

非晶硅薄膜晶化过程中微结构的分析*

何宇亮 周衡南 刘湘娜

南京大学物理系, 南京, 210008

程光煦 余是东

南京大学固体微结构物理实验室, 南京, 210008

1989 年 11 月 29 日收到

使用 X 射线衍射技术和高分辨率电子显微镜 (HREM), 分析研究了在非晶硅薄膜由非晶相向微晶相转化过程中其网络结构的变化特征. 由此, 给人们一个直观的信息, 并加深对非晶硅薄膜微结构的认识.

PACC: 7280H; 6110; 6114H

一、引 言

非晶硅薄膜的结构与制备条件和工艺过程有着密切联系, 它对薄膜的物性起着决定性的作用. 为了提高非晶硅薄膜质量, 人们对沉积设备及工艺过程有关参数的控制进行着多方面的改进. 如 Lucovsky^[1] 设计的 Remote 等离子体增强化学汽相沉积 (PECVD) 法是为了避免辉光等离子体中高能粒子直接对生成膜表面的轰击, 从而降低了膜中缺陷, 明显改善 a-Si:H 膜的质量. Tanaka 等人^[2] 设计出三极管式辉光放电沉积系统, 不仅改善了生成膜的质量, 还明显地提高了薄膜生长速率. 近来, Hanna^[3], Tsai^[4] 等人注意到沉积过程中氢对薄膜结构的作用.

自 1980 年以来, 我们以及瑞士苏黎世大学的 S. Vepřek 小组等, 曾广泛地研究了微晶硅薄膜. 指出, 在微晶硅薄膜 ($\mu\text{c-Si:H}$) 的网络中由于含有适当比例的晶态成份 (微晶粒), 使它的性能具有明显的优越性, 如光^[5]、热^[6] 稳定性及掺杂效率^[7] 都优于 a-Si:H 薄膜. Vepřek 的大量工作指出^[8,9], 当薄膜由非晶相向微晶相转变时存在一个类似于相变的转化过程. 他从热力学反应角度估算, 在相变中形成微晶硅晶粒的最小尺寸为 30 Å.

本文报道使用 X 射线衍射技术和 HREM, 分析研究在非晶硅薄膜向微晶硅相转化过程中其网络结构的变化特征.

二、用 X 射线衍射技术分析微晶化过程

实验中选用两组样品: 一组是使用 PECVD 法制备的, 固定衬底温度为 $T_s = 250^\circ\text{C}$

* 国家自然科学基金资助的课题.

以及其它工艺条件,仅控制射频沉积功率分别为 7.5W, $(0.96 \times 10^{-1} \text{W/cm}^2)$, 10W $(1.27 \times 10^{-1} \text{W/cm}^2)$, 26W $(3.31 \times 10^{-1} \text{W/cm}^2)$; 另一组样品是使用常压化学汽相沉积(CVD)法制备的,分别选用 T_s 为 550, 600, 650 $^{\circ}\text{C}$. 反应气氛 SiH_4 用高纯氢稀释成 15% 浓度.

早期我们^[10]曾简要地报道了这两组样品在由非晶相向微晶相转变过程中的X射线衍射谱. 表明,它们在 $2\theta = 10^{\circ} - 20^{\circ}$ 范围 ($\text{CuK}\alpha\lambda = 1.54 \text{\AA}$) 呈现出一很宽的非晶谷包,其峰值位于 $2\theta \approx 15^{\circ}$ 处. 随着衬底温度升高 (CVD 样品)或射频功率增大 (PECVD 样品),非晶谷包强度明显下降,且峰位向高角度方向移动(图 1 和图 2). 更令人感兴趣的

