

# 掺磷氢化硅低温微晶化的研究\*

耿新华 孟志国 陆靖谷 孙钟林 徐温元

(南开大学电子科学系,天津,300071)

1990年9月24日收到,同年12月31日修改定稿

我们用辉光放电法在较低的衬底温度下( $90^{\circ}\text{C}$ )获得了掺磷微晶化硅( $n+\mu\text{C-Si}$ )。并对微晶化与工艺条件之间的关系进行了详细的研究,在 $150^{\circ}\text{C}$ 衬底温度,2%掺杂时获得了电导率近 $30(\Omega\text{cm})^{-1}$ ,电导激活能近似为零的微晶化材料。对微晶化材料的结构进行了小角度X光衍射,拉曼散射谱的分析,并用扫描电镜观察了形貌。这种材料的晶粒较小而且结构均匀。又由于生长温度低, $\text{rf}$ 功率小,有利于与其它器件工艺匹配。文章对实验结果进行了讨论。

## 一、前 言

近年来人们对微晶硅薄膜材料的制备和特性给予很大关注。这不仅由于对成膜机理方面的兴趣,同时由于这类材料在非晶硅太阳电池、薄膜场效应管、非晶硅敏感元件等器件中有着广泛的应用背景。通常用辉光放电法制备的掺磷非晶硅材料,其电导率很难高于 $10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ,电导激活能一般为0.2—0.3eV。为了提高材料的电导率,就要设法改善材料的掺杂效率。为此对微晶硅材料开展了广泛的研究。据文献报道<sup>[1-7]</sup>实现非晶硅微晶化的途径一般采用高射频功率,或高衬底温度的方法。我们通过加大H<sub>2</sub>稀释率在低至 $90^{\circ}\text{C}$ 的温度下实现了氢化硅的微晶化。对微晶硅的沉积条件进行了详细研究,在衬底温度 $150^{\circ}\text{C}$ ,2%掺杂时把电导率提高到 $30(\Omega\text{cm})^{-1}$ ,电导激活能接近E<sub>c</sub>。本文叙述了硅烷H<sub>2</sub>稀释率,衬底温度、辉光功率及薄膜厚度对材料微晶化的影响,同时对微晶硅薄膜结构进行了X光小角度衍射、扫描电镜和拉曼散射谱的分析,并对实验结果进行了讨论。

## 二、样 品 制 备

所有实验样品都是在以电容耦合式分室连续沉积系统中用辉光放电法制备的。射频频率为13.6MHz,预真空为 $2.6 \times 10^{-5}\text{Pa}$ ,反应气体流量、衬底温度、辉光功率分别由D07-2D/EM型质量流量计,SW-II型数字温度控制仪和GP02-A高频感应加热电源控制,反应气体压强控制在约 $0.3-3 \times 10^3\text{Pa}$ 之间。电学参量测量和拉曼散射谱分析所用样品采用7059玻璃衬底,小角度X光衍射测量用单晶硅〈100〉衬底。电导率和电导激活能测量采用共面Al电极。

\* 国家自然科学基金资助项目。

### 三、实验及结果

我们对掺磷氢化硅的微晶化与生长工艺条件的关系进行了详细实验，在固定其它工艺条件下，分别改变硅烷的  $H_2$  稀释率 ( $SiH_4/SiH_4 + H_2 = 10\% \sim 0.5\%$ )，衬底温度  $T_s = 80 \sim 260^\circ C$ ，辉光功率  $W = 0.045 W/cm^2 \sim 0.18 W/cm^2$ ，样品厚度  $d = 0.2 \sim 1.5 \mu m$ 。对  $H_2$  稀释率， $T_s$ ， $W$  和  $d$  对微晶化的影响进行了分析。

#### 1. $H_2$ 稀释率对 $n^+ \mu C-Si$ 的影响

我们将掺杂流量比  $PH_3/SiH_4$ ，辉光功率  $W$ ，及衬底温度  $T_s$  固定在同一条件下，( $PH_3/SiH_4 = 1\%$ ,  $W = 0.06 W/cm^2$ ,  $T_s = 200^\circ C$ ) 改变  $H_2$  稀释率，制备一系列厚度约  $0.35 \mu m$  的样品，测量其室温暗电导率  $\sigma$  和电导激活能  $E_a$ 。电导率的测量是在特制的暗盒中通过测量取样电阻分压经计算读取的。电导激活能是用计算机控制的自动测试系统测量，通过  $\sigma - 1/T$  的关系曲线获得的。光带隙宽度是通过光多道分析仪 (OMA-II) 自动测试，由  $(\alpha h\omega)^{1/2} \sim h\omega$  关系获得的。测量结果如图 1 所示。

