

掺杂 nc-Si : H 膜的电导特性

彭英才^{1,2} 刘 明³ 何宇亮⁴ 李月霞⁵

(1 河北大学电子信息工程学院 保定 071002)
(2 中国科学院半导体研究所半导体材料科学实验室 北京 100083)
(3 中国科学院微电子中心 北京 100029)
(4 北京航空航天大学材料物理与化学研究中心 北京 100083)
(5 中国科学院半导体研究所 半导体超晶格国家重点实验室 北京 100083)

摘要 采用常规 PECVD 工艺, 以高纯 H₂ 稀释的 SiH₄ 作为反应气体源, 以 PH₃ 作为 P 原子的掺杂剂, 在 P 型(100)单晶硅(c-Si)衬底上, 成功地生长了掺 P 的纳米硅膜(nc-Si(P) : H)膜。通过对膜层结构的 Raman 谱分析和高分辨率电子显微镜(HREM)观测指出: 与本征 nc-Si : H 膜相比, nc-Si(P) : H 膜中的 Si 微晶粒尺寸更小($\sim 3\text{nm}$), 其排布更有秩序, 呈现出类自组织生长的一些特点。膜层电学特性的研究证实, nc-Si(P) : H 膜具有比本征 nc-Si : H 膜约高两个数量级的电导率, 其 σ 值可高达 $10^{-1} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这种高电导率来源于 nc-Si(P) : H 膜中有效电子浓度 n_e 的增加、Si 微晶粒尺寸的减小和电导激活能 ΔE 的降低。采用 nc-Si(P) : H 膜和 P 型 c-Si 制备了异质结二极管, 其反向击穿电压值可高达 75V, 而反向漏电流却仅有几个 nA, 呈现出良好的反向击穿特性。

关键词: 电导特性, nc-Si : H 膜

PACC: 7280N, 7360F; **EEACC:** 2550B, 2530B

文章编号: 0253-4177(2000)03-0308-05

Conductive Properties on Doping Nanometer Silicon Thin Films

PENG Ying-cai^{1,2}, LIU Ming³, HE Yu-liang⁴ and LI Yue-xia⁵

(1 College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China)
(2 Semiconductor Material Science Laboratory, Institute of Semiconductor,
The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)
(3 Microelectronic Center, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)
(4 Research Center of Material Physics and Chemistry,
Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)
(5 National Laboratory of Superlattice and Microstructures, Institute of Semiconductor,

彭英才 男, 1948 年出生, 教授, 主要从事半导体薄膜材料物理与工艺的研究。

刘 明 女, 1964 年出生, 博士后, 主要从事低维材料与集成电路工艺研究。

何宇亮 男, 1934 年出生, 教授, 主要从事纳米硅膜的结构与物性研究。

1998-12-23 收到, 1999-04-23 定稿

The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China

Received 23 December 1998, revised manuscript received 23 April 1999

Abstract Phosphor-doped nanometer crystalline silicon(nc-Si(P) : H) films are successfully grown on the P-type (100) oriented crystal silicon(c-Si) substrate by conventional PECVD. The films are obtained using high pure H₂ dilute SiH₄ as a reaction gas source and using PH₃ as a doping gas source of phosphor atoms. The film structures are studied by using Raman spectrum and high resolution electron microscopy(HREM). Si microcrystalline size ($\sim 3\text{nm}$) in nc-Si(P) : H films is less than one in intrinsic nc-Si : H films. They have some characteristics of like-self organization growth. The study points out that nc-Si(P) : H films have a conductivity of two order of magnitude more than one in intrinsic nc-Si : H films, as high as $10^{-1} \sim 10^1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. The high conductivity results in the increase of effective electron concentrations in nc-Si(P) : H films, the decrease of Si microcrystalline size and the reduction of conductive active energy. The heterojunction diodes are also fabricated by using nc-Si(P) : H films on P type c-Si substrate, and they have good reverse breakdown properties: the reverse breakdown voltage is 75V and the reverse current is only a few nA.