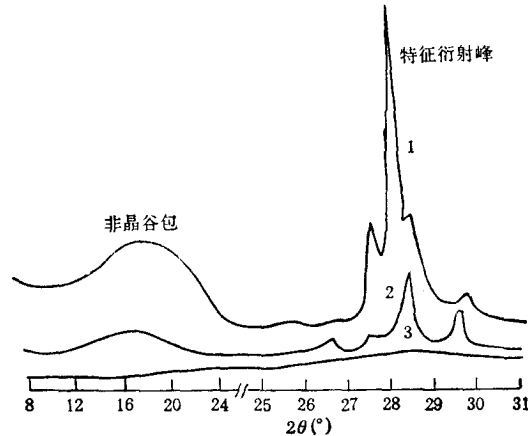


图 1 用 PECVD 法沉积的 a-Si:H 薄膜微晶化过程的 X 射线衍射谱
 $T_s = 250^{\circ}\text{C}$; 1 为 7.5W; 2 为 10.0W; 3 为 26.0W

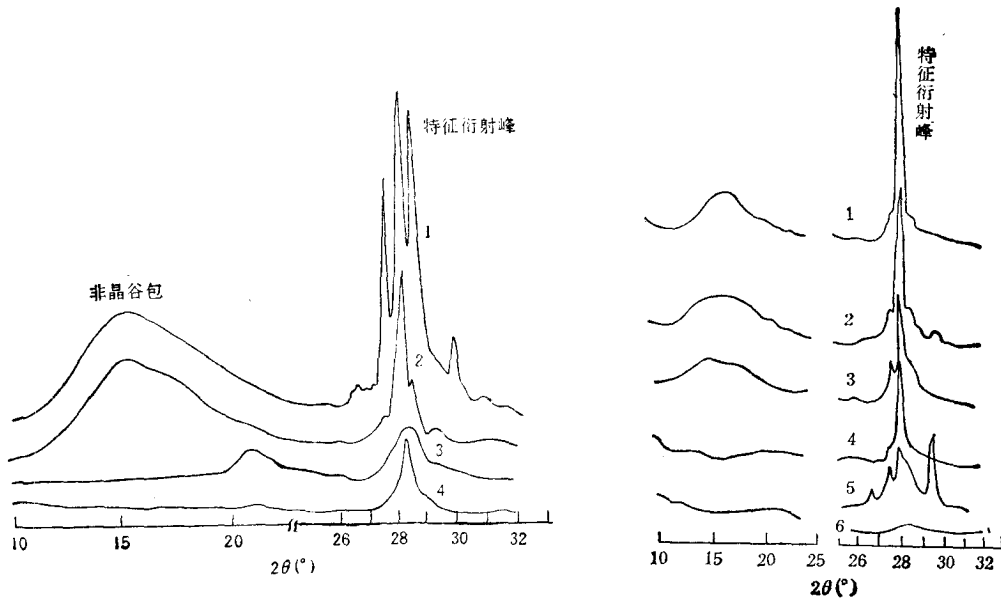


图 2 用常压 CVD 法沉积的 a-Si 薄膜微晶化过程的 X 射线衍射谱 1 为 $T_s = 550^{\circ}\text{C}$; 2 为 $T_s = 600^{\circ}\text{C}$; 3 为 $T_s = 650^{\circ}\text{C}$; 4 为 $T_s = 700^{\circ}\text{C}$

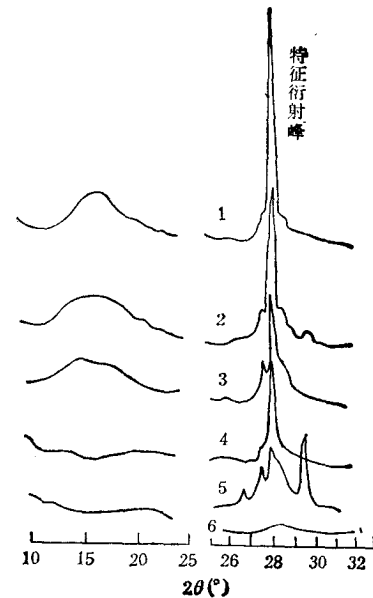


图 3 a-Si:H 薄膜逐次退火中 X 射线衍射峰的变化 1 为 330°C 退火 60min; 2 为 450°C 退火 60min; 3 为 500°C 退火 60min; 4 为 850°C 退火 40min; 5 为 1000°C 退火 40min; 6 为 1050°C 退火 40min