图 1 表明，随  $H_2$  稀释率增加，材料电导率  $\sigma$  逐渐增加，电导激活能  $E_a$  逐渐减小。到达某一  $H_2$  稀释率范围， $\sigma$  急剧增加， $E_a$  急剧下降，然后随  $H_2$  稀释率增加  $\sigma$  和  $E_a$  均缓慢变化。因为掺杂比固定，故  $\sigma$  和  $E_a$  的变化就可视为材料结构变化的一个特征。这种电导率的急剧增加反映了材料从非晶态转变为微晶化后导电的变化过程。继续增加  $H_2$  稀释率只是晶化程度不同，因此电导率的增加也就不明显。

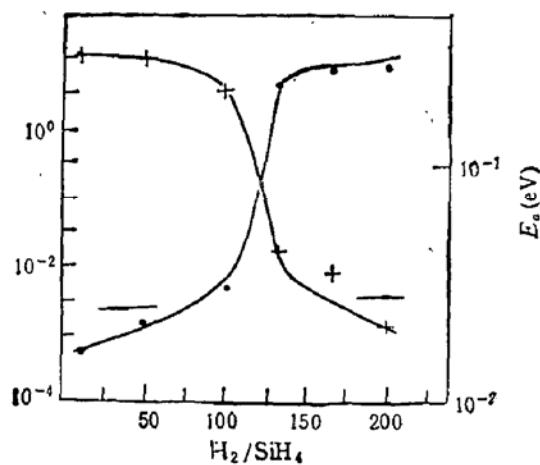


图 1 电导率和电导率激活能和  $H_2$  稀释率的关系

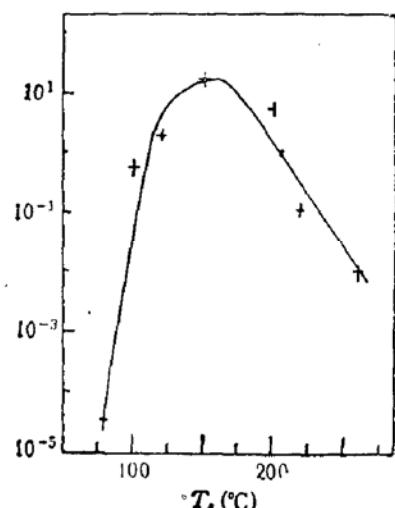


图 2 掺磷氢化硅的电导率和衬底温度的关系

#### 2. $T_s$ 对 $n^+ \mu C-Si$ 的影响

我们固定辉光功率  $W = 0.125 W/cm^2$ ，掺杂比  $PH_3/SiH_4 = 1\%$ ， $H_2$  稀释率  $SiH_4/(SiH_4 + H_2) = 0.6\%$ ，样品厚度约  $0.2 \mu m$ ，改变衬底温度  $T_s = 80 \sim 260^\circ C$ ，测量其电导率，结果如图 2 所示。

图 2 表明，在  $T_s = 80^\circ C$  时，材料电导率很小，与同样掺杂比的非晶硅材料接近。而当  $T_s = 90^\circ C$  时，电导率突然增加了近三个量级，这表明此时材料已有微晶化了。在  $150^\circ C$  左右获得电导率最大值，表明在此衬底温度下微晶化率最高。此后，随  $T_s$  上升，电

导率反而下降,到260℃时,电导率已下降到 $2 \times 10^{-2} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 。

为了更加全面地研究掺磷氢化硅的微晶化受衬底温度影响的规律,我们又制备了一系列较厚的样品(约1.5μm),测量了其电导率,电导激活能和光带隙,并对其微结构进行了小角度X光衍射、扫描电镜(SEM)及喇曼散射谱分析,结果分别如图3—图6所示(图6见图版1)。