Key Words: Conductive Properties, Nanometer Silicon Thin Films

PACC: 7280N, 7360F; **EEACC:** 2550B, 2530B

Article ID: 0253-4177(2000)03-0308-05

1 引言

近年, 硅基纳米材料的研究一直受到人们的广泛关注, 其中纳米硅膜(nc-Si : H)的制备、结构与物性研究又是一个热门课题。这是由于nc-Si : H膜以其所具有的新颖结构特征, 使它呈现出许多鲜为人知的物理性质, 如室温电导率高、电导激活能低、光热稳定性好、光吸收能力强、压阻系数大以及具有明显的量子点特征^[1~3]。

同任何其它薄膜新材料一样, nc-Si : H膜的一个主要研究方向, 则是如何充分利用nc-Si : H膜所具有的优异特性, 设计并制作实用化的新型功能器件。而要实现这一目的, 就必须考虑怎样进一步改善其电学性质。如同c-Si和 α -Si一样, 掺杂则是一条必不可少的途径。然而, 由于nc-Si : H膜的结构形成态既不同于c-Si, 又相异于 α -Si, 所以其掺杂特性也与二者有所不同。对于c-Si的掺杂研究已十分成熟, 对于 α -Si的掺杂研究, 从70年代中后期以来, 人们也已进行了深入研究^[4,5]。而对于nc-Si : H膜的掺杂特性, 其报道相对较少。本文首先介绍了nc-Si(P) : H膜的制备方法, 然后着重分析了它所呈现的高电导率特征, 最后初探讨了它在异质结二极管制作中的应用。

2 nc-Si(P) : H膜的生长

nc-Si(P) : H膜的沉积, 是以高H₂纯稀释的SiH₄作为反应气体源, 以PH₃(PH₃/(PH₃+H₂) = 0.1% ~ 0.5%)作为掺杂剂, 在常规PEVCD系统中进行的。衬底是电阻率为1Ω·cm的P型(100)单晶硅片。研究指出, nc-Si(P) : H膜的生长必须同时满足两个要求, 一是制备的膜层应具有纳米相结构, 二是要实现P原子的有效掺杂。因此与本征nc-Si : H膜相比, 生长nc-Si(P) : H膜的工艺条件将更加严格。这意味着为了生长高质量的nc-Si(P) : H膜, 必须在诸多工艺条件下进行折衷考虑。经过反复实验摸索, 我们选用如表1所示的工艺条件, 制备出了质量良好的nc-Si(P) : H膜。

表 1 nc-Si(P) : H 膜的生长工艺条件
Table 1 Growth Condition of nc-Si(P) : H Film

| SiH ₄ /SiH ₄ +H ₂ (%) | PH ₃ /SiH ₄ | 衬底温度/℃ | RF 功率/W | 反应室气压/Pa | 直流负偏压/V |
|--|------------------------------------|---------|---------|-------------|---------|
| 0.2~1.0 | 10 ⁻⁴ ~10 ⁻¹ | 150~250 | 40~80 | 106.7~133.3 | 0~200 |

为了能使进入 nc-Si(P) : H 膜中的 P 原子起到有效的掺杂作用, 同时也使膜层中的部分 H 原子被释放出, 借以消除 H 悬挂键, 我们在高纯 N₂ 气保护下对生长的 nc-Si(P) : H 膜进行了热退火处理。退火温度为 400~450℃, 退火时间为 30~35min。采用 ASR-100C/2 扩展电阻仪测量了 nc-Si(P) : H 膜中的 P 原子分布, 其有效掺杂浓度为 3~5×10¹⁷/cm³。

3 高电导特性分析

如前所述, nc-Si : H 膜具有高电导率特征。对于本征 nc-Si : H 膜而言, 采用异质结量子点(HQD)隧穿模型可以对其输运特性进行合理解释。本征 nc-Si : H 膜的高电导特性来自两方面的贡献, 即单电子在 Si 微晶粒中的弹道运输和越过异质结界面的量子隧穿^[6]。nc-Si(P) : H 膜的电子传导过程与本征 nc-Si : H 膜基本相同。很显然, P 原子的掺入会使膜层中的有效电子浓度增加, Si 微晶粒内尺寸减小和晶态百分比增大, 同时电导激活能将进一步降低, 这些因素都有利于电子传导过程的进行, 从而导致 nc-Si(P) : H 膜比本征 nc-Si : H 膜具有约高两个数量级的电导率值。下面将给出这方面的一些初步研究结果。

