

高温退火对 $\text{GDa-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 薄膜 晶化特性的影响*

张仿清 张南屏 余光明 汤训虎** 陈光华

(兰州大学)

1984年8月25日收到

对 $\text{GDa-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜进行高温退火,当退火温度在 550°C 附近时晶化开始,随退火温度升高晶粒尺寸和晶化范围增大。晶化后的 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜光吸收系数、光学带隙和电导激活能下降,室温电导率增加。

一、实验

最近几年对非晶硅薄膜晶化问题引起了广泛的兴趣。Hirose 等和 Mishima 等用改变生长条件的方法使薄膜晶化^[1-2],吴汝麟、何宇亮^[3]等用常压 CVD 和 GD 法生长和研究了微晶、多晶 $\text{Si}:\text{H}$ 膜。Stultz^[4]等用激光退火法使非晶硅晶化。这些晶化后的薄膜光电性质发生了很大变化,使非晶硅及其合金在器件方面的应用能够扩大。

我们用高温退火法研究 $\text{GDa-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜晶化特性。样品是用射频辉光放电法分解 SiH_4 和 CH_4 的混合气体得到的。采用电容外耦合系统,射频频率为 13.6MHz ,功率为 $\sim 60\text{W}$,衬底温度为 $\sim 220^\circ\text{C}$, CH_4/SiH_4 的流量比为 $10-15\%$,总流量为 70SCCM 。薄膜沉积在石英玻璃衬底上。膜厚控制在 $0.8-1\mu\text{m}$ 之间。样品为 n 型。详细制备条件已另文发表^[5]。

把刚制好的 $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 样品用 Ar 气保护,分别在 450°C 、 550°C 、 600°C 、 650°C 、 750°C 、 850°C 、 950°C 、 1000°C 、 1050°C 、 1100°C 退火一小时。接着把退火后的样品用岛津公司产的 XD-3A 型 X 射线衍射仪进行测量。用 Cu 靶、 2θ 在 $10^\circ-90^\circ$ 范围内进行测试。同时用 Hitachi-330 分光光度计测量吸收系数 α ,再用 $(\alpha h\nu)^{1/2}-(h\nu-E_{opt})$ 关系计算出光学带隙 E_{opt} 。另外还测量了室温电导率与退火温度的关系以及电导率随测量温度的变化关系。再从 $\sigma-\frac{1}{T}$ 关系算出不同退火温度下的电导激活能。

二、结果和讨论

图 1 给出不同退火温度下 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 的 X 射线谱。从图看出当退火温度(以下用 T_A

* 中国科学院科学基金资助课题。

** 84 届本科毕业生。

表示)低于 750°C 时,在 $2\theta = 10^{\circ}-25^{\circ}$ 之间存在着非晶谷包,随着 T_A 的升高,非晶谷包逐渐减弱,没有观察到晶面特征衍射峰。当 T_A 为 750°C 时,非晶谷包很弱,在 $2\theta = 28^{\circ}44'$ 处出现(111)晶面特征衍射峰。测量其衍射峰的半宽度,用 Scherrer 公式估算其晶粒度的平均尺寸为 $\sim 40 \text{ \AA}$ 。随 T_A 升高(111)晶面衍射峰逐渐明显尖锐起来,如图 1 中插图。即衍射峰相对强度和晶粒尺寸随 T_A 的升高而增加。当 $T_A = 1000^{\circ}\text{C}$ 时其平均晶粒度达 100 \AA 以上。当 $T_A = 1100^{\circ}\text{C}$ 时,平均晶粒度高达 $\sim 550 \text{ \AA}$ 。我们认为这是由于非晶质是处在亚稳态,其热力学相不稳定,当高温退火时结构发生变化,使其无序度降低,有序度提高,出现了由非晶到微晶再到多晶的转化。

同样,固定 T_A 改变退火时间,发现随退火时间的增长(111)晶面衍射峰强度增加。

图 2 给出吸收系数 α 与 T_A 的关系。在 450°C 、 550°C 退火后 α 变化不大,当 T_A 达 750°C 时 α 明显下降,所计算出的 E_{opt} 相应减小。当 $T_A = 1000^{\circ}\text{C}$ 时, α 进一步下降,