表 1 a-Si:H 样品 (PECVD 法制备) X 射线衍射谱峰位

制备工艺条件	$2\theta(^{\circ})$	26.67	27.50	28.00	28.44	29.65
$T_s = 250^{\circ}\text{C}$, 7.5W	$d(\text{\AA})$	3.34	3.24	3.18	3.14	3.01
	$\Delta d = d - d_0$	0.20	0.11	0.05	0.00	-0.13
	$\Delta d/d_0(\%)$	+6.5	+3.8	+1.5	0.0	-4.0
$T_s = 250^{\circ}\text{C}$ 10W	$2\theta(^{\circ})$	26.50	27.35	28.35	28.44	/
	$d(\text{\AA})$	3.36	3.26	3.15	3.14	
	$\Delta d = d - d_0$	0.23	0.12	0.01	0.00	
	$\Delta d/d_0(\%)$	+7.2	+3.4	+0.3	0.0	
$T_s = 250^{\circ}\text{C}$ 26W	$2\theta(^{\circ})$	/	/	/	28.44 $L \sim 30 \text{\AA}$	/

表 2 a-Si 样品(常压 CVD 法制备) X 射线衍射谱峰位

制备工艺条件	$2\theta(^{\circ})$	26.67	27.60	28.00	28.44	29.65
$T_s = 550^{\circ}\text{C}$	$d(\text{\AA})$	3.34	3.23	3.18	3.14	3.01
	$\Delta d = d - d_0$	0.20	0.09	0.05	0.00	-0.13
	$\Delta d/d_0(\%)$	+6.55	+3.8	+1.5	0.0	-4.0
$T_s = 600^{\circ}\text{C}$	$2\theta(^{\circ})$	/	27.60	28.10	28.44	29.30
	$d(\text{\AA})$		3.23	3.17	3.14	3.04
	$\Delta d = d - d_0$		0.09	0.04	0.00	-0.09
	$\Delta d/d_0(\%)$		+3.0	+1.2	0.0	-2.9
$T_s = 650^{\circ}\text{C}$	$2\theta(^{\circ})$	/	/	/	28.44	29.30
	$d(\text{\AA})$				3.14	3.04
	$\Delta d = d - d_0$				0.00	-0.09
	$\Delta d/d_0(\%)$				0.0	-2.9
$T_s = 700^{\circ}\text{C}$	$2\theta(^{\circ})$				28.44 $L \sim 30 \text{\AA}$	/

是,在相对于 $c\text{-Si}(111)$ 峰的位置附近,其 X 射线衍射谱呈现出具有强度不同的 5 个特征峰,主峰位于 $2\theta = 28.00^{\circ}$ 处。随着 T_s 升高 (CVD 样品)或射频功率增大(PECVD 样品),这 5 个特征衍射峰的强度逐渐下降,而主峰的位置移向 $2\theta = 28.44^{\circ}$ 处。当 $T_s =$

700°C (图 2) 或射频功率为 26W 时(图 1), 特征峰消失, 在 $2\theta = 28.44^\circ$ 处呈现出单一、较弱的(111)峰。由峰的半高宽度估算出相应的微晶粒 L 约为 $30 \text{ \AA}$ 。这是非晶硅薄膜中最小晶粒。