3.1 掺杂浓度与电导率的关系

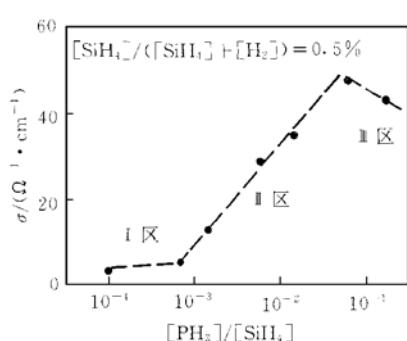


图 1 nc-Si(P) : H 膜的电导率与掺杂浓度的关系

FIG. 1 Dependence of Conductivity for nc-Si(P) : H Film on Doping Density

为了研究 nc-Si(P) : H 膜的电导特性, 首先要对生长的掺杂样品进行 Raman 谱分析, 待确定膜层是纳米结构后再进行室温电导测量。图 1 给出了一组样品的室温暗电导 σ 值随掺杂浓度比(PH_3/SiH_4)的变化曲线。由图可见, 整条曲线可分为三个区域。对于 I 区, 即当掺杂浓度比从 10^{-4} 变化到 10^{-3} 时, 其 σ 值无明显变化。这是因为在这一掺杂浓度比范围内, nc-Si(P) : H 膜中的有效电子浓度 n_e 无明显增加的缘故。对于 II 区, 即当掺杂浓度比从 10^{-3} ~ 10^{-1} 时, 其 σ 值随掺杂浓度比增加而急剧增大, 且呈近线性变化趋势。这是由于随着掺杂浓度比的增加, 进入 Si 微晶粒中的 P 原子会大量增加, 经退火被激活的有效电子浓度 n_e 也因此进一步增加。事实上, 通过我们采用 ASR-100C/2 扩展电阻仪对 nc-Si(P) : H 膜的掺杂分布测量证实, 此掺杂浓度下膜层中的 P 原子有效浓度为 $3\sim 5\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 。这意味着, 在平均几个到十几个 Si 微晶粒中就会提供一个自由电子。换言之, nc-Si(P) : H 膜中

的有效电子浓度比本征 nc-Si : H 膜提高了约一个数量级, 这是导致 nc-Si(P) : H 膜电导率增加的一个主要原因。对于 III 区, 即当掺杂浓度比大于 10^{-1} 时, 电导率将呈减小趋势。这或许是由于掺杂浓度比过高, 会造成 P 原子的过饱和, 并使之大量存贮于晶间界面内。同时, 由于掺杂浓度比过大, 也会使 Si 微晶粒尺寸及晶态百分比偏离正常值, 甚至会破坏膜层的纳米相结构。

3.2 SiH₄ 稀释比与电导率的关系

对本征 nc-Si : H 膜而言, SiH₄ 稀释比($r_g = \text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$)的大小直接制约着膜层生长速率、晶态百分比和 Si 微晶粒尺寸的变化。对于 nc-Si(P) : H 膜来说, 除了上述两个方面之外, 它还支配着 P 原子掺杂过程的难易程度和掺入总量的多少。图 2 示出了一组 nc-Si(P) : H 膜样品的室温暗电导与 SiH₄ 稀释比的关系。由图可见, 当 r_g 从 0.1% 变化到 0.4% 时, 其暗电导无明显变化。当 r_g 从 0.4% 变化到 0.6% 时, 室温

