

氢化非晶及微晶硅的氢含量和 红外光谱研究

何宇亮 颜永红 殷晨钟 王志超

(南京大学物理系)

沈学础 朱浩荣

(中国科学院上海技术物理研究所)

1983年9月8日收到

本文报道了不同衬底温度，不同生长速率和不同射频功率情况下辉光放电分解硅烷方法生长的氢化非晶与微晶硅中的氢含量和红外振动吸收光谱及其退火效应的研究结果。升高衬底温度和增大射频淀积功率都导致样品中氢总含量的下降，但就 SiH_4 与 SiH_2 的相对含量而论，前者导致 SiH_2 相对含量的减少，而后者似乎引起相反的效果。热退火和光谱测量实验表明：不同条件下生长的非晶或微晶薄膜的热稳定性是不同的，缓慢的生长速率似乎有助于提高薄膜的热稳定性。

一、引言

氢化非晶硅是目前研究得最多的非晶态材料。氢在非晶硅中可以以饱和悬挂键的形式存在，从而显著地导致能隙中局域态密度的下降，进而为非晶硅掺杂和制备非晶硅器件提供了现实可能性。然而研究结果也表明，通常氢化非晶硅中的氢含量，比饱和悬挂键所需的浓度要高大约两个数量级，因而研究氢在非晶硅中的存在形式以及它和硅原子的键合方式自然就成为人们关心的问题。同时从应用观点看来，非晶硅中氢的状态，尤其是它和硅原子键合状态的稳定性，包括热稳定性也就成为至关重要的问题了。

本文研究不同衬底温度 T_s ，不同生长速率 r_g 和不同射频淀积功率 W 情况下用辉光放电分解硅烷方法 (GD 法) 生长的氢化非晶硅和微晶硅的红外光谱及其退火效应。从氢化非晶和微晶硅的振动光谱能够推断氢在非晶硅中可以以 SiH , SiH_2 , SiH_3 和 $(\text{SiH}_2)_n$ 等原子团的形式存在，并且从各种特征峰的相对强度可以估计上述不同类型的氢键含量的相对比例^[2-4]。此外，既然非晶硅中可以存在各种类型的空洞或多空位，同时存在指向这种空洞和多空位的悬挂键，那么对氢化材料来说，这种空洞和多空位可以成为富集氢的场所，从而形成诸如 $(\text{SiH})_4$ 之类的原子团。氢化非晶硅需要大约 5% 左右的最低含量才能诱发准定域模吸收的事实似乎证实了这种原子团的存在，并指出了它形成的必要条件^[5,6]。本实验观察到了与 Si-H 键对应的各种特征振动模式，类声子本征振动等吸收特征以及它们在退火过程中的演化。从而获得了有关非晶、微晶硅中氢含量及键合方式和

热稳定性随生长和热处理条件变化的若干结论。

二、衬底温度 T_s 对氢含量和硅-氢键合形式的影响

对不同的样品，我们固定 SiH_4 和 H_2 的分压比为 20%，并维持恒定的真空中度和恒定的射频功率 ($\sim 15\text{W}$)，仅改变衬底温度 T_s ，温度范围为 100—600°C，样品厚度一般为 5—10 μm。用 580B 和 577 型红外分光光度计测量红外光谱。样品吸收系数由公式

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (1)$$

计算。按 640cm^{-1} 摆动吸收带的积分强度来估计样品中氢的总含量。研究表明^[3,4]， 640cm^{-1} 处的 Si-H 键摆动振子强度 I_w 与样品的制备方法及氢含量无关，因而可以按经验公式

$$n_H = A_w I_w \quad (2)$$

估计样品中的氢含量，在此 $A_w = 1.6 \times 10^{19}$ 原子/厘米² 为一经验常数，

$$I_w = \int_{w_0}^{\infty} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (3)$$