利用 Bragg 衍射公式 $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ (取 $n = 1$), 分别计算了对应于不同峰位的衍射晶面面间距 d 。若取硅(111)晶面面间距为 $d_0 = 3.14 \text{ \AA}$, 可计算出各不同峰位所对应的一组晶面, 其面间距 d , 及 d 与 d_0 值的相对偏差为 $(+7.2 \sim -4.0)\%$ (详见表 1 和表 2)。这一实验事实说明, 工艺条件的改变能使无序网络中的硅原子由无序向有序发生转变。当硅原子由完全无序到排列成一组线度不大的原子团或晶粒时, 其原子平面面间距并不是一开始就排列得很整齐, 而是有一弛豫过程, 使其晶面由不规则排列过渡为规则排列, 从而形成最小的微晶粒 (L 约为 $30 \text{ \AA}$)。

为了进一步验证上述实验现象, 还特地选用一块具有无序结构的 a-Si:H 样品, 在氮气保护下采用逐次升温退火的办法检验这一实验现象是否重复, 其结果如图 3 所示。图 3 的 X 射线衍射曲线完全证明了在后退火过程中随着退火温度的逐次升高, 衍射峰亦有类似的变化, 直到退火温度升到 1050°C 时 (40min) 衍射峰消失, 在 $2\theta = 28.44^\circ$ 处呈现出一弱的单峰。由其半高宽估算出所形成的微晶粒 (L 约为 $30 \text{ \AA}$), 同时在低角度处非晶谷完全消失。该退火实验清楚地证明了上述 X 射线衍射结果是真实的, X 射线衍射技术用来研究非晶硅薄膜晶化过程中的结构弛豫变化是有效的。

另外, 对用等离子体化学传输沉积 (PCTD) 法生长的 a-Si:F:H 膜具有完全类似的现象^[11,12]。

三、用高分辨率电子显微镜观察微结构

为了配合使用 X 射线衍射技术对 a-Si:H 薄膜微晶化过程的分析研究, 针对几种具有不同微结构的 a-Si:H 样品采用 HREM 对其微结构进行了显微观察, 如图 4 所示(见图版 I)。

图 4(a) 是在射频功率为 5W (0.11 W/cm^2) 下沉积的 a-Si:H 薄膜 HREM 图象, 它明确地显示出网络中硅原子的无序分布。由于氢原子的电子散射系数远小于硅原子在 HREM 照片中只能显示出硅原子的情况。图象中显示出在硅原子无序网络结构存在着线度为 $30 \sim 50 \text{ \AA}$ 的硅原子团。在团状组织内又显示出许多线链状, 弯曲链状以及环形链状的硅原子的无序排列。仔细地观察还能发现有一些硅原子排成约 $10 \text{ \AA}$ 的有序结构。图 4(b) 是射频功率为 40W (0.88 W/cm^2) 时的 a-Si:H 薄膜的显微照片, 从中可观察到涡旋状的无序结构及线度为 $30 \sim 50 \text{ \AA}$ 的有序条纹, 这些有序条纹的排列是无序的。另外, 图象中仍然存在如同图 4(a) 所示的 $30 \sim 50 \text{ \AA}$ 的硅原子团, 这些团状结构是由无规排列的硅原子构成许多链状组织。图 4(c) 是射频功率为 60W (1.32 W/cm^2) 时沉积的硅薄膜, 此膜已微晶化构成了 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜。由其平行线条间距为 $d \approx 3.1 \text{ \AA}$ 可知: 它们是硅晶格的 (111) 晶面。在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中具有 (111) 面的小晶粒其排列方向是无规的。显然, 每个晶粒中各个晶面之间的间距不是完全平行和相等的, 随着 T_c 升高或射频功率增大, 微结构中晶态结构(晶粒)的线度是随之增大。

四、讨 论

在用 CVD 法沉积的薄膜中存在着内应力和外应力。所谓内应力,即晶格网络由于缺陷存在而引入的;外应力则是由于薄膜中局部不均匀性以及薄膜与衬底材料之间晶格失配造成的^[13]。这些应力的存在对 X 射线衍射峰造成影响,见示意图 5。同时也直接影响着网络中硅原子的排列。