暗电导显著增大。当 $r_g = 0.5\%$ 时, 电导率具有最大值 $50.5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 它意味着在这一稀释比范围内, 既又利于具有一定晶态百分比和一定 Si 微晶粒尺寸的具有纳米相膜层的形成, 又利于 P 原子的有效掺杂。当 $r_g > 0.7\%$ 时, 其电导率又呈现出减小趋势。通过大量的反复实验证实, 当 $r_g < 0.1\%$ 时, 等离子体化学反应在极富 H 的气氛中进行, 以致于 H 的蚀刻作用太强, Si—Si 键无法成核。而当 $r_g > 1\%$ 时, 膜层沉积速率明显增大, 使得热力学反应远离平衡态, 不利于具有纳米相的膜层形成。因此, 严格控制 SiH₄ 稀释比, 对于生长高质量的 nc-Si(P) : H 膜层亦是至关重要的。

3.3 膜层晶态百分比和晶粒尺寸与电导率的关系

对于本征 nc-Si : H 膜的研究指出, 膜层晶态百分比和晶粒尺寸决定着样品的电导率。在晶粒尺寸保持一定时, 晶态百分比成为制约电导率的主要因素, 通过增加晶态百分比可以使电导率提高 2~3 个数量级^[7]。而当膜层晶态百分比保持一定时, 样品电导率随晶粒尺寸的减小而增大, 具有明显的小尺寸效应^[8]。

对于 nc-Si(P) : H 膜, 最近我们采用高分辨率电子显微镜(HREM)、扫描隧道显微镜(STM) 和 Raman 谱技术对其显微结构和表面形貌进行了研究测量, 从而发现掺杂后的 nc-Si(P) : H 膜层的形态结构出现了相异于本征 nc-Si : H 膜的一些特点。即 Si 微晶粒尺寸变得更小(一般在 3nm 左右), 晶粒排布趋于紧凑和变得更有秩序, 同时膜层晶态百分比也进一步增加, 膜层中形成了明显的晶粒带^[9]。我们认为这是一种出现在纳米材料中的类自组织生长(Like-Self Organization Growth)现象。初步的研究认为, 这一方面可能是由于在膜层的掺杂生长过程中, 部分处于晶间界面中的 P 原子与 H 原子形成的 P—H 键抑制 Si 微晶粒的长大。另一方面也可能是由于 P 原子的掺入, 使晶间界面区域产生了某种极化作用, 因此使得晶粒趋于紧密排布。还可能与衬底晶向有某种关联。除了晶粒尺寸和晶态百分比两种因素之外, 电导激活能也将影响到电导率的变化。对 nc-Si(P) : H 的电导激活能进行了简单计算, 发现其值在 0.01~0.03eV 之间变化, 此值较本征 nc-Si(P) : H 膜的 0.2~0.2eV 值降低了近一个数量级。基于上述认识可知, Si 微晶粒尺寸的减小, 膜层晶态百分比的增大, 晶间界面区域的变窄以及电导激活能的降低, 均将对电导率的增加产生一定贡献。

4 nc-Si(P) : H/c-Si 异质结二极管

最近, 我们采用 nc-Si(P) : H 膜在电阻率为 $1\Omega \cdot \text{cm}$ 的 P 型 c-Si 衬底上制备了 nc-Si(P) : H/c-Si 异质结二极管阵列。其膜层厚度为 150nm, 沉积膜层的方孔面积为 $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, Al 电极面积为 $120 \times 120 \mu\text{m}^2$ 。将封装好的 nc-Si(P) : H/c-Si 异质结二极管, 在中国科学院半导体研究所半导体超晶格国家重点实验室, 于室温 300K 下进行了 I-V 特性测量。实验指出, 该异质结二极管的反向击穿电压一般在 50V 以上, 反向漏电流仅有十几个 nA。而最高的反向击穿电压可达 75V 以上, 反向漏电流极小, 可抵达几个 nA, 从而呈现出良好的反向击穿特性。图 3 是一典型的 nc-Si(P) : H/c-Si 异质结二极管的 I-V 特性曲线。分析认为, 这种由常规 PECVD 制备的 nc-Si(P) : H/c-Si 异质结二极管是一种典型的突变异质结器件。由于在 nc-Si(P) : H 膜和 c-Si 构成的异质结界面区域, 晶格完整性好, 缺陷少和沾污少, 因而使复合中心大大降低。关于该异质结构二极管中的电流输运特性研究将另文报道。