为摆动吸收带的积分强度。我们曾对部分样品用 α 粒子反冲实验直接测量了样品中的氢含量，证实用摆动吸收带积分强度估算的样品氢含量和直接测量结果颇为符合^[12]。这样估计获得的样品中氢的总含量和样品生长时衬底温度的关系如图 1 所示。几个不同温度下生长的非晶、微晶样品其 $2000—2100\text{cm}^{-1}$ 伸缩振动吸收带的外形及随生长温度改变的情况如图 2 所示。如果假定位于 2100cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 的具有罗伦兹线形的两个吸收带复合而成，那么可以将这一复合吸收带分解为 2100cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 吸收带并按它们的相对强度估计样品中 SiH_2 和 SiH 的相对含量^[3,4]。结果如图 3 所示。

一般说来，对 2100cm^{-1} 吸收带有贡献的振动状态，除 SiH_2 键伸缩振动外，尚有 SiH_4 和 $(\text{SiH}_2)_n$ 链的键伸缩振动，在室温和其它较低衬底温度下生长的氢化非晶硅中就包含有含量不可忽略的 SiH_2 和 $(\text{SiH}_2)_n$ 。为了给出示于图 3 的按上述方法估计的 SiH_2 与 SiH 相对含量的定量或半定量结果，我们摒弃了这种低衬底温度 T_s 条件下生长的样品的

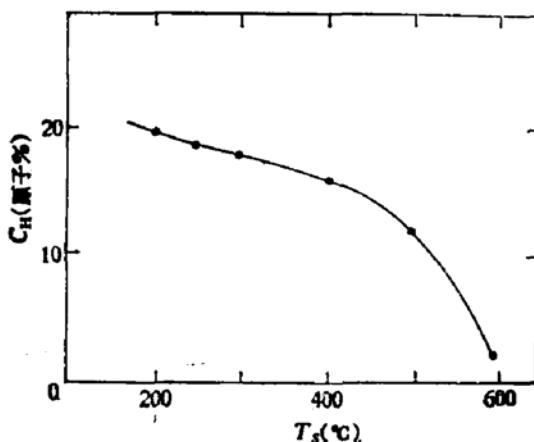


图 1 用摆动吸收带积分强度估算的氢化非晶和微晶硅中氢含量与样品生长时衬底温度的关系。样品生长时 SiH_4 和 SiH_4-H_2 的分压比为 20%，射频淀积功率 $\sim 15\text{W}$ (IMC)。

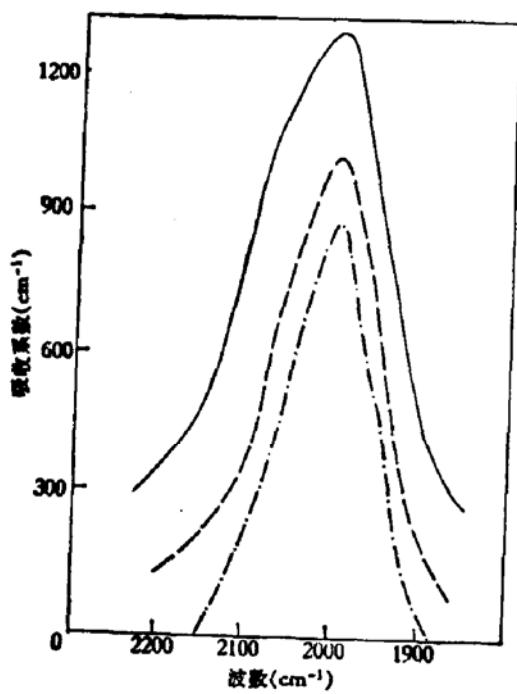


图 2 生长温度 T_s 为 250°C, 400°C 和 500°C 的三个样品在 2000—2100cm⁻¹ 区域的吸收光谱比较
 $—T_s=250^\circ\text{C}$ $--T_s=400^\circ\text{C}$ $--\cdot-T_s=500^\circ\text{C}$

