

Triode PECVD 氢稀释制备的 nc-Si : H 薄膜的新结果

秦 华 陈坤基 黄信凡 李 伟

(南京大学物理系 南京 210008)

Kazuyuki Ikuta^{1,2} Akihisa Matsuda² Kazunoubu Tanaka¹

(1 National Institute for Advanced Interdisciplinary Research)

(2 Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono Tsukuba-Shi, Ibaraki 305, Japan)

摘要 采用三极管型等离子体增强化学汽相淀积(Triode PECVD)系统,适当选取硅烷(SiH_4)和氢气(H_2)流量比制备纳米硅(nc-Si : H)薄膜.保持栅极偏压为 -100V ,改变 SiH_4 、 H_2 流量比可以得到薄膜从非晶硅(a-Si : H)到 nc-Si : H 的结构转变,其氢气流量比例 $[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{SiH}_4])$ 的阈值为 93.3%.随着流量比进一步增大,晶化比例从 12%增大至 50%,但晶粒尺寸基本保持不变,nc-Si 晶粒的平均尺寸约 2.5nm,这是不同于常规二极管 PECVD、氢稀释制备的 nc-Si : H 薄膜的新结果,并从实验上验证了电导率和电子迁移率的渗流现象.

PACC: 8115H, 6170N, 7280N

1 引言

nc-Si 由于量子尺寸效应而具有多种奇异的特性,如室温下的可见光致发光^[1]和电致发光^[2],共振隧穿^[3]和光学带隙的蓝移^[4]等.目前人们已发展了多种用于制备 nc-Si 材料的方法,如射频磁控溅射法^[5]、微波等离子体法^[1]、电化学阳极氧化法^[6]和等离子体化学汽相淀积(PECVD)方法^[7,8]等,对制备 nc-Si : H 的反应动力学及晶化模型也进行了大量的工作^[7].在常规二极管 PECVD 基础上引进一相对衬底电位为负的栅极而构成三极管型 PECVD 系统(Triode PECVD),由于负栅偏压有效地降低了反应气氛中正离子对衬底的轰击,从而提高了制备薄膜的质量. A. Matsuda 详细研究了 Triode PECVD 系统中 $[\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ 流量比、衬底温度和射频功率密度对 nc-Si : H 薄膜制备的作用,也讨论了在固定淀积条件下,栅极偏压对薄膜中晶粒尺寸的影响^[8].

本文着重研究在 Triode PECVD 系统中,在选定栅极偏压条件下,氢稀释对 nc-Si : H 薄膜结构及电学特性的影响,通过 X 光衍射(XRD)、Raman 散射谱和红外吸收光谱(IR)等分析手段,揭示了不同于常规二极管 PECVD 系统氢稀释制备 nc-Si : H 薄膜的新结果.报

秦 华 男,1972 年生,硕士研究生,课题方向:Si 低维结构的输运性质
1996 年 1 月 5 日收到初稿,1996 年 7 月 5 日收到修改稿

道了传输波(TW)法测量的 nc-Si:H 薄膜的电导率和电子迁移率,以及从实验上证实了 nc-Si:H 薄膜电子输运过程的渗流现象.

2 样品制备和实验方法

本文所用的样品是由 Triode PECVD 系统生长的. 反应室本底真空度为 1.3×10^{-5} Pa, 反应气体为 SiH_4 和 H_2 , 其中 SiH_4 流量固定为 1sccm, H_2 流量分别为 0, 4, 9, 14, 19, 24, 29, 34 和 39sccm. 衬底温度设置为 300°C . 栅极偏压相对于衬底固定为 -100V , 射频功率为 10W. 生长速率在 $6 \times 10^{-3}\text{nm/s}$ 和 $4 \times 10^{-2}\text{nm/s}$ 之间, 随 H_2 流量比的增加而降低. 薄膜厚度约 $0.8\mu\text{m}$.