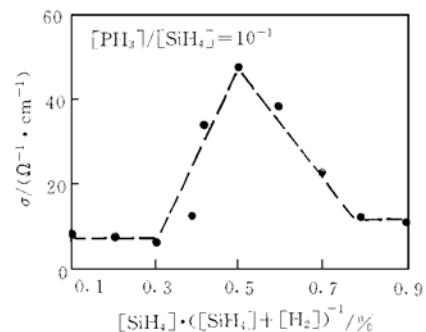
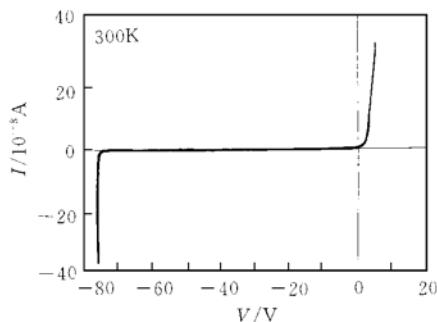


图 2 nc-Si(P) : H 膜的电导率与 SiH₄ 稀释比的关系

FIG. 2 Dependence of Conductivity for nc-Si(P) : H Film on Ratio $[\text{SiH}_4]/([\text{SiH}_4] + [\text{H}_2])$

图 3 nc-Si(P) : H/C-Si 异质结二极管 $I-V$ 特性FIG. 3 $I-V$ Characteristic of
nc-Si(P) : H/C-Si Heterojunction Diode

5 结论

以 PH_3 作为气体掺杂源, 在常规 PECVD 系统中成功地生长了 nc-Si(P) : H 膜。研究发现, 与本征 nc-Si : H 膜相比, 掺杂膜层中的 Si 微晶粒尺寸更小($\sim 3\text{nm}$), 且分布更有秩序, 呈现出类自组织生长现象。其膜层电导率值比本征 nc-Si : H 膜约高两个数量级, 此主要起因于 nc-Si(P) : H 膜中有效自由电子浓度的增加。同时, Si 微晶粒尺寸的减小, 膜层晶态百分比的增大, 以及电导激活能的降低都对电导率的提高产生一定贡献。

参 考 文 献

- [1] 何宇亮, 刘湘娜, 王志超, 等, 中国科学(A辑), 1992, (9): 955[HE Yuliang, LIU Xiangna, WANG Zhichao *et al.*, Chinese Sciences A, 1992, (9), 955(in Chinese)].
- [2] Y. L. He, C. Z. Yin, L. C. Wang *et al.*, J. Appl. Phys., 1994, **75**: 797.
- [3] 彭英才, 刘明, 余明斌, 等, 半导体学报, 1998, **18**(8): 583[PENG Yingcai, LIU Ming, YU Mingbin *et al.*, Chinese Journal of Semiconductors, 1998, **18**(8): 583(in Chinese)].
- [4] L. F. Marsal, J. Pallares, X. Carreig *et al.*, J. Appl. Phys., 1996, **79**(11): 8493.
- [5] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi *et al.*, J. Appl. Phys., 1984, **55**(4): 1012.
- [6] 何宇亮, 余明斌, 胡根友, 等, 物理学报, 1997, **46**: 1836[HE Yuling, YU Mingbin, HU Genyou *et al.*, Acta Physica Sinica, 1997, **46**: 1836(in Chinese)].
- [7] 秦华, 陈坤基, 黄信凡, 李伟, 半导体学报, 1997, **18**(2): 103[QIN Hua, CHEN Kunji, HUANG Xinfan and LI Wei, Chinese Journal of Semiconductors, 1997, **18**(2): 103(in Chinese)].
- [8] 何宇亮, 余明斌, 吕燕伍, 等, 自然科学进展, 1996, **6**(6): 700[HE Yuliang, YU Mingbin, LU Yanwu *et al.*, Progress of Natural Sciences 1996, **6**(6): 700(in Chinese)].
- [9] 彭英才, 何宇亮, 刘明, 真空科学与技术学报, 1998, **18**(4): 283[PENG Yingcai, HE Yuliang, LIU Ming, Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 1998, **18**(4): 283(in Chinese)].