看出, 当 x 从 0.4 增加到 0.8, Q_s 从 $1.6 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 上升到 $4.8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$, 增加了两倍。相应地, E_{bi} 从 $1 \times 10^5 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增加到 $3.5 \times 10^5 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。当 $x = 1.2$ 时, Q_s 和 E_{bi} 又下降到一个低的值。在 $x = 0.85-0.95$ 范围内存在一个极值。

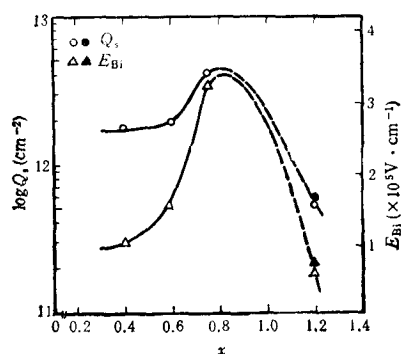


图4 A组样品界面电荷密度 Q_s (○), 内建场 E_{bi} (△) 随 x 的变化 实心符号表示制备时采用挡板的样品

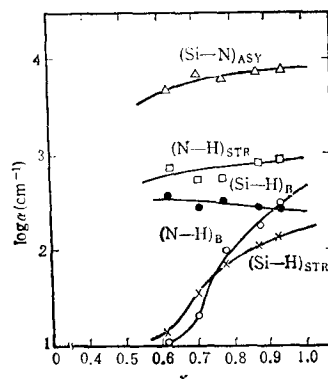


图5 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格样品中 (Si-N)_{ASY} 非对称伸缩键(△), (Si-H)_{STR} 伸缩键(□), (Si-H)_B 弯曲键(●), (N-H)_B 弯曲键(○) 及 (N-H)_{STR} 伸缩键吸收系数 α 随 x 的变化

5. 红外吸收谱

为了进一步研究超晶格结构与缺陷态可能的关系,测量了两组 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格样品的红外吸收谱. 图5示出B组样品各振动模式: Si-N 非对称伸缩键 (840 cm^{-1}); Si-H 伸缩键 ($\sim 2080\text{ cm}^{-1}$), Si-H 弯曲键 (640 cm^{-1}), N-H 伸缩键 (3340 cm^{-1}) 及 N-H 弯曲键 (1150 cm^{-1}) 吸收系数随 x 的变化关系. A组样品有类似的变化趋势. 从图5可看出, Si-N 键随氮结合量的增加上升很快, 当 $x > 0.4$, Si-N 键趋于饱和, 几乎不随 x 的增加而增加. Si-H 键的振动模的吸收呈现类似的变化. 从而 N-H 键强度仅在 $x > 0.6$ 以后才观察到, 随后迅速上升. 当 $x > 1.0$, 增加趋势变缓.

四、 讨 论

比较与界面性质直接有关的 PDS 和 EA 的测量结果, 发现 Q_s 数值 ($2-5 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$) 普遍地比 N_i 高 ($3-7 \times 10^{11}\text{ cm}^{-2}$), 且 PDS 随 x 变化显得平缓些. 实际上低氮区的 N_i 还包括了 a-SiN_x:H 子层缺陷态的贡献, 在计算中已忽略. 故真正的 N_i 值要比图5中表示的低. Q_s 与 N_i 的差别不是由于这些缺陷是否荷电, 因为 PDS 测量也包含了荷电缺陷. 认为这个差别反映了界面缺陷的空间分布. 因 a-SiN_x:H 子层光能隙大于 a-Si:H 子层的光能隙. PDS 谱中子带吸收主要反映了界面的 a-Si:H 层一侧的缺陷态. 在 EA 测量中, 探测光的能量为 1.9 eV , 由此计算出的 Q_s 包含了处于界面的 a-SiN_x:H 一侧的荷电缺陷.

