

反应溅射 $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ 超晶格的热稳定性

王印月 许怀哲 陈光华

兰州大学物理系, 兰州, 730000

1991 年 2 月 4 日收到

通过红外透射谱和 X 射线衍射谱研究 $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ 超晶格的热稳定性, 发现当周期厚度较小时, 超晶格的晶化温度比体膜 $a\text{-Ge:H}$ 的大. 对实验结果作初步讨论.

PACC: 7280N; 7340; 6860

一、引 言

非晶硅基超晶格是目前研究得最多的一种, 由于量子尺寸效应等使超晶格具有不少独特的性质, 这促使人们用超晶格设计和制造诸如晶体管、光发射二极管、太阳电池等新型薄膜器件^[1]. 显然超晶格结构稳定性, 对开发这类新材料的应用具有重要意义. 目前关于超晶格结构稳定性的研究正在开展^[2,3], 但还没有得到很好的了解.

本文对反应溅射的 $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ 超晶格, 通过不同温度退火后红外透射谱和小角、宽角 X 射线衍射谱的测量, 较系统地研究超晶格的热诱导结构变化, 发现 $a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ 超晶格的热稳定性比单层 $a\text{-Ge:H}$ 膜好, 晶化温度高于单层 $a\text{-Ge:H}$ 膜, 对实验结果作了解释说明.

二、样品制备与测量

$a\text{-Si:H}/a\text{-Ge:H}$ 超晶格薄膜样品是在 JS-450 型溅射系统中用射频 (13.56 MHz) 反应溅射法制备的, 超晶格的两子层采用交替靶的方法获得, 避免单室辉光放电法制备中的交叉“污染”问题. 反应气体压力比固定为 $\text{H}_2/(\text{H}_2 + \text{Ar}) \approx 30\%$, 两个溅射靶分别为高纯多晶 Ge 和 Si 片, 直径为 80mm, 厚度为 5mm, 靶与衬底间距为 4cm, 反应室预真空度为 1×10^{-7} Torr, 溅射总气压为 1×10^{-2} Torr, 溅射电压固定为 2kV, $a\text{-Ge:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$ 的生长速率分别为 $0.7 \text{ \AA/s}$ 和 $1 \text{ \AA/s}$ 左右. 所有样品中 $a\text{-Si:H}$ 与 $a\text{-Ge:H}$ 的子层厚度比固定为 $d_{\text{Si}}/d_{\text{Ge}} = 1.2$, 膜的总厚度固定为 $0.7 \mu\text{m}$ 附近保持不变, 这样层数改变时膜的平均组分保持不变.

X 射线衍射样品的衬底为玻璃, 在日本理学 D/Max-III B 自动 X 射线衍射仪上采用 Cu 靶 K_{α} 辐射 ($1.54 \text{ \AA}$) 测量; 测红外透射谱的样品衬底为双面抛光高阻硅片 ($\rho > 10^3$).

$\Omega \cdot \text{cm}$), 是在 NIC-5DX 型双光束傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 上进行测量的。

样品退火是在通 N_2 保护的情况下进行的, 分别在不同温度恒温 30min, 然后关掉电源自然冷却, 退火依次自低温向高温进行。

三、结果与分析

1. 小角度 X 射线衍射谱

将 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格样品在不同温度下退火, 分别测量小角度 X 射线衍射谱。如图 1 所示, 在 0.8° — 6° 范围内由周期性组分调制产生的衍射峰都清楚显示出来。从图 1 看出, 从 200°C 到 400°C 退火, 高级次峰并不消失, 400°C 以上退火, 小角 X 射线衍射谱基本不变。

由小角 Bragg 峰峰位计算的周期厚度退火前后基本不变, 这与 Persans 等人^[4]从 GD-a-Si:H/a-Ge:H 所得的结果符合很好, 这表明在 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格系统中, 经过退火层间的扩散混合并不明显。

