

晶化对 A-Si:H 膜中氢含量及键合形式的作用*

何宇亮 颜永红

(南京大学固体物理研究所)

1983年12月12日收到

提 要

本文研究了 A-Si:H 薄膜中氢原子总含量及硅-氢键合形式随薄膜中晶化程度的变化规律。指出,当晶粒大小为 $200 \pm 50 \text{ \AA}$ 范围氢含量陡然下降,硅-氢键合由 Si-H 明显地向 Si-H₂ 转化。认为, $200 \pm 50 \text{ \AA}$ 是微晶硅膜向多晶硅膜转化的一个相变点。

氢原子在非晶硅薄膜 (A-Si:H) 中起着非常重要的作用。同样,在非晶硅薄膜的晶化过程中,当薄膜向微晶以及类多晶结构转变时氢的变化及其作用又是怎样? 这是近些年来国内外学者所注意的问题。硅膜中氢的变化(总含量及其键合形式)与薄膜结构密切相关,同时它对硅膜中一些重要的物理性质产生作用^[1,2]。

一、晶化对薄膜中硅-氢键合形式的作用

近两年我们用连续改变射频淀积功率的办法(固定 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 及其它工艺参数)使

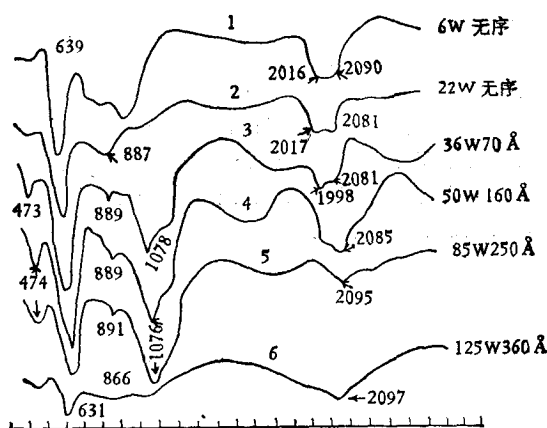


图1 各种晶化 A-Si:H 膜的红外吸收光谱

* 中国科学院科学基金资助的课题。

淀积的 A-Si:H 薄膜由非晶→微晶→多晶相转变。在这一转变过程中已观测到一些重要物理参数的变化^[2,3]。本文利用 IFS113 V 型红外傅里叶光谱仪对一系列晶化了的 A-Si:H 样品进行了红外光谱分析,着重研究了硅-氢键合形式的变化,绘入图 1 中。

图 1 明确地指出,在低功率下淀积的 A-Si:H 膜 (6W 及 22W) 是无序网络结构的。在其红外吸收谱中,在 2000—2100 cm^{-1} 范围出现明显的双峰结构,且在 887 cm^{-1} 波数处的 Si-H₂ 弯曲模吸收很弱。这说明在具有无序网络结构的 A-Si:H 膜中是以 Si-H 键合为主,相应的具有 Si-H₂ 键合形式^[3]。曲线 3 为功率升高到 36W 时淀积的薄膜,此时薄膜已发生晶化其平均晶粒尺寸为 70 Å,硅膜已是非晶微晶混合相结构了。在该膜中位于 1998 cm^{-1} 波数处的 Si-H 吸收峰与 2081 cm^{-1} 波数处的 Si-H₂ 吸收峰已明显分开,位于 889 cm^{-1} 处的 Si-H₂ 弯曲吸收峰仍然较弱。说明在这块具有混合相结构的样品中仍是以 Si-H 键占主要成份。当射频频率继续提高到 50W 及 85W 时 (曲线 4 和 5),硅膜中平均晶粒尺寸已有 160 Å 及 250 Å 了,在这两块样品中 2000 cm^{-1} 处的 Si-H 吸收峰已明显减弱只剩下了一个肩峰,而 2085 cm^{-1} 处的 Si-H₂ 吸收峰显然增强,同时 890 cm^{-1} 处的 Si-H₂ 弯曲模仍然存在。这说明随着薄膜向微晶及类多晶结构的转变,硅-氢的键合形式由 Si-H 向 Si-H₂ 及 Si-H₃ 键合转化。当射频频率继续升高到 125W 时 (曲线 6) 膜中平均晶粒已有 360 Å,这已是典型的多晶硅薄膜了。曲线 6 示出位于 2000 cm^{-1} 处的 Si-H 吸收峰几乎已完全消失,只剩下 2097 cm^{-1} 波数处的 Si-H₂ 吸收峰了。硅膜转变成多晶之后,氢吸收峰的强度显著变弱,说明膜中氢的总含量下降了。