在上述包括: E_a , σ_d , σ_p , Q_s , N_i 及 I_{PL} 等测量中, 发现随 x 的变化有类似的现象. 在低氮区, 它们随 x 增加单调地上升 (σ_d , σ_p , Q_s , N_i) 或下降 (E_a , I_{PL}). 到高氮区, 则对应地随 x 的增加而下降或上升. 这些参量在 $x = x_c$ 处呈现极值. 图6总结了上述各测量中极值点对应的 x_c . 为了比较, 图6也示出 Yoshimura 的有关结果^[8]. 图

6 表明,不同的样品组的 x_c 都落在 $x = 0.85-0.95$ 范围内. 不同参量有共同的变化规律,说明 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 结构的变化不仅影响 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 体的性质,也直接反映界面性质的变化.

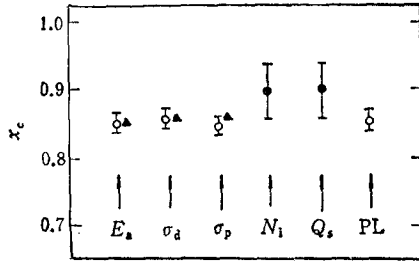


图 6 各参量测试对应的氮含量临界值 x_c . \bullet 为样品组 A; \circ 为样品组 B; \blacktriangle 为 Yoshimura 的结果

至今已有关于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的电学、光学性质与类似 x_c 临界值关系的种种报道. Searle 等人^[11]研究了 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜光致发光,并由此计算出悬键密度随薄膜组分的变化. 结果表明, $x < 0.45$ 悬键密度随 x 增加迅速上升. 当 $x > 0.45$, 悬键密度增加减缓而光能隙迅速增加. 认为在 $x = 0.45$ 满足化学计量比的 $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 原子团开始形成. Chaussat 等人^[15]则在 $x = 1$ 处观察到 Raman 谱有突变等. 同时,也提出一些与结构相联系的 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中缺陷态模型. Yoshimura 等人在解释 $a\text{-Si:H/a-SiN}_x\text{:H}$ 超晶格电荷转移掺杂效应与 x 的关系时认为: 当 $x < x_c$, 氮原子作为施主而提供电子,故转移掺杂效应随 x 的增加而增加. 当氮含量进一步增加, $a\text{-Si}_3\text{N}_4\text{:H}$ 结构形成,氮原子不再作为施主,随之转移掺杂效应减少. Kirk^[16]在研究 MNOS 记忆元件时分析了在氮化硅中各种缺陷组态的能量结构,表明氮悬键 N_2^0 , N_2^- 有低的能量,因此有可能是较稳定的缺陷. 最近电子自旋共振 (ESR) 与光诱导电子自旋共振 (LESR) 实验表明: $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中除了有中性的硅悬键 ($\sim 10^{17}\text{cm}^{-3}$) 而且大量的荷电的硅悬键,荷电悬键随氮含量的增加而增加. 在高氮区, LESR 测得的悬键密度比 ESR 的结果大一个数量级^[17,18] Robertson 和 Powell^[19]从理论上计算了 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中的电子态,提出 N_2^- 与 Si_3^+ 缺陷模型. 而 Shimizu 等人^[20]则提出 N_2^+ 与 Si_3^- 的缺陷模型等. 但上述种种模型还未被实验所证实.

我们认为不能简单地用氮原子在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 中的施主作用来解释观察到的现象. 薄膜结构、与生长及界面缺陷之间的关系是复杂的,从以下几方面考虑:

1. 应力缺陷

王万录等人^[21]曾研究了沉积在单晶 Si 上 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的应力. 结果表明, $a\text{-Si:H/C-Si}$ 总应力是压缩应力. 而 $a\text{-SiN}_x\text{:H/C-Si}$ 的总应力是氮含量 x 的函数,在低氮区呈压缩应力,随着 x 的增加,则从压缩应力向伸长应力变化. 诚然,他们的结果是仅仅反应了淀积在 C-Si 上薄膜的总应力,且与薄膜厚度有关,不同于本实验所用玻璃衬底与多层膜结构. 但可用来定性地讨论本工作的结果. 在低氮区, $a\text{-Si:H/C-Si}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H/C-Si}$ 都呈压缩应力,表明它们有相同的应力符号,故 $a\text{-Si:H/a-SiN}_x\text{:H}$ 界面应力较小. 随着氮含量的增加,两层膜的内应力差别增加,即界面应力增大,伴随着界面应力缺陷的上升. 因此在本工作的 x 变化范围,界面应力产生的缺陷是单调地随 x 的增加而增加. 考虑到 $a\text{-Si:H/C-Si}$ 内应力绝对值大于 $a\text{-SiN}_x\text{:H/C-Si}$ 的应力值^[21], $a\text{-Si:H}$ 层厚度大于 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 的厚度. 总的内应力主要受 $a\text{-Si:H}$ 层应力影响. 因此认为应力缺陷随氮含量的变化是不大的.

2. a-SiN_x:H 薄膜中的悬键

在 a-SiN_x:H 薄膜中除了中性的硅悬键外,还有荷电的悬键 Si⁺ 和 Si⁻. 分析氮原子在 a-SiN_x:H 中可能的缺陷组态,它们可能是: N₂⁰, N₂⁻, N₂⁺, N₂⁰, N₂⁺ 和 N₂⁻. 比较各组态的能量^[22],可发现 N₂⁰, N₂⁻ 和 N₂⁺ 能量最低,因此它们有可能是氮原子最稳定的缺陷态. 最近, Morigaki 组用电子-核的双共振 (Electron-Nuclear Double Resonance) 方法实验上首次报道了关于中性氮悬键 N₂⁰ 的结果^[23]. 另一方面, LESR 的结果又表明荷电的硅悬键是随 N 含量的增加而增加. 若从变价对 (VAP) 模型出发, 变价对的能量较低, N₂⁻-Si⁺ 可能成为较稳定的成对缺陷^[24]. 在光照下, Si⁺ + e → Si⁰. 由此可解释在 LESR 实验中观察到的现象.

3. N—H 键的作用

从图 5 给出的各振动模式的吸收系数随 x 的变化可看出, 在测量的范围内, Si—N 键和 Si—H 键呈饱和趋势. $x > 0.6$, N—H 键才可测出并迅速上升. 这可解释为 N—H 键结合能小于 Si—N 键的结合能,故只有大量的 Si—N 键形成并饱和, N—H 键强度才迅速上升. 这种结构上的变化对 a-SiN_x:H 薄膜性质的影响表现为: 一方面 N 与 H 原子都较小, N—H 键的形成可释放应力,有助于减少 a-SiN_x:H/a-Si:H 界面的应力缺陷. 另一方面, N—H 键的形成可部份地饱和 N 的悬键, N 的悬键密度随 N—H 键强度的增加而减少.

根据以上的分析认为,在 PDS 和 PL 实验中,观察到界面缺陷 N_i 与 I_{PC} 在 x_c 处有极值的现象,是与 N—H 键强度在 x 从 0.6—1.0 范围内迅速增加相关的. 正如前面模型中提及的, N 原子有强的电负性,中性的 N₂⁰ 容易俘获一个电子形成 N₂⁻ 或 N₂⁻-Si⁺ 对. 因此,氮含量也影响 Si 的悬键密度. 在 x_c 附近 N—H 键的增加减少 3 氮的悬键. 这可解释 $x = x_c$ 处,界面缺陷有一极值,并随氮含量的进一步增加而减少. 当 x 达化学计量比,无论 Si⁺ 或 N₂⁰ 都大大减少.