利用 XRD 和 Raman 散射进行微结构分析, 测定薄膜中晶粒尺寸及晶化比例, 通过 IR 谱研究 H 在 nc-Si 中的微观组态. 最后利用传输波(TW)方法测量薄膜的电导率和电子迁移率^[9]. TW 法的基本原理如下, 利用 LiNbO_3 表面的叉指换能器产生沿某个方向传播的声表面波, 由于压电效应, 在 LiNbO_3 晶体表面的空间里产生与声表面波有相同波速相同传播方向的行波电场, 该电场耦合至 LiNbO_3 晶体表面附近的半导体薄膜中使载流子沿声表面波传播方向作定向移动从而产生直流的声电电流或声电电压, 测得该声电信号, 通过计算可得到薄膜的电导率和电子迁移率.

3 实验结果和讨论

图 1 是 5 块 nc-Si:H 薄膜样品的 XRD 谱. 很明显, 当反应气体中氢气流量比例 $[\text{H}_2]/([\text{H}_2]+[\text{SiH}_4])$ 大于 95% 时薄膜中即出现 (220) 和 (111) 两种取向的晶粒. 氢气比例小于 96.7% 时以 (220) 取向的晶粒为主, 当氢气流量比进一步增大时 (220) 取向的晶粒成分相对减少, 而 (111) 取向的晶粒成分增多. 这说明氢气流量增大时薄膜中晶粒的择优取向发生了变化. 常规二极管 PECVD 中通过提高衬底温度也可得到 nc-Si:H, 但随着衬底温度的提高晶化比例增加^[7,10], 晶粒的择优取向 (220) 并不发生改变^[10]. 因此 Triode PECVD 中氢稀释生长 nc-Si:H 的晶化机理不同于常规二极管 PECVD 法中由提高衬底温度获得 nc-Si:H 的结晶机制.

由图 2 所示的 nc-Si:H 薄膜的 Raman 散射谱可知, 其晶化峰位均约为 506cm^{-1} , 而非晶峰通常在 480cm^{-1} , 利用经验公式^[11]

$$\langle r \rangle = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2}$$

其中 $B=224 \times 10^{-2}\text{cm}^{-1} \cdot \text{nm}^2$; $\Delta\omega$ 为晶化峰相对于单晶硅峰位 (520cm^{-1}) 的 Raman 位移, 可以求得 nc-Si 晶粒的平均尺寸为 2.5nm. 根据文献[12]的方法把 Raman 谱中的非晶峰和晶化峰分解开, 分别求得峰下面积 I_a 和 I_c , 由下式

$$f_c = I_c / (I_c + 0.88I_a)$$

可得到薄膜中 nc-Si 晶粒所占的体积比例. 当氢气流量比由 93.3% 增加到 97.5% 时, 晶化比例由 12% 增加至 50%, 如图 3 所示. 因此在 Triode PECVD 中 H_2 流量比的改变对 nc-Si:H 晶粒的尺寸影响很小, 但却决定着晶化比例的大小. 这是由 Triode PECVD 氢稀释制备的 nc-Si:H 薄膜在结构上的又一新结果, 常规二极管 PECVD 中当固定其它生长条件, 逐渐