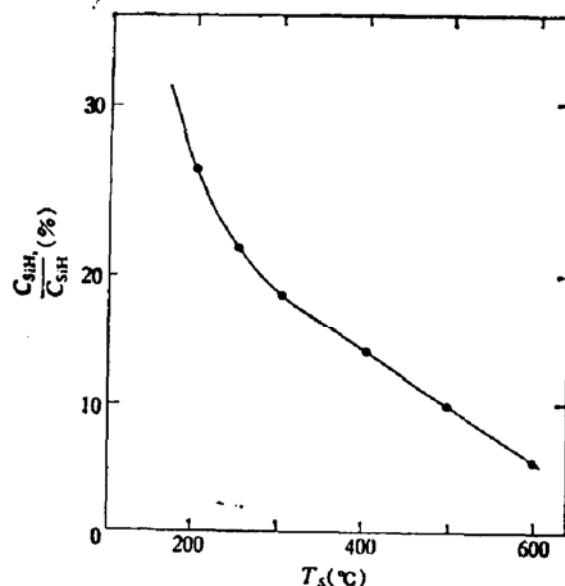


图 3 按 2100cm⁻¹ 和 2000cm⁻¹ 吸收带相对强度估算的氢化非晶硅和微晶硅中 SiH₂ 的相对含量 ($C_{\text{SiH}_2}/C_{\text{SiH}}$) 和样品生长时衬底温度的关系

数据。即使如此,若干研究结果^[3,5]还表明,2100cm⁻¹ 吸收带和 2000cm⁻¹ 吸收带的相对强度有时并不完全代表 SiH₂ 和 SiH 的相对含量, (SiH)_n 形式的原子团也可能对 2100cm⁻¹ 吸收带有贡献,然而同时研究 840cm⁻¹ 和 890cm⁻¹ 的键弯曲振动带表明,在我们的条件下,2100cm⁻¹ 吸收带基本上可以归诸为 SiH₂ 的贡献。

图 3 指出,在生长温度 $T_s < 300^\circ\text{C}$ 时,样品中 SiH₂ 的相对含量急剧地随衬底温度 T_s 的升高而下降。这和大多数退火实验的结果是一致的。它表明在这一生长温度范围内,随着 T_s 的升高,氢化非晶薄膜生长过程中更多的是以 SiH 原子团形式的沉积,或者 SiH₂ 键合中的第二个硅-氢键首先破裂而使氢逸出。图 3 的另一个重要结果是,当 $T_s > 300^\circ\text{C}$ 时,样品中仍含有相当量的 SiH₂,它的相对含量随 T_s 的继续升高而较缓慢地下降,并且在直到本实验最高衬底温度 $T_s = 600^\circ\text{C}$ 时,样品中仍含有可观测出来的 SiH₂ 相对含量。尽管对照图 1 可知,在这一衬底温度下样品中氢的总含量已急剧地下降了。

X 射线结构分析以及金相和电子显微镜观测表明^[7],当衬底温度 $T_s \geq 300^\circ\text{C}$,本实验生长的样品已从非晶结构逐步转化为微晶结构或类多晶结构。依据生长时衬底温度的不同,其晶粒尺寸可以从 30 Å 左右增大到接近 200 Å。图 1 和图 3 的结果表明,这种结构变化并不导致样品中氢的总含量和 SiH₂/SiH 的相对含量的突变性变化。这一事实似乎暗示着,就补偿悬挂键和降低材料局域密度而论,微晶硅或许是比非晶硅更为有效的材料。

三、射频功率 W 对 SiH_2/SiH 相对含量的影响

升高样品淀积时的射频功率 W 对 SiH_2/SiH 相对含量的效应和升高衬底温度的效果是很不一样的。图 4 给出固定衬底温度为 300°C 时不同射频功率下生长的氢化非晶硅或微晶硅薄膜在 $2000\text{--}2100\text{cm}^{-1}$ 波段的硅-氢键伸缩振动吸收光谱图。由图显然可见, 随着样品淀积时射频功率的增大, 表征 SiH 原子团中 $\text{Si}-\text{H}$ 键伸缩振动的 2000cm^{-1} 吸收带相对于 2100cm^{-1} 吸收带的强度减弱了, 以致在较高的射频功率情况下仅成为 2100cm^{-1} 吸收带的一个吸收肩胛。