据此模型,进一步讨论为什么 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格界面性质依赖于薄膜的沉积次序与氮含量. Nakayama 等人^[25]用 X 射线衍射研究了 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格的界面. 结果表明,当 a-SiN_x:H 沉积到 a-Si:H 薄膜上,其界面层 I 的厚度约为 11 Å. 而 a-Si:H 沉积到 a-SiN_x:H 薄膜上,界面层 II 厚度约为 7 Å. 界面层 I 与 II 的差别可解释为: 氮原子(半径为 0.92 Å)比硅原子(半径为 1.32 Å)小,形成 a-SiN_x:H/a-Si:H 界面时,具有一定能量的氮原子容易渗透到 a-Si:H 中,产生一个氮含量逐渐增加的较宽的过渡层,具有平均氮含量 x_1 . 相反,在 a-Si:H/a-SiN_x:H 界面,氮原子渗透很小,界面层较窄,氮含量变化较陡,具有平均氮含量 x_2 . 图 7 为各部份氮含量示意图. 这里 $x_1 < x_2 < x$. 在电吸收测量的实验条件下,探测光可使界面上 a-SiN_x:H 薄膜中靠近能隙中央的 Si⁺ 俘获一个电子而成为 Si⁰. N₂⁻ 位于价带尾附近^[19],电子不能被激发,界面的荷电状态与 N₂⁻ 有关. 在 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格中, $x_1 < x_2$, 考虑到 N₂⁻ 密度是反比于氮含量的. 因此 I 区比 II 区电位要低,形成由 II 指向 I 的内建场. 这电场方向与实验所测出的结果相符. 同时可解释内建场与 x 的关系. 在很低的 x 范围, N—H

键很少,几乎观察不到随 x 的变化. x_2 与 x_1 的差别并不引起 I 与 II 界面大的悬键密度的

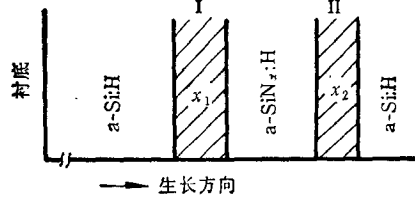


图 7 生长方向各部分结构与 x 示意图
阴影部份为界面层

的差别,故内建场也小.随着 x 上升在 0.6—1.0 范围, N—H 随 x 的变化较陡,小的 x_1, x_2 的差别也可引起较大的 N—H 键强度的变化,意味较大的界面电荷密度的差别,对应较强的内建场.当 $x > 1.0$, N—H 键强度随 x 的变化又变缓,同理内建场也相应地减少.因此界面电荷密度随 x 变化如图 4 所示,图 4 中极值点是与 N—H 键的在该范围内上升对应的.

综上所述,实验上观察到了氮含量对 a-Si:H/a-SiN_x:H 超晶格 Q_s , N_i , I_{PL} 及电荷转移掺杂效应的影响.这些参量在 x 从 0.85—1.0 范围内呈现极值.认为界面电荷密度 Q_s 与界面态密度 N_i 的差别反映了缺陷态密度的空间分布.讨论了界面缺陷与界面应力及硅、氮悬键的关系.提出了 N—H 键的形成有助于减少 a-SiN_x:H 中的 N_2^- -Si⁺ 缺陷的模型. a-SiN_x:H 的结构转变是与 x 在 0.6—1.0 范围内 N—H 键的迅速上升有关.据此进一步讨论了超晶格内建场的形成及 a-SiN_x:H 组份对内建场的影响.需要指出,本文强调了 N—H 键的作用,用荷电氮悬键模型来初步地解释有关的现象.进一步的验证工作是十分必要的.此外,为全面地解释界面性质随氮含量的变化,必须考虑满足 a-SiN_x:H 化学计量比这一因素.

实验中所用样品主要由中国科学院上海硅酸盐研究所王树林博士和南京大学李志峰老师制备,在此表示衷心的感谢.