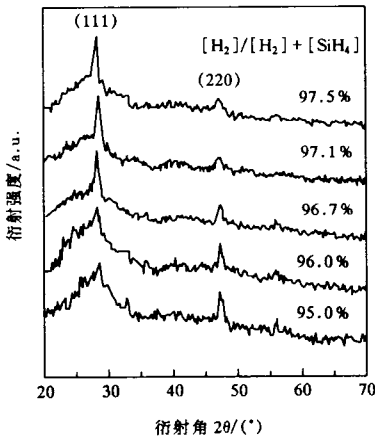


图 1 nc-Si : H 薄膜的 XRD 谱与氢气流量比例的关系

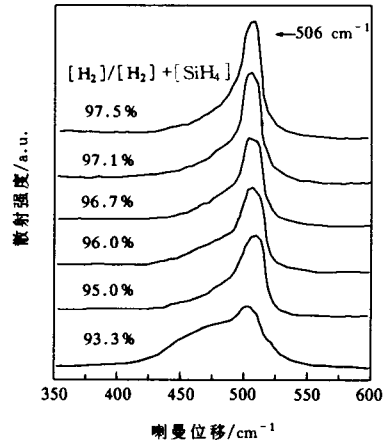


图 2 nc-Si : H 薄膜的 Raman 散射谱与氢气流量比例的关系

增大 H₂ 流量比时,可以得到微晶硅、多晶硅甚至外延硅^[13].但是在 Triode PECVD 系统中栅极偏压能有效地控制正离子到达衬底表面的数目. A. Matsuda 报道了氢离子对衬底表面的撞击将阻碍微晶硅的成核^[8],并且撞击离子的动能将有可能抑制微晶硅的生长.在本实验中,我们固定栅极偏压为 -100V,即控制了撞击到衬底表面的氢离子数目.因此淀积的 nc-Si : H 薄膜中的晶粒尺寸相对保持不变,而随 H₂ 稀释比的增加薄膜中晶化比提高的结果与常规的二极管型 PECVD 系统相同.

通过红外吸收光谱(IR),测得 SiH 拉伸振动模随着 H₂ 流量的增大由 2007cm⁻¹移至 2070cm⁻¹,因此随着 H₂ 流量比的增大薄膜中氢原子的微观组态发生了改变.在氢气比例小于 93.3%时振动模式约为 2007cm⁻¹,H 多以 Si-H 的形式存在,当氢气比例大于 93.3%时振动模式明显偏离 2007cm⁻¹至 2030cm⁻¹,并且薄膜中的氢含量也相应地从 7.4%减小至 4.2%,如图 4.

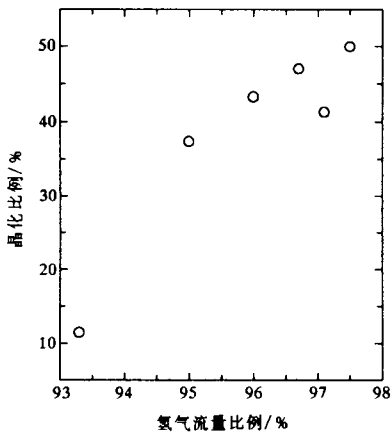


图 3 nc-Si : H 薄膜的晶化比例随氢气流量比例的变化关系

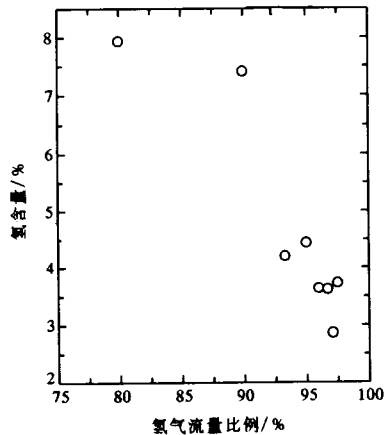


图 4 薄膜样品中的氢含量随氢气流量比例的变化关系

图 5 表示了薄膜的电导率和电子迁移率与 H_2 流量比的关系. H_2 流量比从 0 增大到 97.5% 时薄膜的暗电导率 $10^{-11} S/cm$ 增大至 $1.3 \times 10^{-2} S/cm$, 其中 93.3% 是电导率从 $10^{-11} S/cm$ 向 $10^{-5} S/cm$ 跃变的阈值. H_2 流量比小于 93.3% 时薄膜为 a-Si:H, 其电子迁移率约 $0.01 cm^2/(V \cdot s)$, 当 H_2 流量比从 93.3% 增大至 97.5% 时电子迁移率从 $0.7 cm^2/(V \cdot s)$ 增大至 $23 cm^2/(V \cdot s)$. 在 H_2 流量比大于 93.3% 时薄膜的光电感度 $(\sigma_{photo} - \sigma_{dark})/\sigma_{dark}$ 约 1.9, 而 H_2 流量比小于 93.3% 时, 光电感度约为 3.7×10^5 .