X 射线和电子显微镜结构分析表明, 随着样品淀积时射频功率的提高, 样品结构也逐步从典型的非晶结构经由微晶结构演变为类多晶结构。众所周知, 在单晶和多晶硅中 $\text{Si}-\text{H}$ 键的振动频率可以比非晶态中对应频率为高, Richter 等人就观察到用等离子输运过程生长的微晶硅中 SiH 键的振动频率移动到 2090cm^{-1} 左右^[6]。然而既然在我们的实验中没有观察到样品因升高射频功率而晶化的过程中 2000cm^{-1} 吸收带在减弱的同时向高频方向移动的迹象, 并且在 890cm^{-1} 处仍可观察到弯曲模吸收, 我们只能认为在高的射频功率情况下强度下降较慢的 2100cm^{-1} 的吸收带仍然表征为 SiH_2 原子团中键伸缩振动的贡献^[22]。这意味着在这种样品中氢更多地以 SiH_2 原子团的方式存在于材料中。对照升高衬底温度的情况, 这一事实初看起来似乎使人费解, 既然升高射频功率也导致样品在生长过程中某种程度的热退火效应, 那么为什么不象升高衬底温度那样导致 SiH_2 相对含量的减低反而得到相反的结果呢?

为了说明这一异乎寻常的现象, 我们用 α 粒子的核物理实验方法测量了样品中氢的总含量及其分布情况, 其结果如图 5 所示, 它表明, 在低的射频功率下淀积的样品中, 氢的分布基本上是均匀的, 其平均总含氢量为 16 原子% 左右, 这与图 1 用红外吸收带强度估计的结果是接近的。但对更高射频功率下生长的样品来说(微晶及类多晶), 沿深度方向氢的浓度有很大变化。在离表面数百埃的范围内, 氢含量可以比薄膜体内高出 50% 左右。我们知道, 微晶或多晶硅中存在着大量晶粒边界和未键合的硅原子; 因而氢有可能以填充晶粒间界和饱和表面悬挂键的形式大量存在于晶粒表面附近。由于在晶粒表面上富裕的 Si 悬挂键, 导致表面附近氢主要是以 SiH_2 原子团的形式存在, 同时在晶粒内部 $\text{Si}-\text{H}$ 键合大量减少, 从而使红外光谱主要呈现出 2100cm^{-1} 的吸收带。这一分析和 Y.

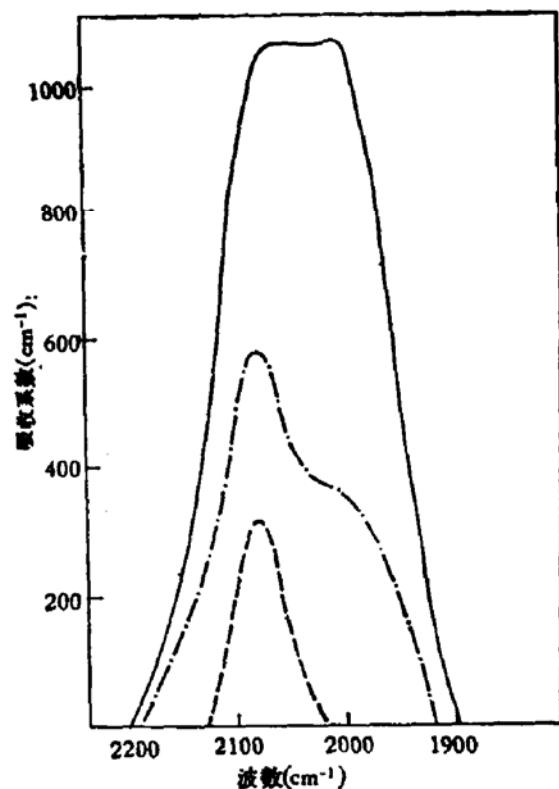
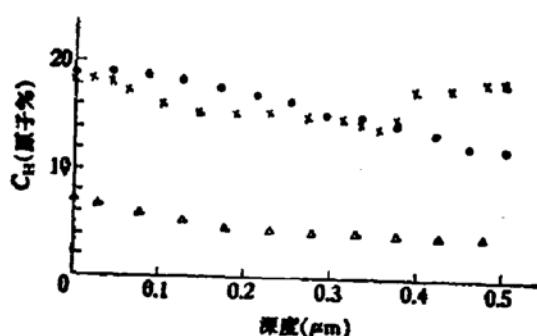


