

# 光致发光纳米晶粒硅薄膜的 电子自旋共振研究\*

刘湘娜 王路春 佟 嵩 鲍希茂

(南京大学物理系 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

睦云霞 韩世莹 金通政

(南京大学现代分析中心 南京 210093)

**摘要** 用电子自旋共振(ESR)方法研究了含纳米晶粒 a-Si:H 薄膜的缺陷态. 这种薄膜是用等离子体增强 CVD 方法制备而成, 未经任何后处理过程, 在室温观察到可见光范围的光致发光. 薄膜的 ESR 谱由三个部分组成: (1) 一对轴对称超精细谱线, 其  $g_{\parallel} = 1.9967$ ,  $g_{\perp} = 2.0016$ , 其超精细常数为  $1.2 \times 10^{-2} T$ ; (2) 一条各向同性谱线, 其  $g = 2.0052$ . 线宽  $\Delta H_{pp} = 1 \times 10^{-3} T$ ; (3) 一条轴向对称谱线, 其  $g_{\parallel} = 2.0057$ ,  $g_{\perp} = 2.0042$ . 以上三部分分别来源于三个不同的顺磁中心. 本文分析了它们的产生, 所对应的顺磁缺陷密度与样品制备条件以及光致发光强度之间的关系.

**PACC:** 6116N, 6170Y, 6190

用电化学方法制备成的多孔硅(PS)<sup>[1]</sup>, 以及用其它方法制备成的含纳米尺寸晶粒的硅薄膜<sup>[2,3,4]</sup>, 由于具有室温光致发光特性而成为当今研究的热门课题. 对 PS, 已有数篇关于用电子自旋共振(ESR)研究其中顺磁缺陷的报道<sup>[5-9]</sup>, 而对于含纳米尺寸晶粒的硅薄膜, 这类研究结果尚未见报道. 近年来, 我们用等离子增强化学汽相淀积(PECVD)法, 制备成嵌有纳米晶粒的 a-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(PL)<sup>[10]</sup>. 我们的研究结果认为, PL 源于纳米晶粒的量子尺寸效应, 而存在于晶粒周围的缺陷态, 作为复合中心, 对 PL 也起着重要作用<sup>[10,11]</sup>. 本文报道了用 ESR 研究薄膜中缺陷态分布, 及其与淀积条件以及 PL 强度的关系.

在样品淀积过程中, 为促使晶粒成核和生长, 使用了高氢稀释的硅烷为反应气源, 并在样品衬底上施加了适当的负偏压,  $-V_b$ . (有关淀积过程, 详见参考文献[12], [13]), 系列样的气体浓度比( $\text{SiK}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ )与  $-V_b$  分别固定为 0.9% 与 200V, 而样品衬底温度  $T_s$  则在 50—250℃ 之间变化. 用氩离子激光器的 514.5nm 线来激发 PL. ESR 测量在室温进行, 用的

\* 国家自然科学基金资助项目

刘湘娜 女, 教授, 对非晶、微晶、纳米晶硅薄膜的制备、结构和物性(尤其光学特性)进行过深入研究

1994 年 10 月 16 日收到初稿, 1994 年 11 月 26 日收到修改稿

是 Bruker ER 200D X-band 谱仪. 样品淀积在石英衬底上, 此衬底在测量范围无 ESR 信号.

图 1 是样品 No. A (其  $T_s = 150^\circ\text{C}$ ) 的高分辨电镜照片 (见图版 I), 可清楚地辨认出在非晶硅本体中嵌有晶粒尺寸在 1.6—4nm 的微细晶粒, 这证实样品为两相结构. 经 Raman 测量, 可知其平均晶粒尺寸为 2.8nm, 其结晶度 (晶态成分比) 约为 11%. (测量过程见参考文献[10]、[12]).