晶粒尺寸和晶化比例决定着样品的电导率, 在晶粒尺寸一定时晶化比例成为控制电导率的主要因素, 通过提高晶化比例可以使电导率增大 2 至 3 个数量级. 图 6 是薄膜电导率和电子迁移率与 nc-Si:H 晶粒的体积比例的关系. 在 f_c 小于 12% 时薄膜的电导率和电子迁移率均很小, 晶化比例 12% 大致是薄膜中电子的输运特性由 a-Si:H 向 nc-Si:H 转变的阈值, 这与利用三维点渗流模型得到的理论值 16% 较接近^[14]. 从图中还可看出, f_c 在 12% 和 37% 之间时电导率和电子迁移率基本不变, 而 f_c 大于 37% 时两者又迅速增大, 因此 37% 可以被看成是另一个渗流阈值. 我们认为当 f_c 大于 37% 时在薄膜厚度方向早已出现渗流, 因此可以看成是准二维问题, 而二维点渗流的理论阈值是 45%, 由于这里的薄膜并非真正的二维体系, 因此阈值偏小. 图 6 的结果首次从实验上验证了 nc-Si:H 薄膜中电子输运过程的渗流现象.

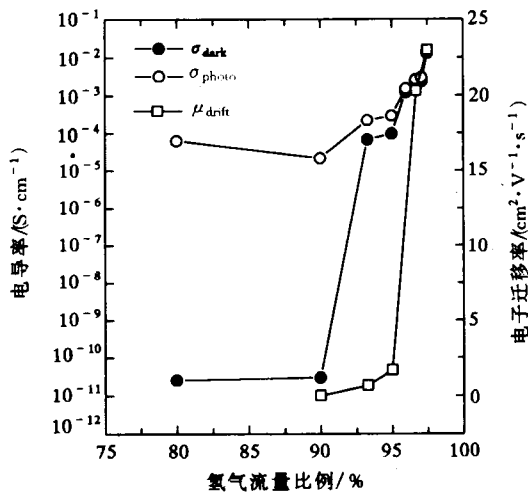


图 5 薄膜电导率和电子迁移率与氢气流量比例的关系

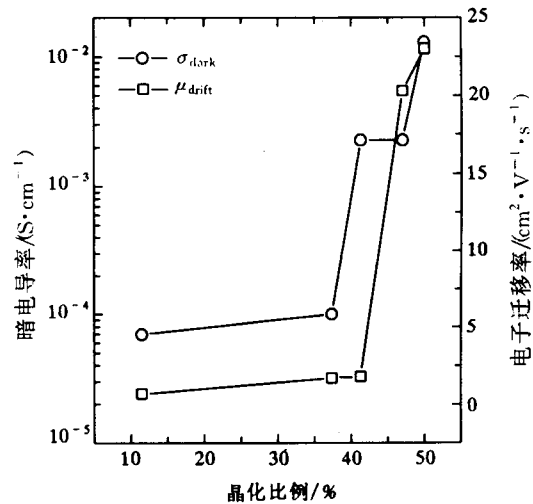


图 6 nc-Si:H 薄膜的电导率和电子迁移率与晶化比例的关系

4 结论

在 Triode PECVD 系统中, 由 H_2 稀释的 SiH_4 等离子体获得了 nc-Si:H 薄膜. 在一定的淀积条件下, 固定栅极偏压为 $-100V$, 当 H_2 稀释比 $([H_2]/([H_2]+[SiH_4]))$ 大于 93.3% 时, 观察到薄膜由非晶结构到纳米晶体结构的转变. 当进一步增加 H_2 稀释比, nc-Si:H 薄膜中晶粒的择优取向发生由 (220) 到 (111) 的转变, 晶化的体积比由 12% 增加到 50%, 但晶粒尺寸保持基本不变, 这是不同于由常规 PECVD 法制备 nc-Si:H 的新结果. 利用我们自己建立的传输波法, 首次从实验上证实了在具有两相结构的 nc-Si:H 薄膜中电子输运过程

的渗流现象,从而有助于我们进一步理解 nc-Si : H 薄膜特有的光电性质.