图 4 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 时, 不同射频淀积功率下 SiH_2 和 SiH 的伸缩振动吸收峰

图 5 用 α 粒子反冲核实验法测量硅膜中氢分布剖面图

- 非晶硅膜; $T_s = 300^\circ\text{C}$ 、RF 功率 25W
- × 微晶硅膜; $T_s = 300^\circ\text{C}$ 、RF 功率 53W
晶粒尺寸 $\sim 70 \text{ \AA}$
- ▲ 多晶硅膜; $T_s = 300^\circ\text{C}$ 、RF 功率 110W
晶粒尺寸 $\sim 250 \text{ \AA}$

Mishima 等人的结果也是一致的^[9,10].

四、红外吸收带的退火效应

为了进一步弄清温度对氢化非晶及微晶硅中氢存在方式的影响,同时也为了研究硅-

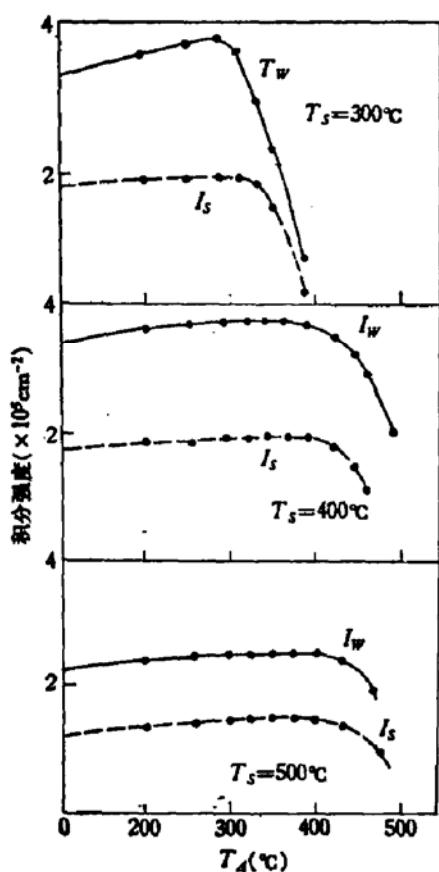


图 6 不同衬底温度下生长的氢化非晶和微晶硅的伸缩和摆动红外吸收带积分强度和等时退火温度的关系

氢键的热稳定性,我们研究了在不同衬底温度和不同生长速率情况下生长样品的红外吸收带的热退火效应。图 6 给出在等时退火过程中其它条件相同,但生长时衬底温度分别为 300°C、400°C 和 500°C 的三个样品红外吸收带积分强度随退火温度的变化。图中上面的曲线为 640cm^{-1} 摆动吸收带的积分强度,下面的曲线为 $2000-2100\text{cm}^{-1}$ 伸缩振动吸收带的积分强度。图 6 表明,不同衬底温度下生长的样品,在退火过程中硅-H 键振动吸收带的行为是很不一样的。对 $T_s \leq 300^\circ\text{C}$ 条件下生长的样品,退火温度 T_A 约为 300°C 时即开始导致红外吸收带的减弱,并且随着 T_A 的上升,吸收带的强度很快下降。对 $T_s = 400^\circ\text{C}$ 和 500°C 的样品,则要在 $T_A = 400^\circ\text{C}$ 或更高的退火温度下才开始出现红外吸收带强度的下降。即要在这样高的退火温度下,才开始发生 Si-H 键破裂和氢逸出的过程。在此未观察到许多退火实验中 $T_A = 300^\circ\text{C}$ 左右时因 SiH_2 中第二个氢键首先破裂而导致的氢逸出过程^[6,8]。