图 2 (见图版 I) 是具有室温光致发光样品 ESR 谱的一个代表, 属样品 No. B (其  $T_s = 100^\circ\text{C}$ ). 图中示出一对超精细线, 我们定名为 JN-1. 它来源于一个具有电子自旋  $S = 1/2$  和核自旋  $I = 1/2$  的顺磁中心 (下面称之为顺磁缺陷 I). 由谱线形状可知此类缺陷处在一个具有轴向对称的配位环境之中, 其自旋的  $g_{\parallel}^I = 1.9967$ ,  $g_{\perp}^I = 2.0016$ , 另外, 其超精细常数为  $1.2 \times 10^{-2}\text{T}$ . 处在这对 JN-1 谱线之间的, 可能是定名为 JN-2 和 JN-3 两谱线的叠加, 它们来源于具有电子自旋  $S = 1/2$  的另外两类顺磁中心 (下面分别称之为顺磁缺陷 II 和缺陷 III). 这一叠加的可能分解示于图 3. 从图 3 可见, JN-2 是一条各向同性谱线, 其  $g^I = 2.0052$ , 线宽  $\Delta H_{\text{pp}} = 1 \times 10^{-3}\text{T}$ . 图 3 附图中所示为 JN-3 之典型, 是由样品 No. C (其  $T_s = 50^\circ\text{C}$ ) 所测得. 此附图明显显示出 JN-3 具轻度轴向对称, 测量得出其  $g_{\parallel}^I = 2.0057$ ,  $g_{\perp}^I = 2.0042$ .

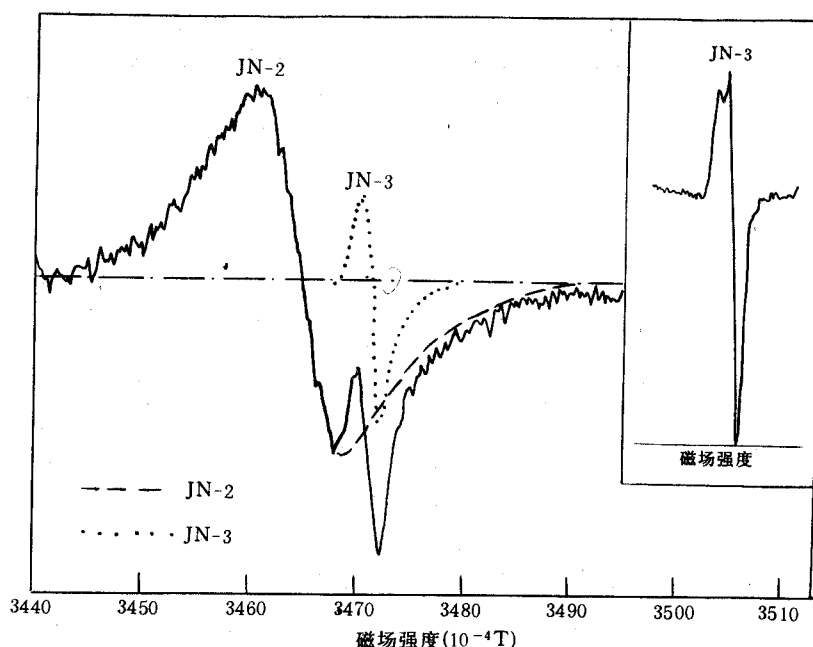


图 3 样品 No. B ESR 谱中, JN-2 与 J-3 分量的分解

插图为样品 No. C 的 JN-3 谱线之示意图

(测量中, 所加射频  $\nu = 7688\text{GHz}$ )

在 PECVD 法制备的 Si 薄膜中, JN-1 自旋信号为我们首次所测得. 值得注意的是, JN-1 自旋密度 ( $N_{\text{ss}}$ ) 随淀积温度  $T_s$  从  $150^\circ\text{C}$  降低到  $50^\circ\text{C}$  而显著且单调地减少; 然而, 在  $T_s \geq 200^\circ\text{C}$  的样品中, JN-1 信号没有出现. 经中子反应测试证明, 在  $T_s \leq 150^\circ\text{C}$  样品中, 氢含量高