上述实验充分说明,当 A-Si:H 薄膜由非晶→微晶→多晶结构转化时,伴随着硅-氢的键合形式是从 Si-H 向 Si-H₂ 转变。这种转变是当薄膜进入类多晶状态时尤为显著 ($d > 160 \text{Å}$)。

二、晶化对 A-Si:H 薄膜氢含量的影响

从图 1 还可以看出,对曲线 5 和 6, 640 cm^{-1} 波数的摇摆模吸收强度 (用来表征氢的总含量) 已有明显的减弱,尤以曲线 6 为最甚。为了更准确的测量 A-Si:H 膜中氢的总含量及其分布性质,我们还采用了 α 离子弹性反冲实验技术,并与由红外吸收峰估算出的氢总含量做了对比,分别列入表 1 及图 2 中。

表 1 硅膜中氢的平均总含量

样品编号	74	73	72	71	70
射频频率 (W)	25	53	84	114	176
平均晶粒 (Å),	36	70	160	250	360
用 α 离子反冲法测 $C_{\text{Hatom}}\%$	16	16	16	5	3
用 640 cm^{-1} 红外吸收峰估算 $C_{\text{Hatom}}\%$	18	17	15		

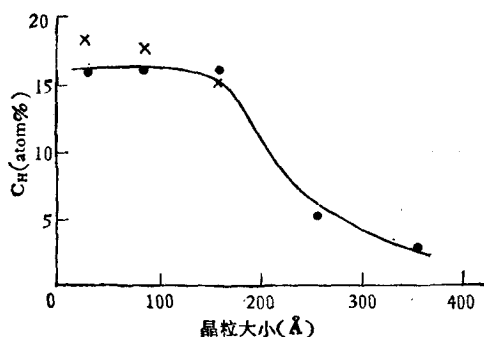


图2 “x”为红外吸收测得；“•”为 α 离子反冲测得

图2给出硅膜中平均氢的总含量随平均晶粒大小的变化曲线。指出,当平均晶粒尺寸小于 150 \AA ,氢的平均总含量保持在 16 atom\% 左右;当平均晶粒尺寸 $\sim 200\text{ \AA}$ 范围,氢的总含量发生陡然下降,最后趋向于 3 atom\% 左右。含有 $\sim 200\text{ \AA}$ 大小晶粒的A-Si:H膜已是类多晶结构了,在其X射线衍射谱中已呈现出(220)衍射峰。在这种结构的硅膜中氢的总含量陡然下降,其键合形式由Si-H转变成Si-H₂。

因此,使我们认识到,在A-Si:H薄膜的晶化过程中,当晶粒尺寸增长到 $200\pm 50\text{ \AA}$ 范围存在一个相变点。在该相变点处硅膜结构发生由微晶向类多晶结构转变,同时伴随着一系列物理特性发生陡变;如能隙宽度^[2]、带尾宽度^[2]、薄膜电导^[4]、热生长激活能^[2]、氢含量以及硅-氢键合形式等。

参 考 文 献

- [1] G. Willeke, W. E. Spear, *Phil. Mag. B*, **46**(2) (1982), 177.
- [2] 刘湘娜、何宇亮,电子学报, **11**(2)(1983), 21.
- [3] 何宇亮、沈学础等,半导体学报待发表.
- [4] 吴汝麟、何宇亮等,科学通报, **28**(1983), 460.
- [5] 何宇亮、刘湘娜,电子学报, **10**(4)(1982), 71.

THE EFFECT OF CRYSTALLIZATION ON HYDROGEN CONTENTS AND BONDING STRUCTURE OF A-Si:H FILMS

HE YU-LIANG YAN YONG-HONG

(Institute of Solid State Physics, Nanjing University)

ABSTRACT

This paper presents the dependence of the hydrogen contents and the Si-H bonding structure on crystallization in a-Si:H films. The hydrogen contents decreases dramatically and the bonding from transforms from Si-H to Si-H₂ obviously when the grain size increases to about $200\pm 50\text{ \AA}$. We suggest that the $200\pm 50\text{ \AA}$ is a phase transition point corresponds to transformation from micro-crystalline-Si:H to poly-crystalline-like modification.