作为光谱研究的补充,图 7 给出经 380°C 退火后,氢化非晶和微晶薄膜表面的金相照片。它们

直观地反映了不同样品退火过程中氢逸出的情况是很不相同的。 $T_s = 300^\circ\text{C}$ 的样品经 380°C 退火后表面已产生由于氢大量逸出而造成的非晶膜层剥落所遗留下的众多的圆形洞孔, 其直径约为 0.5mm 左右(图 7a)。并且还显示出许多直径更小的“隆起”区, 它预示着如果继续退火还会有大量的氢逸出。在图 6 中指出, 当 $T_A \geq 330^\circ\text{C}$ 退火后, 该样品红外吸收带积分强度大大下降了。在此计算积分强度时, 我们已考虑了膜层剥落导致的面积修正。然而, 对 $T_s = 500^\circ\text{C}$ 样品的情况就很不一样了, 它经 380°C 退火后, 样品表面仅可观察到大小为微米量级的隆起(图 7(c)), 这和光谱测量的结果是一致的(图 6)。直至 380°C 退火温度为止, 未见因氢逸出而导致的红外吸收带强度的任何明显下降。对 $T_s = 400^\circ\text{C}$ 生长的样品, 经 380°C 等时退火后处于二者之间的情况(图 7(b))。