达~30%, 远高于 a-Si:H 中的相应值. 另外, 我们以前的红外吸收测量给出, 随着  $T_s$  由 250℃ 下降, 样品中的 Si-H<sub>n</sub> ( $n=1, 2, 3$ ) 键合强度明显上升<sup>[11]</sup>, 而且这些大量的氢原子主要存在于晶粒表面(即晶态 Si/非晶态 Si 的界面)处<sup>[12]</sup>. 实验说明, JN-1 的出现与样品中大量氢含量有关, 我们认为在  $T_s \leq 150^\circ\text{C}$  的样品中, JN-1 很可能是具有自旋  $S=1/2$  的 Si 未偶电子与自旋  $I=1/2$  的成键氢核相互作用所产生. 由于氢的自然丰度近 100%, 而且 Si 未偶电子处于  $\sigma$  轨道, 其中含有氢核的  $s$  轨道成分, 故它们之间的互作用会很强, 以致产生  $1.2 \times 10^{-2}T$  的超精细常数. JN-1 随  $T_s$  的变化规律与 JN-2 的相类似(见表 1), 这将于后面一并讨论.

表 1

| 样 品 | $T_s(^{\circ}\text{C})$ | $N_{ss} (\text{cm}^{-3})$ |                      |                      |
|-----|-------------------------|---------------------------|----------------------|----------------------|
|     |                         | JN-1                      | JN-2                 | JN-3                 |
| A   | 150                     | $2.1 \times 10^{18}$      | $1.9 \times 10^{18}$ | $1.2 \times 10^{18}$ |
| B   | 100                     | $1.4 \times 10^{18}$      | $7.8 \times 10^{17}$ | $2.5 \times 10^{18}$ |
| C   | 50                      | $3.5 \times 10^{17}$      | $6.4 \times 10^{18}$ | $3.2 \times 10^{18}$ |

从 JN-2 的  $g$  值及线宽, 我们可以判定缺陷 I 就是 a-Si:H 本体中人们已熟知的 Si 中性悬挂键<sup>[13]</sup>. 在我们的系列样品中, 随着  $T_s$  由 150℃ 降至 50℃, Si-H<sub>n</sub> ( $n=1, 2, 3$ ) 的总量单调上升<sup>[11]</sup>, 而 JN-2 单调下降(见表 1), 这反映了 Si 悬挂键为氢原子所补偿. 故而我们认为 JN-1 和 JN-3 随  $T_s$  的变化反映了未被 H 原子钝化的未偶电子密度的改变.

JN-1 和 JN-3 的非对称图形, 说明 Si 未偶电子处于一个轴向对称的“环境”之中. 近年来, 有关的 ESR 研究指出<sup>[5,7]</sup>, 多孔硅中的主要缺陷是所谓  $P_b$  中心<sup>[14]</sup>(即处于 Si/SiO<sub>2</sub> 界面之上的硅悬挂键), 特点是, 当外加磁场方向改变时, 其  $g$  值和线宽均随之改变. 这反映出 PS 中的悬挂键仍保留着原来 Si 单晶的晶向. 但是, 在我们的实验中, JN-1 和 JN-3 均不随外加磁场方向的改变而有所变化. 考虑到我们的样品系两相结构, 故而很可能缺陷 I 和缺陷 II 是处于结晶 Si/非晶 Si 界面处. 由于微细晶粒在非晶 Si 网络中是无规分布(即杂散取向)的, 故而 ESR 信号在磁场中表现出各向同性. 随着  $T_s$  由 150℃ 下降到 50℃, JN-3 密度有轻度上升(见表 1), 其原因尚不清楚.