衍射峰的半高宽 (FWHM) 通常作为多层结构界面平整度及退火后周期厚度起伏的量度, 由图 1 看出, 箭头所示的 FWHM 随退火温度的升高在变小, 这意味着随退火温度的升高, 结构平整度增加, 结构起伏变小, 使界面处的有效表面积减小, 界面结构处于比较稳定的自由能态。

2. 红外透射谱

图 2 示出单层 a-Ge:H, a-Si:H 和超晶格 a-Si:H/a-Ge:H 的红外透射谱。由红外分析可知, 位于 $2000, 630\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别对应着 Si—H 键的拉伸和弯曲振动膜, 位于 $1875, 580\text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰分别对应着 Ge—H 键的拉伸和弯曲振动膜, 图 2 中超晶格的吸收谱具有两子层谱峰中所有的特征振动吸收谱, 同时与单层膜红外谱还有不同 (峰位, 峰形和相对强度), 如单层中 Ge—H 键和 Si—H 键的弯曲振动模由于波数相近, 在超晶格中已分辨不清。图 2 中未退火和 250°C 退火的超晶格红外透射谱反映出退火对 Ge—H 键伸展振动膜有明显影响, 发现吸收强度变小, 而退火对 Si—H 键没什么影响。为了深入研究, 将超晶格与单层 a-Ge:H 膜同时进行不同温度退火, 并作红外透射谱测量。

图 3 为不同温度退火后超晶格 (a) 和单层 a-Ge:H (b) 的精细结构红外透射谱。从图 3(a) 看出, 超晶格的 Si—H 键伸展模透射强度在整个退火温度范围内变化不大, 而 Ge—H 键伸展振动模吸收强度在 200°C 退火后便开始减小, 随着退火温度的升高减小得更明显, 300°C 退火后, Ge—H 键伸展带吸收基本消失同时伴有干涉峰, 400°C 退火后只有干涉峰, 图 3(b) 示出单层 a-Ge:H 的 Ge—H 键伸展振动吸收在 300°C 就基本消

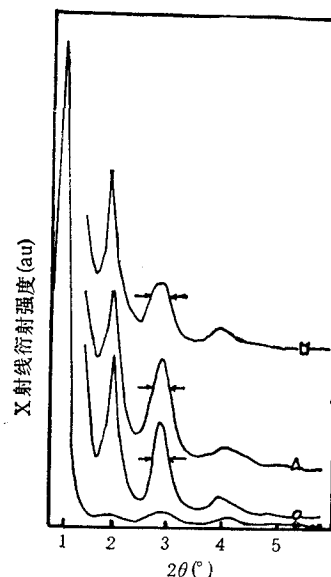


图 1 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格不同温度退火后的小角度 X 射线衍射谱
● 为室温; □ 为 200°C ;
△ 为 300°C ; ○ 为 $400, 500^\circ\text{C}$

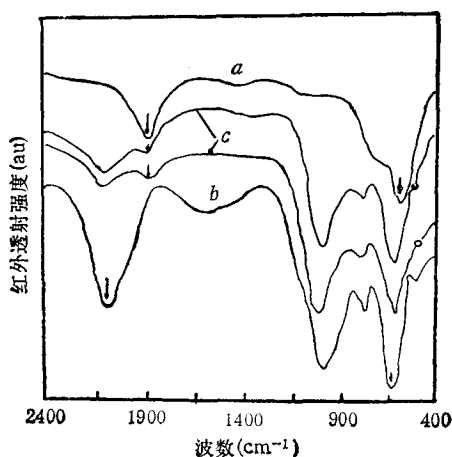


图2 红外透射谱 a 为单层 a-Ge:H; b 为单层 a-Si:H; c 为 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格;
○ 为未退火; ● 为 250°C 退火;
箭头所指处为有关的特征吸收峰