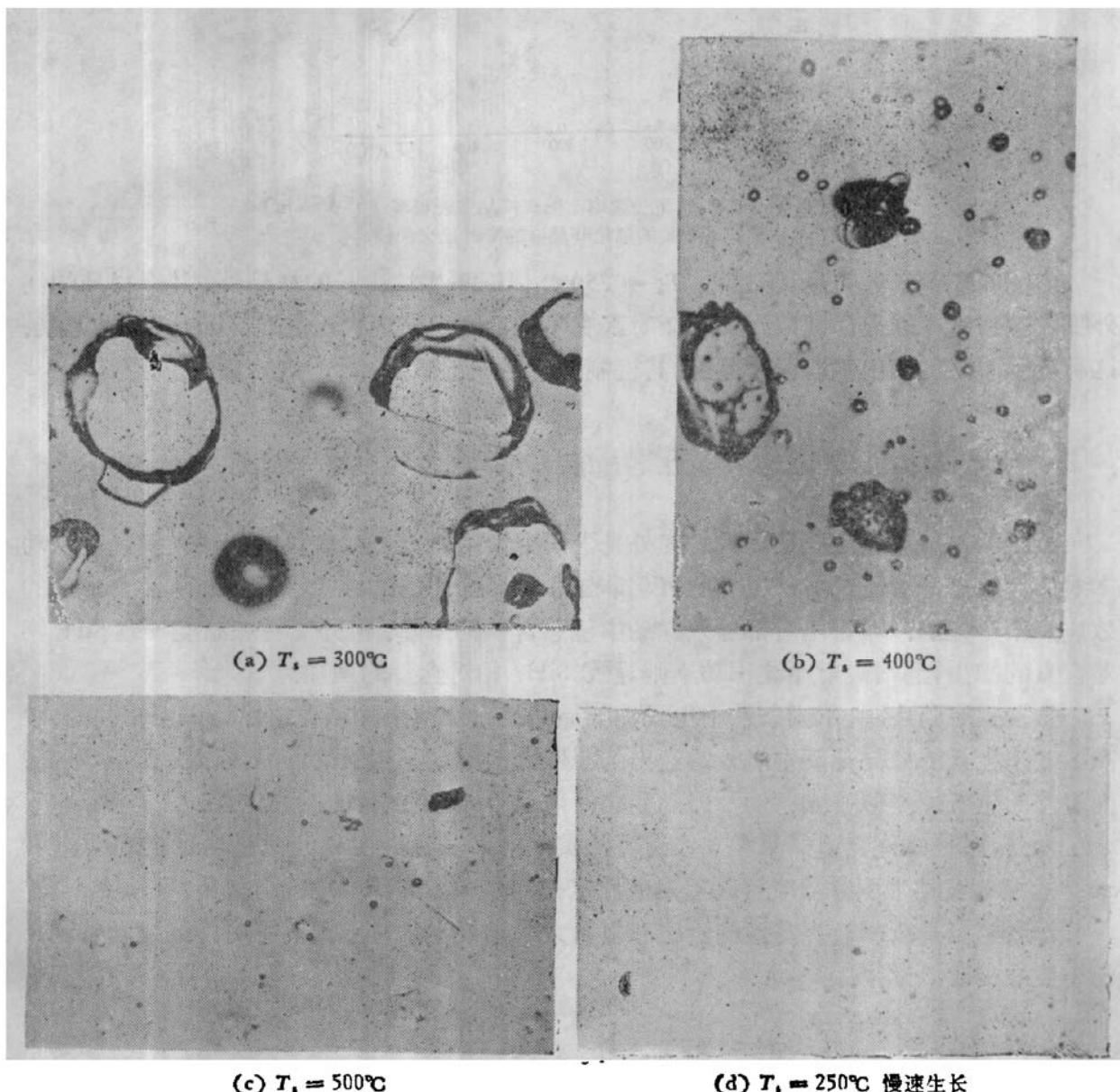


图 7 不同沉积温度下生长的硅膜经 380°C 等时退火 30 分钟后氢逸出的表面金相照片 ($\times 360$)

图 8 给出 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 但生长速率要比上述三个样品慢得多(55 \AA/min)的条件下生长的样品红外吸收带的等时退火曲线。由图可见, 直到 $T_A = 450^\circ\text{C}$ 为止, 仍没有观察

到红外吸收带强度的显著变化。金相显微照片也表明到这一退火温度为止，样品表面仅可观察到十分微小的斑点（图 7(d)）。这表明，在缓慢速率下生长的氢化非晶硅薄膜，尽管其生长温度较低，并如图 3 表明的在样品中含有可观的 SiH₂ 相对浓度。但在这种样品中的 Si-H 键结合具有本文诸样品中最佳的热稳定性。

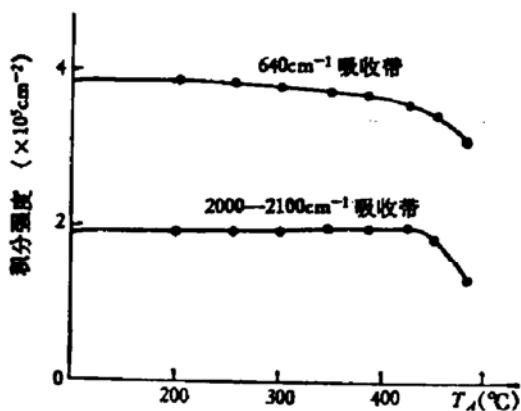


图 8 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 但生长速率比图 6 样品要慢得多 (55 \AA/min)
情况下生长的氢化非晶硅的等时退火曲线

由图 6 和图 8 还可见，除这种 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 情况下慢速生长的样品外，其余样品的红外吸收带强度在退火温度低于 300°C 时都有不同程度地随退火温度升高而增强的现象。这种增强看来已超出实验误差范围，其机制有待进一步探讨。