系列样品的 PL 随  $N_{ss}$  的变化不是单调性的. 随着  $T_s$  从 250℃ 下降到 50℃, PL 强度先是上升, 然后又轻度下降, 在近  $T_s=100^\circ\text{C}$  处达到最大; 然而, 总是自旋密度单调下降. 其原因比较复杂.

**结论** 在嵌有光致发光纳米晶粒的 PECVD 硅薄膜中, 观察到 ESR 谱具有三个分量. 第一个分量为处于晶粒表面处 Si 的未偶电子与成键氢核相互作用所产生. 第二个分量为 a-Si:H 本体中 Si 的中性悬挂键. 第三个分量可能是处于晶粒表面未与成键氢核发生互作用的 Si 未偶电子所产生. 这些自旋分量的密度与样品淀积温度紧密相关, 其与样品 PL 之间的关系将在另文作深入一步分析.

**致谢** 作者们深切感谢冯清海在样品淀积方面所做的贡献.

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Chanham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki, A. Isnizaki and T. Nakagiri, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**:2379.
- [3] H. Morisaki, H. Hashimoto, F. W. Ping, H. Nozawa and H. Ono, J. Appl. Phys. 1993, **74**:2977.
- [4] M. Ruckschloss, B. Landkammer and S. Veprek, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:1474.
- [5] B. K. Meyer, D. M. Hofmann, W. Stabler, V. Petrova-Kock, F. Koch, P. Omling and P. Emanuelsson, Appl. Phys. Lett., 1993, **63**:2120.
- [6] M. A. Tischler, R. T. Collins, J. H. Statis and J. C. Tsang, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:639.
- [7] M. S. Brandt and M. Stutzmann, Appl. Phys. Lett., 1992, **62**:2569.
- [8] S. V. Bhat, K. Jayaram, D. Victor, S. Muthu and A. K. Sood, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:2116.
- [9] 贾勇强, 傅济时, 毛晋昌, 吴恩, 张伯蕊, 张丽珠, 秦国刚, 半导体学报, 1993, **14**:385.
- [10] Xiangna Liu, Xiaowei Wu, Ximao Bao and Yuliang He, Appl. Phys. Lett., 1994, **64**:220.
- [11] 刘湘娜, 吴小薇, 鲍希茂, 何宇亮, 特理学报, 1994, **43**:985.
- [12] Yuliang He, Chenzhong Yin, Guangxu Cheng, Luchun Wang, Xiangna Liu and G. Y. Hu, J. Appl. Phys., 1994, **75**:797.
- [13] R. A. Street, J. Non-Cryst. Solids, 1985, **77/78**:1.
- [14] K. L. Brower, Phys. Rev. B., 1986, **33**:4471.

## Investigations of Electron Spin Resonance on Light Emitting Nano-Crystallites Embedded in a-Si : H Films

Liu Xiangna, Wang Luchun, Tong Song and Bao Ximao

(Department of Physics/Laboratory of Solid State Microstructures Nanjing University, Nanjing 210008)

Xu Yunxia, Han Shiying and Jin Tongzheng

(Center of Material Analysis Nanjing University, Nanjing 210008)

Reveived 16 October 1994, revised manuscript received 26 November 1994

**Abstract** We report here the studies of electron spin resonance (ESR) on light emitting nano-crystallites embedded in a-Si : H matrix, which are prepared by plasma enhanced CVD on quartz substrates without any post-processing. The ESR spectra contains three components: (1) A pair of hyperfine lines of axial symmetry with  $g_{\parallel}=1.9967$  and  $g_{\perp}=2.0016$ , and the hyperfine constant  $1.2 \times 10^{-2} \text{T}$ ; (2) an isotropic line with  $g=2.0052$  and line width  $\Delta H_{\text{pp}}=1 \times 10^{-3} \text{T}$ ; (3) an axial symmetric line with  $g_{\parallel}=2.0057$  and  $g_{\perp}=2.0042$ . The dependence of these paramagnetic defects on sample preparation conditions and light emission intensity are presented.