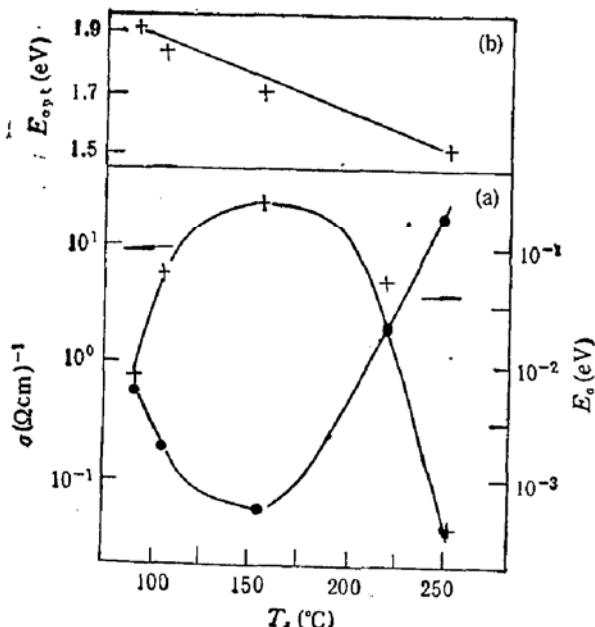


图3 (a) 电导率及其激活能和衬底温度的关系  
(b) 光带隙宽度和衬底温度的关系

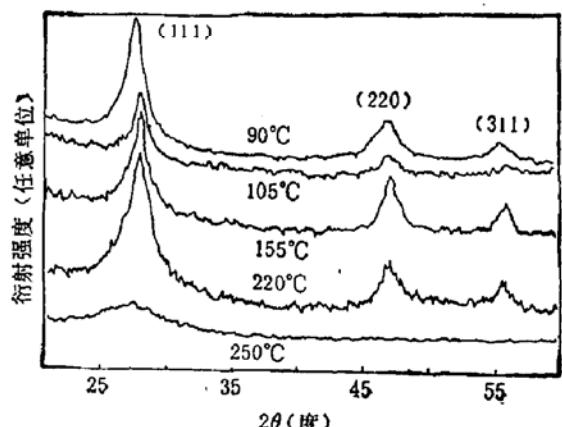


图4 不同衬底温度下制备的n<sup>+</sup>μC-Si薄膜的小角度X光衍射谱

图3(a)中 $\sigma-T_s$ 的关系同图2类似,从图3(b)看出 $E_{\alpha,p}$ 随 $T_s$ 上升而下降。小角度X光衍射谱(图4)表明,在 $T_s=90-220^{\circ}\text{C}$ 制备的各样品均在 $2\theta=28^{\circ}, 47^{\circ}, 55^{\circ}$ 左右出现明显的衍射峰,说明这些材料已明显微晶化。而 $T_s=250^{\circ}\text{C}$ 的样品只在 $2\theta=28^{\circ}$ 出现一个衍射峰。用谢乐(Scherrer)公式计算的晶粒尺寸如表1所示。

表1 不同衬底温度的样品的晶粒尺寸和晶化率

衬底温度(°C)	90	105	155	200	220	250
晶粒大小(Å)	70	80	72	—	50	19
晶化率(%)	50.2	52.8	63.7	13.5	7.6	—

从表中数据看出晶粒尺寸均在几十埃范围。图5表示相应衬底温度的喇曼散射谱。由晶体的喇曼散射强度与非晶的喇曼散射强度比<sup>[8]</sup>计算的晶化率(即晶体体积百分率)也示于表1中。图6是a-Si:H和衬底温度分别为90℃, 155℃, 250℃时n<sup>+</sup>μC-Si的扫描电镜形貌照相。从图中看出 $T_s=155^{\circ}\text{C}$ 的样品结构形貌均匀。

另外,我们在相同工艺条件下,还做了不同厚度的n<sup>+</sup>μC-Si膜,观察到,随着样品厚度的增加电导率随之增加。这种现象可以理解为衬底效应。

### 3. 辉光功率对 $n^+\mu C-Si$ 的影响

在用辉光放电法制备  $n^+\mu C-Si$  膜时, 辉光功率也是一个重要因素。固定  $T_s=150^\circ C$ , 掺杂比  $PH_3/SiH_4=1\%$ ,  $H_2$  稀释率  $SiH_4/SiH_4+H_2=0.6/100$ , 改变辉光功率  $W=0.04 \sim 0.18 W/cm^2$ , 测量其电导率变化, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 较高的功率有利于微晶化的形成。