五、结 论

氢化非晶硅和微晶硅振动模的红外光谱研究表明，升高衬底温度和增大射频淀积功率对辉光放电分解硅烷方法生长的氢化非晶和微晶硅中氢的存在形式和硅氢键合方式的效果是不一样的。尽管两者都导致样品中氢总含量的下降。但升高衬底温度导致 SiH₂ 相对含量的减少，而增大射频淀积功率则导致 SiH₂ 相对含量的增加。

热退火实验表明，不同条件下生长的非晶和微晶硅薄膜的热稳定性是很不相同的。较高温度下生长的微晶薄膜中氢开始逸出的温度比低温度下生长的非晶或微晶样品为高。而缓慢的生长速率似乎颇有助于提高非晶硅薄膜中硅-氢键合的热稳定性。

此外，比较红外光谱结果和 α 粒子反冲实验结果表明，如果经过适当标定的话， 640 cm^{-1} 的摆动吸收带积分强度可以用来估计氢化非晶和微晶硅中总的含氢量。

作者感谢吴汝麟教授有益的讨论和复旦大学承焕生、神承福同志对样品氢含量的 α 粒子反冲实验测量。

参 考 文 献

- [1] M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo, *Phys. Rev.*, **B16**, 3556 (1977).
- [2] G. Lucovsky, R. J. Neimanich and J. C. Knights, *Phys. Rev.*, **B19**, 2064 (1979); *Philos. Mag.*, **37**, 467 (1978).
- [3] H. Shanks, 方容川, L. Ley, M. Cardona, F. J. Demond and S. Kaibitzer, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **100**,

- 43 (1980).
- [4] P. John, I. M. Odeh, M. J. K. Thomas, M. J. Tricker and J. I. B. Wilson, *J. Non-cryst. Solids.*, 35/36, 237 (1980); *Phys. Stat. Sol. (b)*, 104, 607 (1981).
- [5] 沈学础, 方容川, L. Genzel and M. Cardona, *Phys. Rev.*, B22, 2913 (1980).
- [6] 沈学础, 方容川, and M. Cardona *Phys. Stat. Sol (b)*, 101, 451 (1980).
- [7] 何宇亮, 沈宗雍, 颜永红, 科学通报, 27(17), 1037(1982).
- [8] H. Richter, H. J. Trodahl and M. Cardona, Bulletin of the American Physical Society, 1983 March Meeting, P532, K 19.
- [9] Y. Mishima, S. Miyazaki, M. Hirose and Y. Osaka, *Philos. Mag.*, 46, 1 (1982).
- [10] Y. Uchida, T. Ichimura, M. Ueno and M. Ohsawa, *J. de Phys.*, C4, Suppl. 265 (1981).
- [11] P. John, I. M. Odeh, M. J. K. Thomas, M. J. Tricker and J. I. B. Wilson, *J. Phys.(c)* 14, 309 (1981); *Philos. Mag.*, B42, 671 (1981).
- [12] 颜永红, 南京大学物理系1983年研究生硕士论文.

Hydrogen Content and Infrared Spectral Study of Hydrogenated Amorphous and Microcrystalline Silicon Films

He Yuliang, Yan Yonghong, Yin Chenzhong, Wang Zhichao
(Department of Physics, Nanjing University)

Shen Xuechu and Zhu Haorong
(Shanghai Institute of Technical Physics Academia Sinica)

Abstract

The experimental results for the hydrogen content, infrared vibrational absorption spectra and the annealing effects of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon grown with GD method under different substrate temperatures, RF power and different growth rates are reported. The increase of substrate temperature and that of RF power both result in the decrease of the total content of hydrogen in the samples, so far as the relative concentration of SiH_x and SiH group is concerned, however, the increase of RF power seems to cause that of SiH_x relative concentration, while the increase of substrate temperature leads to the decrease of SiH_x relative concentration. It has also been shown with spectral measurement and annealing experiment that the thermal stability of the films is quite different for amorphous or microcrystalline samples grown under different conditions.

Low growth rate seems to be helpful for the thermal stability.