**PACC:** 6116N, 6170Y, 6190

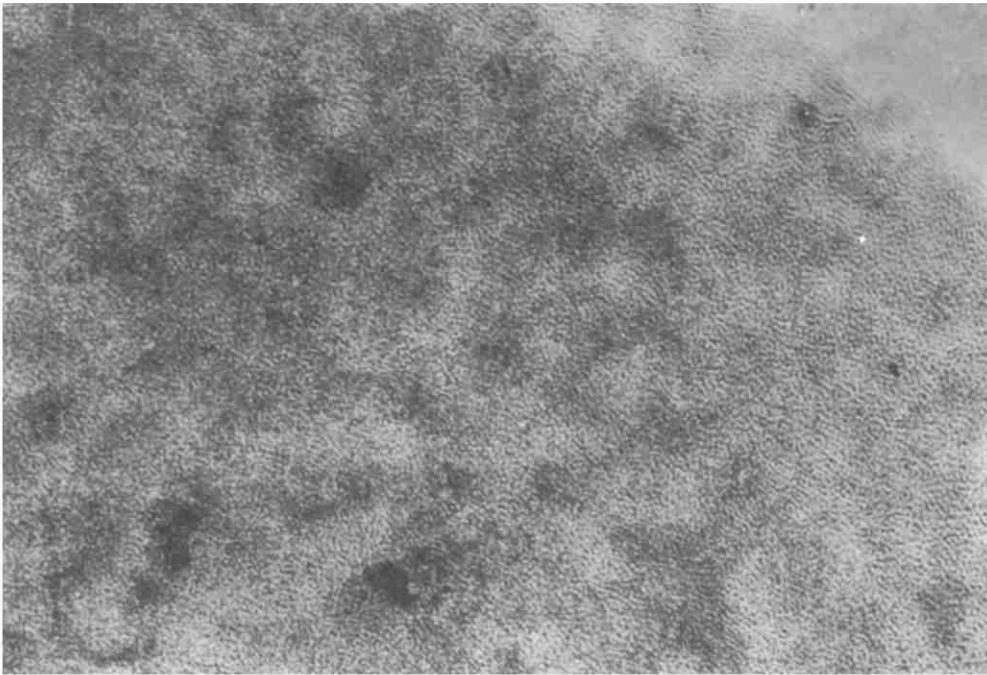


图1 样品 No. A 的高分辨电镜照片( $2.5\times 10^5\times$ )

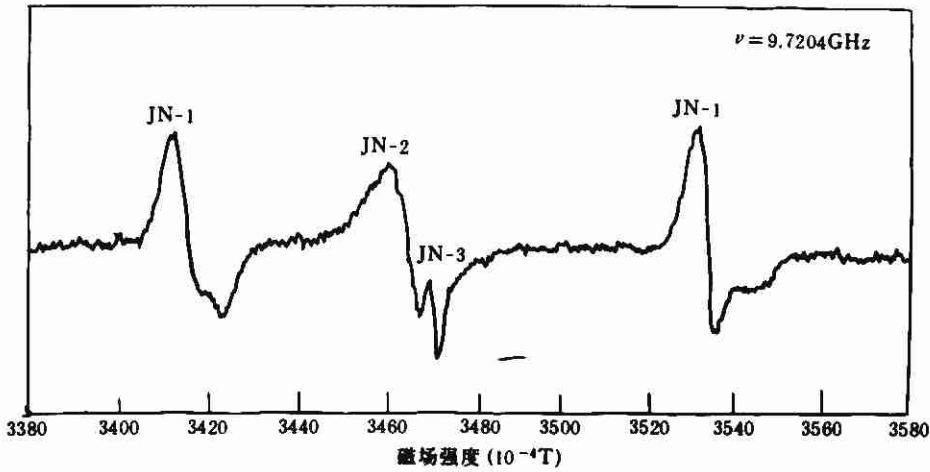


图2 样品 No. B 的 ESR 谱