总之, 从上述掺磷氢化硅微晶化的研究表明, 在适当的衬底温度和薄膜厚度情况下, 高  $H_2$  稀释率, 高辉光功率可获得高晶化率材料。

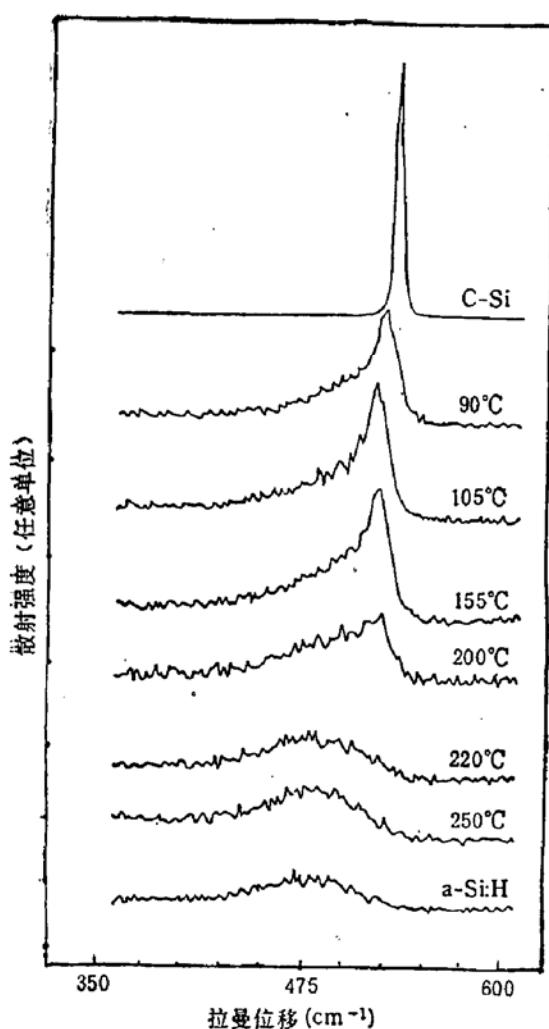


图 5 不同衬底温度的  $n^+\mu C-Si$  样品的喇曼散射谱

图 1 中, 高  $H_2$  稀释率有利于微晶化的形成, 实质上是氢离子的增加, 宏观上等效于降低了从非晶相到微晶相转变所要经过的势垒高度。在低  $H_2$  稀释率下, 氢离子不够多时, 形成非晶膜。此时气相中  $SiH_x$  离子在生长表面依次与以固相化的 Si 原子形成键结构。由于衬底温度并不太高(对于晶体生长),  $SiH_x$  在没有找到最小势能点时就已经固相化了。由于空间上不是势能最低点, 必然生长一些弱键, 悬挂键和悬浮键。当通入大量  $H_2$  时, 整个生长表面几乎被氢离子和氢原子所覆盖, 它们的多次撞击使  $SiH_x$  离子在生长表面较为自由地弛豫, 在与固相中的 Si 形成键结构之前, 可以在较大的范围内弛豫, 使其较易找到易于结晶的势能低的位置, 使所形成的材料形成微晶粒。当然在整个过程中, 并不是所有的  $SiH_x$  离子都能找到可以结晶的空间位置。有些没有找到低势能点的  $SiH_x$  也形成了固体, 此时形成的固相中存在大量的不稳定结构键(悬挂键、弱键等)。这些不稳定键在大剂量的氢离子包围下, 被氢离子所饱和, 这样就形成了含氢量较高的组织相。由于衬底温度较低 ( $< 200^\circ C$ ) 组织相中主要是  $SiH_2$  和  $SiH_3^{(9)}$  这就是这种微晶化材料光带隙较宽的原因。

从图 4 和图 5 看出, 这种材料的微晶化温度较低 ( $< 200^\circ C$ ), 最高晶化率(晶体体积

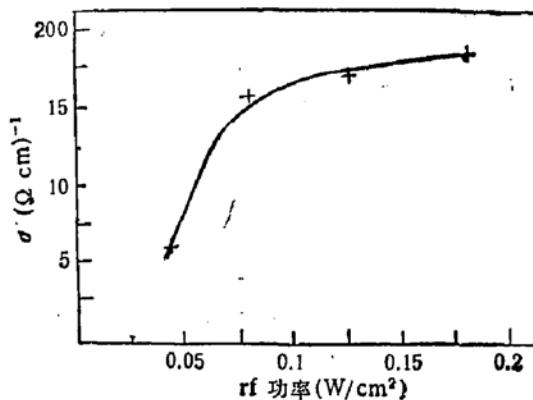


图 7  $n^+\mu C-Si$  的电导率和 rf 功率的关系

## 四、讨 论

百分率)衬底温度为 150℃ 左右。当  $T_s \geq 220^\circ\text{C}$  后, 晶化率已经很低。从材料生长机制看,  $T_s$  增加会产生两种不同的效应。首先, 随  $T_s$  上升, 生长表面的各种离子、原子团的迁移率增大, 使沉积基能够在更大范围内选择最佳成键位置, 有利于晶粒的形成。其次,  $T_s$  上升后, 如果材料的沉积速率较大, 就会使得沉积基没有足够的时间去选择最佳成键状态而匆匆发生反应沉积在衬底上, 这对形成晶粒是不利的。这两种因素共同作用的结果, 就使材料微晶化程度在 90—250℃ 之间有一个起伏的变化。随着衬底温度上升, 光带隙宽度下降是因为随  $T_s$  上升所制备的膜中氢的含量相对减少, 即 Si-H 键减少。