- [1] M. J. Powell, in "Material Research Society Symposium Proceeding" edited by H. Lam and M. J. Hopson, North-Holland, New York, (1984), p. 33.
- [2] C. B. Roxlo and B. Abeles, *Phys. Rev.*, **B34**(1986), 2552.
- [3] B. Abeles, L. Yang, P. D. Persans, H. Stasiwski and W. Lanford, *Appl. Phys. Lett.*, **48**(1986), 168.
- [4] B. A. Wilson, Z. E. Smith, C. M. Taylor and J. P. Harbison, *Solid Stat. Commun.*, **55**(1985), 105.
- [5] H. Oheda, *Phil. Mag.*, **60**(1989), 61.
- [6] M. Zhu, *Chinese J. of Infrared and Millimeter Waves*, **6**(1987), 340.
- [7] K. Hiranaka, T. Yoshimura, T. Yamaguchi and S. Yanagisawa, *J. Appl. Phys.*, **60**(1986), 4204.
- [8] T. Yoshimura, K. Hiranaka, T. Yamaguchi and S. Yanagisawa, *Phil. Mag.*, **B55**(1987), 409.
- [9] K. D. Yadav and M. C. Joshi, *Thin Solid Films*, **59**(1979), 313.
- [10] G. Saseki *et al.*, *Japan. J. Appl. Phys.*, **21**(1988), 1934.
- [11] N. M. Amer and W. B. Jackson, *Semiconductors and Semimetals*, Vo. **121(B)**, Ed. by Pankov, (1985), p. 83.
- [12] I. G. Austin, W. A. Jackson, T. M. Searle P. K. Bhat and R. A. Gibson, *Phil. Mag.*, **B52**(1985), 271.
- [13] T. M. Searle, W. A. Jackson and I. G. Austin, *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98**(1987), 991.
- [14] N. Piggins, E. A. Davis and S. C. Bayliss, *J. Non-Cryst. Solids*, **97/98**(1987), 1047.
- [15] C. Chaussat, E. Bustarret and A. Deneuve, *J. Non-Cryst. Solids*, **77/78**(1985), 917.
- [16] C. T. Kirk, Jr., *J. Appl. Phys.*, **50**(1979), 4190.
- [17] M. Kumeda, H. Yokomichi and T. Shimizu, *Japan. J. Appl. Phys.*, **23**(1984), 1502.
- [18] D. T. Krick, P. M. Lenahan and J. Kanicki, *J. Appl. Phys.*, **64**(1988), 3558.
- [19] J. Robertson and M. J. Powell, *Appl. Phys. Lett.*, **44**(1984), 415.
- [20] T. Shimizu and M. Kumeda, in "Amorphous Silicon and Related Materials" edited by H. Fritzsche, press World Scientific Publishing Company, (1988), p. 633.

- [21] 王万禄等, 物理学报, **36**(1987), 1529.
[22] P. Solomon, *J. Appl. Phys.*, **48**(1977), 3843.
[23] H. Yokomichi, M. Kondo and K. Morigaki, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**(1989), 426.
[24] M. Kastner, D. Adler and H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 1504.
[25] Y. Nakayama, T. Takahashi and T. Kawamura, *Phil. Mag.*, **B69**(1989), 121.

THE EFFECTS OF NITROGEN CONTENT OF a-SiN_x:H ON THE INTERFACE PROPERTIES IN a-Si:H/a-SiN_x:H SUPERLATTICES

ZHU MEI-FANG ZONG JUN ZHANG XIU-ZEN

Department of Physics, Graduate School, University of Science and Technology of China, Beijing, 100039

(Received 14 March 1990; revised manuscript received 20 June 1990)

ABSTRACT

The effects of nitrogen content on the interfacial properties in a-Si:H/a-SiN_x:H superlattices have been studied by electroabsorption (EA) photothermal deflection spectroscopy (PDS), photoluminescence (PL) and infrared (IR). The density of interface charges Q_s deduced from EA is approximately 10^{12}cm^{-2} . The density of interface states N_i estimated by PDS is $\sim 10^{11}\text{cm}^{-2}$ which is smaller by a factor of 5 than Q_s . The nitrogen content x dependences of Q_s , N_i and the relative peak intensity of luminescence I_{pl} exhibit similar behavior and show extreme values at $x=x_c$ which is defined as critical value of nitrogen content. The critical values of nitrogen content are in the x range of 0.85—0.95. The measurements of IR reveal that the absorption of N-H bonds increases rapidly with increasing x in the range of 0.6—1.0. The asymmetry of interfaces and a possible mechanism of presence of critical values are discussed. For interpreting the phenomena observed, a model of charged nitrogen dangling bond is suggested.

PACC: 6140; 6848; 7360F