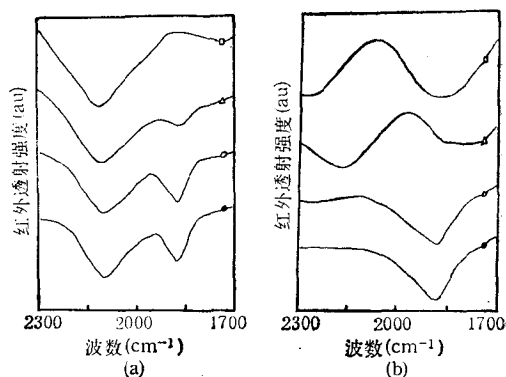


图3 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格(a)和单层 a-Ge:H(b) 不同温度退火后的红外透射谱精细结构
● 为 100°C; ○ 为 200°C; △ 为 300°C; □ 为 400°C

失。以上说明低于 200°C H 便在超晶格网络中迁移并部分释放以及非晶网络的弛豫, 会改善超晶格结构的均匀性。对照图 3(a) 与图 3(b) 可以看出, Ge—H 键伸展振动吸收的消失温度, 单层膜比超晶格对应的温度更低。

3. 宽角 X 射线衍射谱

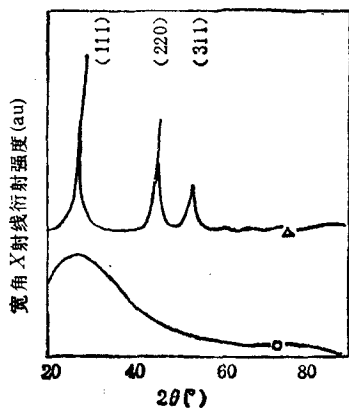


图4 超晶格退火前后的宽角 X 射线衍射谱
○ 为退火前; △ 为 400°C 退火

从宽角 X 射线衍射谱实验发现, 单层 a-Ge:H 膜在 300°C 附近晶化, 而 a-Si:H/a-Ge:H 超晶格在 400°C 附近晶化, 而且超晶格中只有阱层 a-Ge:H 晶化, 这与图 3 的结果是一致的。图 4 为退火前和 400°C 退火后超晶格 a-Si:H/a-Ge:H 的宽角 X 射线衍射谱, 由图 4 看出, 退火前超晶格衍射角 (2θ) 为 20° — 80° 的弥散包络曲线, 没有明显的衍射强度峰, 400°C 退火后超晶格有明显的衍射尖峰, 表示出现晶化。

上述结果表明, 层间界面对超晶格结构稳定性有影响, 用 Honma 等^[5]提出的经典成核理论可以得到证明, 由于超晶格临界成核温度 T_c 与阱层厚度有关, 随阱层厚度的减小而增大, 晶化后的界面能大于晶化前的界面能, 这样包含许多界面的超晶格比单层材料有更高的成核势垒, 在一定程度上阻止成核, 当超晶格的周期厚度与临界成核尺寸相接近时, 结构稳定晶化温度显著高于单层 a-Ge:H 的晶化温度。

总之, 当非晶超晶格周期厚度小到可以与成核的临界尺寸相比拟时, 非晶超晶格的晶化过程不仅与阱层厚度有关而且与界面的性质也有关, 它们都是决定非晶超晶格热稳定性的关键因素。

- [1] M. Tsukuda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987), L111.
- [2] H. Homma, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 594.
- [3] I. Honma *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **66**(1989), 1170.
- [4] P. D. Persans *et al.*, *J. Non-cryst. Solids*, **114**(1989), 771.
- [5] I. Honma *et al.*, *Phil. Mag.*, **B60**(1989), 3.

INVESTIGATION ON THERMAL STABILITY OF REACTIVE-SPUTTERING a-Si:H/a-Ge:H SUPERLATTICES

WANG YIN-YUE XU HUAI-ZHIE CHEN GUANG-HUA

Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou, 730000

(Received 4 February 1991)

ABSTRACT

The thermal stability of a-Si:H/a-Ge:H superlattices was studied using IR and XRD spectra. It was found that the crystallization temperature of superlattices with small layer thickness is higher than that of bulk a-Ge:H. Results are discussed preliminarily.

PACC: 7280N; 7340; 6860