从图 6 看出, 显微颗粒似乎是由更小的晶粒组成的小晶体团, 在小晶体团之间为组织(tissue)相。

从以上结果还看出, 这种  $n^+ \mu\text{C-Si}$  材料的电导激活能很小, 费米能级接近导带, 但其电导率并不太大 ( $< 30(\Omega\text{cm})^{-1}$ )。电导激活能很小时说明材料热平衡电子浓度很大。而电导率值不太大则说明材料的电子迁移率并不大。扫出实验<sup>[10]</sup> (Sweep out) 数据证实了这一推断。用扫出实验测得  $T_s = 150^\circ\text{C}$ ,  $\text{SiH}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_2 = 0.6\%$ ,  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 0.16\%$  的  $n^+ \mu\text{C-Si}$  的热平衡电子浓度  $n_0 = 1.35 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ , 由  $\sigma = n_0 e \mu_e$  算出电子迁移率  $\mu_e \sim 0.2\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 。此材料迁移率小的原因除掺杂使缺陷态增加外, 则是由于其晶粒小, 晶化率高, 从而晶粒间界太多造成的。因为大量的晶粒间界对电子的散射将使迁移率下降。

## 五、结 论

综上所述, 这种掺磷微晶化硅有如下特点:

- ① 实现微晶化的衬底温度较低 ( $90^\circ\text{C}$ ), rf 功率较小 ( $\leq 0.15\text{W/cm}^2$ ), 结构均匀。
- ② 在一定工艺条件下, 随  $\text{H}_2$  稀释率增加, 电导率增加, 在某一  $\text{H}_2$  稀释率范围 (100—140)  $\sigma$  和  $E_a$  与  $\text{H}_2$  稀释率关系敏感。在  $\text{H}_2/\text{SiH}_4 = 200$  时未见饱和。
- ③ 在其它沉积条件一定时, 随  $T_s$  上升, 微晶化率先是增加, 衬底温度在  $150^\circ\text{C}$  左右晶化率最高; 然后随  $T_s$  上升微晶化率下降, 从图 4 和图 5 看出当  $T_s = 250^\circ\text{C}$ , 微晶化特征已不明显。
- ④ rf 功率增加有利于微晶化。

鉴于以上特点, 这种低温  $n^+ \mu\text{C-Si}$  材料有利于与其它器件工艺匹配, 这将在太阳能电池、TFT 等薄膜器件中有广泛应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] F. Morin and M. Morel, *Appl. Phys. Lett.*, 35, 686(1979).
- [2] S. Usui and M. Kikuchi, *J. Non-Cryst. Solids*, 34, 1(1979).
- [3] T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose, and Y. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*, 37(12), 1084(1980).
- [4] Y. Mishima, T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, *Japanese J. Appl. Phys.*, 20(2), L121 (1981).
- [5] Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ueno and M. Ohsawa, *J. de Phys.*, 42(1981), Suppl., C4265.
- [6] J. Shiraiji, S. Nagata and M. Kuwagaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 25, (3), 336(1986).
- [7] K. Nakatani, M. Yano, K. Suzuki and H. Okaniwa, *J. Non-Cryst. Solids*, 59 & 60, 827(1983).

- [8] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, S. S. Chao, S. C. Lee and K. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 534(1982).  
[9] H. Sasaki, K. Kawabata, T. Itagaki, K. Okuniwa, K. Sato, M. Aiga and M. Otsubo, Technical Digest of the International PVSEC-3, Tokyo, Japan, 1987.  
[10] 刘建勇等,即将发表。

## Study on Low Temperature n-Type Hydrogenated Microcrystalline Silicon

Geng Xinhua, Meng Zhiguo, Lu Jinggu, Sun Zhonglin and Xu Wenyuan

(Dept. of Electronic Science, Nankai University, Tianjin, 300071)

### Abstract

Crystallization of phosphorous-doped hydrogenated silicon was initiated at a substrate temperature below 90°C and low RF power. The relationship between microcrystallization and the deposition condition has been studied in detail. The  $\mu$ c-Si:H material with conductivity of  $30(\Omega\text{cm})^{-1}$  and conductivity activation energy 2meV was obtained at substrate temperature of 150°C. Through the analysis of small angle X-ray diffraction, Raman scattering and SEM, we found the microcrystalline size is small and the morphologies are uniform. With the above feature, this kind of p-doped  $\mu$ c-Si:H material has great advantage in matching with other technology of devices. Finally, the experiment results are discussed.