Vepřek 等人^[14]曾详细地测量了非晶硅薄膜由于不同晶粒大小所形成的压缩应力的变化。

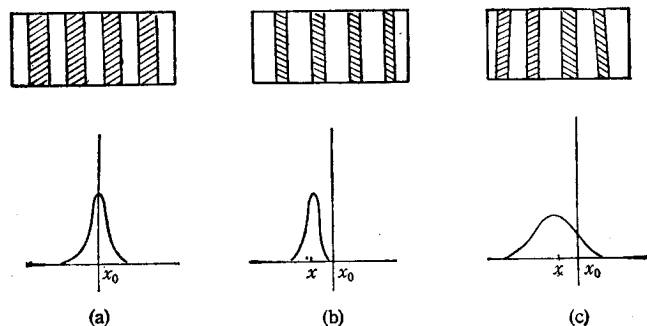


图 5 应力对 X 射线衍射谱影响的示意图

- (a) 无应力下正常晶面及其 X 射线衍射峰(阴影部份表示晶面);
 (b) 在均匀应力作用下, X 射线衍射峰的偏移(晶面被压缩或扩张);
 (c) 在非均匀应力作用下, X 射线衍射峰的偏移和宽化(晶面被压缩或扩张, 面间距扭曲)

由 HREM 图象及 X 射线衍射实验可知: 非晶硅薄膜由非晶相向微晶相转化硅原子网络中微结构变化的一些信息,可总结以下的一些特点:

1. 在硅薄膜无序网络中硅原子是处在具有短程序的无规排列状态。从 HREM 照片看;在其无序网络结构中仍能找出 $30-50 \text{ \AA}$ 大小的“硅原子团”,它是硅原子相对密集的微区,其中又有许多形状不同的链状组织,这些链排列的方向和间距又是无序的。这使我们认识到在 a-Si:H 薄膜的无序网络结构中是一种无序中的“有序”,而“有序”又处于无序排列状态,其中有大量的缺陷和内应力。在 X 射线衍射谱中,低角度 ($2\theta = 10^\circ-20^\circ$) 范围的非晶态谷仓正反映了这种特征。随着沉积膜工艺条件的改变,非晶谷仓强度下降,峰位置向高角度方向移动,这反映了硅原子从无序分布到构成“有序”的链状组织,再到构成硅原子团的细致变化(图 1 至图 3)过程。在微晶化转变的过程中,非晶谷仓的峰位置大约由 $2\theta = 15.2^\circ$ 移到 $2\theta = 20.2^\circ$, 然后消失。若仍按 Bragg 衍射公式计算,可粗略地估算出相应的链状组织间距 d 值分别为 5.82 和 $4.39 \text{ \AA}$ 。这与图 4 的 HREM 图象中所显现结果相近。

2. 无序网络中的硅原子团(呈涡旋状,见图 4(b)),在内应力作用下进一步晶化,趋向于排成具有 Si(111) 晶面特征的微晶粒,微晶粒中各晶面的排列由不规则趋于规则。若取硅完整(111)晶面面间距为 $d_0 = 3.14 \text{ \AA}$, 则其相对偏离 $\Delta d/d_0$ 在 $(+7.2-4.0)\%$ 以

内。Vepřek 等人^[8]曾估算出由于内应力作用引起 (111) 晶面晶格膨胀的相对偏离为 $\pm(1\sim 2)\%$ 。

3. 在 X 射线衍射实验中, 不论对 PECVD 法制备的样品(含氢), 还是常压 CVD 法制备的样品(不含氢), 或是后退火处理的 a-Si:H 样品(氢逐渐逸出), 以及用 PCTD 法制备的 a-Si:F:H 样品^[11,12], 其 X 射线谱的变化规律基本上是类似(图 1—3)。这是否说明在非晶硅薄膜微晶化过程中氢原子的作用不明显。