$E_{opt} \approx 1.48\text{eV}$ 。这说明晶化后的薄膜其光学性质向晶态靠近。

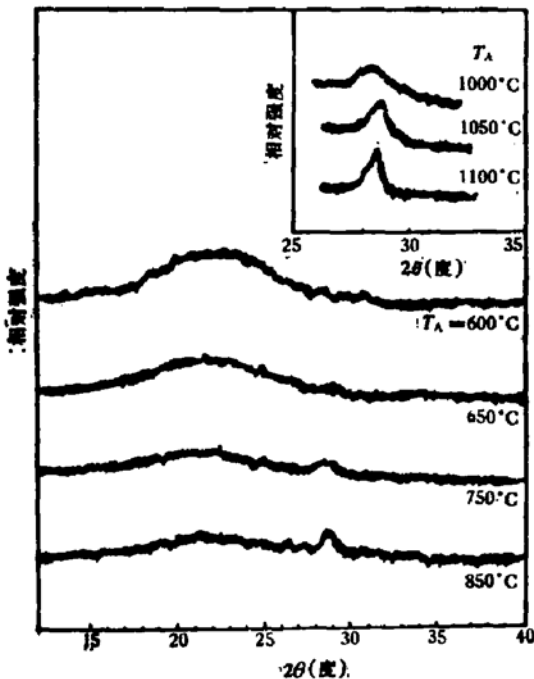


图 1 不同退火温度下样品的 X 射线谱

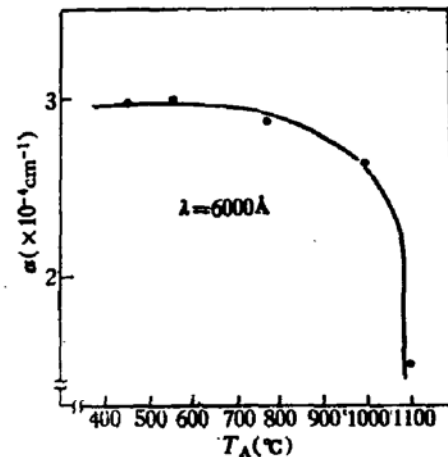


图 2 吸收系数与退火温度的关系

图 3a、b 分别给出电导激活能和室温电导率与 T_A 的关系。当 $T_A = 550^{\circ}\text{C}$ 时电导激活能开始下降,室温电导率开始上升。这说明当 $T_A = 550^{\circ}\text{C}$ 时电学性质就有明显变化,微晶已开始出现,只不过晶粒度太小,微晶相与非晶相的比例也很小,而使用 X 射线衍射仪观察不到。当 $T_A = 750^{\circ}\text{C}$ 时,电导率又有较大的提高。这时样品已出现微晶和多晶的混合相^[2,3]。当 T_A 从 950°C 升到 1000°C 时,电导率又改变了三个数量级,这时晶核已大于 100 \AA ,非晶膜大部分晶化。当 T_A 高于 1000°C 时,电导激活能降低到 0.2eV 之下,电导率达 $10\Omega \cdot \text{cm}$ 以上。可以认为这时的非晶膜已完全多晶化。

另外,可以看出晶化后的 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜电导激活能较小,费米能级明显的移向导带边 E_c 。这不是仅由于晶化后的 $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜中氢含量减小,还由于晶粒中晶格畸变所致。

应该指出, $a\text{-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜其 Si-C 键的键能比 $a\text{-Si}:\text{H}$ 中 Si-Si 键能大,所以 $a\text{-}$

$\text{Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ 膜晶化温度高于 $\text{a-Si}:\text{H}$.

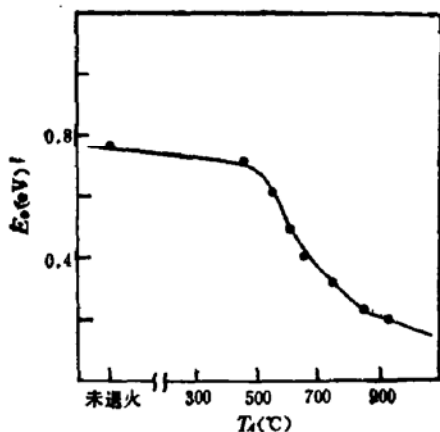


图 3a 电导激活能与退火温度的关系

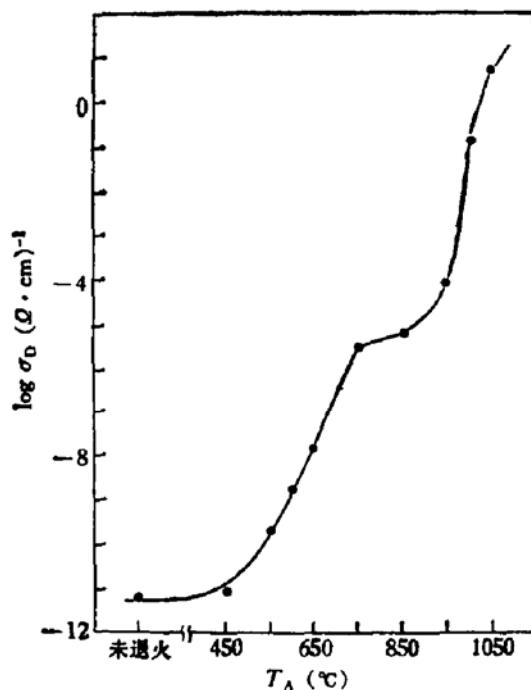


图 3b 室温电导率与退火温度的关系

在本工作中宋凤琴、徐希翔、王会生、严辉等同志参加了样品制备和部分测试工作。在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] M. Hirose *et. al.*, *J. Appl. Phys.*, **50**, 377(1979).
- [2] Y. Mishima, T. Hamasaki, H. Kurata, M. Hirose and Y. Osaka, *Jpn. J. App. Phys.*, **20**, L121 (1981).
- [3] Yuliang He, *et. al.*, *J. Non-Cryst. Solid*, **56** and **60**, 831(1983).
- [4] T. J. Stultz and J. F. Gibbons, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 498(1981).
- [5] 陈光华、张仿清、徐希翔、杜宁、王会生, *太阳能学报*, **3**, 353(1982).

Effect of High Temperature Annealing on Crystallized Characteristics of GD $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ Films

Zhang Fangqing, Zhang Nanping, Yu Guangming,
Tang Xunhu and Chen Guanhua
(Lanzhou University)

Abstract

The experimental results show that when the annealing temperature is $\sim 550^\circ\text{C}$, the crystallization of $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ is initiated and the size of grain and the crystallized region increase with the raise of annealing temperature. The absorption coefficient, band gap and activation energy of these crystallized $\text{a-Si}_x\text{C}_{1-x}:\text{H}$ films decrease while the dark conductivity increases.