参 考 文 献

- [1] H. Takagi, H. Ogawa, Y. Yamazaki *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1990, **56**: 2379.
- [2] K. J. Chen, X. F. Huang, J. Xu *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1992, **61**: 2069.
- [3] Q. Y. Ye, R. Tsu and E. H. Nicollin, Phys. Rev. B, 1991, **44**: 1806.
- [4] S. Furukawa and T. Miyasato, Phys. Rev. B, 1988, **38**: 5726.
- [5] Yukio Osaka, Keiji Tsunetomo, Fumitaka Toyomura *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 1992, **31**: L365.
- [6] L. T. Canbam, Appl. Phys. Lett., 1990, **59**: 146.
- [7] C. C. Tsai, G. B. Aderson and R. Thompson, J. Non-Cryst. Solids, 1991, **137&138**: 673~676.
- [8] A. Matsuda, J. Non-Cryst. Solids, 1983, **59/60**: 767.
- [9] H. Fritzsche and K. J. Chen, Phys. Rev. B, 1985, **28**:4900.
- [10] Kiyokazn Nakagawa, Yoshifumi Katayama, Toshikazu Shimada *et al.*, J. Non-Cryst. Solids, 1983, **59/60**:799.
- [11] G. X. Chen, H. Xia, K. J. Chen *et al.*, Phys. Status Solidi A, 1990, **118**: K51.
- [12] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao *et al.*, Appl. Phys. Lett., 1982, **40**(6): 534.
- [13] C. C. Tsai, "Amorphous Silicon and Related Materials", World Scientific Publishing Company, edited by Hellmut Fritzsche, 1988, 123~147.
- [14] R. Zallen, "Fluctuation Phenomena", North-Holland, Amsterdam, edited by E. W. Montroll and J. L. Lebowitz, 1979, 177.

New Results of nc-Si : H Films Prepared by Hydrogen Diluted Silane in Triode PECVD System

Qin Hua, Chen Kunji, Huang Xinfan and Li Wei

(Physics Department of Nanjing University, Nanjing 210008)

Kazuyuki Ikuta^{1,2}, Akihisa Matsuda² and Kazunobu Tanaka¹

(1 National Institute for Advanced Interdisciplinary Research)

(2 Electrotechnical Laboratory, 1-1-4 Umezono Tsukuba-Shi, Ibaraki 305, Japan)

Received 5 January 1996, revised manuscript received 5 July 1996

Abstract Nanocrystalline silicon (nc-Si : H) films have been prepared in triode PECVD system with a hydrogen-diluted silane plasma. The transition from a-Si:H to nc-Si : H was also obtained by varying the ratio of H₂ to SiH₄ while the bias of the grid electrode was fixed at -100V in respect to the substrate. The threshold value of $[H_2]/([H_2]+[SiH_4])$ is about 93.3%. The average grain size of nc-Si : H is about 2.5nm. During the increase of $[H_2]/([H_2]+[SiH_4])$ the volume fraction of crystallinity in nc-Si : H ranged from 12% to 50% while the average grain size was kept constant. This is quite different from structures of samples prepared by the conventional diode PECVD with H₂ dilution. The travelling wave technique was applied to study the transport properties of nc-Si : H films, and experimental results confirmed the percolation phenomena of the transport in nc-Si : H films.

PACC: 8115H, 6170N, 7280N