4. 微晶晶粒出现以后, 随着工艺条件继续变化, 晶粒逐渐长大, 晶面的线度开始拉长, 成核后的最小微晶粒的线度约为 30 Å 。这与我们早期的实验结果^[13]以及 Vepřek^[8] 的估计相符。

五、结 语

本实验提供了 a-Si 和 a-Si:H 薄膜微晶化过程中, 硅原子由无序向有序转变的信息, 再结合我们过去的工作以及 Vepřek 的有关结论, 使我们进一步地认识到这一转变的细致过程基本上是: 硅原子无序排列→构成链状排列→形成漩涡状硅原子团→构成晶面排列不规则的 (111) 晶粒→规则的 (111) 晶粒→晶粒长大。这一系列过程组成了这一转变, 该转变属于一级相变且伴随有一系列物性发生本质的变化, 如: 霍尔系数由反常转到正常^[16], 电导率急剧下降^[17], Si-H 键合性质的陡变^[18], 以及出现类似于 C—Si 中自由载流子的吸收^[19]等。

在论文撰写中, 曾与冯端教授、王志超副教授及李齐副教授进行过讨论, 在此一并致谢。

- [1] G. Lucovsky, *J. Vac. Sci. Tech.*, **A5**(1987), 2231.
- [2] K. Tanaka, A. Matsuda, *Mat. Sci. Reps.*, **2**(1987), 139.
- [3] J. Hanna *et al.*, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **118** (1988), 79.
- [4] C.C. Tsai *et al.*, ICALS 13 Abstract Booklet 22 am B02, (1989), Asheville U.S.A.
- [5] 刘湘娜、许明德, *Chin. Phys. Lett.*, **3** (1986), 73.
- [6] 何宇亮、沈学础等, 半导体学报, **5**(1985), 508.
- [7] 颜永红、何宇亮、吴汝麟, 电子学报, **12**(1984), 51.
- [8] S. Vepřek *et al.*, *Phil. Mag.*, **B45**(1982), 137.
- [9] S. Vepřek, *Proc. Mat. Res. Soc. Europe*, Strassbourg, (1984), p. 425.
- [10] 何宇亮、周衡南, 科学通报, **29**(1984), 1023.
- [11] 吴汝麟、何宇亮、程光照, 南京大学学报(自然科学版), **(2)**(1982), 270.
- [12] 程光照, 南京大学物理系硕士论文, (1982).
- [13] L. Chollet, *Thin Solid Films*, **123** (1985), 223.
- [14] S. Vepřek, F.A. Sarott, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 3344.
- [15] 何宇亮、刘湘娜, 电子学报, **10**(1982), 71.
- [16] W.E. Spear, G. Willeke, P.G. Lecomber, *Physica*, **117 & 118** (1983), 908.
- [17] M. Konuma *et al.*, *Phil. Mag.*, **B55** (5) (1987), 377.
- [18] 何宇亮、颜永红, 物理学报, **33**(1984), 1472.
- [19] Hsiang-na Liu, D. Pfost, J. Tauc, *Solid State Commun.*, **50**(1984), 987.

STUDIES AND ANALYSIS FOR MICROSTRUCTURES OF MICRO-CRYSTALLIZATION PROCESS OF AMORPHOUS SILICON FILMS

HE YU-LIANG ZHOU HENG-NAN LIU XIANG-NA

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing, 210008

CHENG GUANG-XU YU SHI-DONG

Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing, 210008

(Received 29 November 1989)

ABSTRACT

We have studied the fine procedure and characters of the microstructures for the a-Si:H and a-Si films, which have been changed from amorphous phase to microcrystalline phase, by means of Rigaku 3015 type X-ray diffraction spectroscopy and high resolution electronic microscopy (HREM). This research provides some intuitive information for the transformation process, in which amorphous silicon films change over from amorphous phase to micro-crystalline phase, and further deepens the understanding for the microstructures of amorphous silicon films.

PACC: 7280H; 6110; 6114H