

多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜中 氢含量的研究*

张同军

(兰州大学物理系,兰州)

摘要 将 PECVD 方法制备的多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜在 N_2 气氛中进行不同温度的退火处理后,利用红外吸收谱、核反应方法,次级离子质谱 (SIMS) 和透射电镜 (TEM) 对膜中氢从表面渗出及其与温度的依赖关系进行了测试和分析。最后对氢的外扩散现象提出了几种可能的简单解释。

关键词 非晶硅;多层膜;退火处理;氢的外扩散

1. 引言

近年来,越来越多的人对非晶态多层调制膜发生了兴趣。这不仅因为研究这种复合材料的电学、光学特性发现了许多有趣的新现象,重要的是它显示出许多新器件(例如,多种存储元件和发光器件等)的开发和制造的可能性和现实性。许多研究者^[1-3]研究了这种复合材料的特性。指出这种含氢多晶硅 ($a\text{-Si:H}$, $a\text{-Ge:H}$, $a\text{-SiN}_x\text{:H}$, $a\text{-Si}_{1-x}\text{C}_x\text{:H}$ 等) 材料的制备既不用晶格生长法也不用外延生长法,仅仅使用等离子体淀积工艺,即可制备出具有特殊无“缺陷”的长程无序而近程有序,每层均匀平坦的原子型界面结构。B. Abeles^[4] 等人指出,当在 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 上淀积 $a\text{-Si:H}$ 时,在界面上和 $a\text{-Si:H}$ 层的第一层 20 \AA 中氢的含量超过约 10^{15} cm^{-2} 。光吸收实验证实氢引起了低的界面缺陷密度,约为 $1.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ^[5]。顺磁共振实验观察到界面上的缺陷密度约为 $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 。这说明 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层结构的质量密切与其氢含量和氢的结合态相关

本文利用红外吸收谱,核反应方法和次级离子质谱分析给出了由等离子体淀积的 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜中氢浓度随热处理条件变化的研究结果。并进行了简单讨论。

2. 实验

$a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 多层膜是由 PECVD 工艺制备的,在制备中交替地通入纯 SiH_4 和混有氨气的 SiH_4 , 其中氨气和硅烷的混合比为 $r = (\text{NH}_3)/(\text{SiH}_4) = 4$ 。衬底温度自动控制在 $230^\circ\text{C} - 270^\circ\text{C}$, 淀积时射频功率为 13.5 W , 在改变气体时等离子体保持连续不断,淀积速率约为 1.1 \AA/s , 薄膜淀积在石英玻璃衬底上,共 52 层,各层厚度: $a\text{-Si:H}$ 为 $72 - 82 \text{ \AA}$; $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 为 $76 - 92 \text{ \AA}$ 。

* 1987年9月29日收到,1989年4月10日修改定稿。

将制备好的样品置于高纯 N_2 气中, 在不同温度下退火 30min. 然后, 利用红外吸收谱, 核反应方法, 次级离子质谱 (SIMS) 和透射电镜 (TEM) 对膜中氢外扩散出样品表面与其温度的依赖关系进行了测试和分析.

3. 实验结果和讨论

图 1 中曲线 (a) 是核反应法测得的一个多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 结构中平均原子浓度随退火温度的变化. 由图看出, 随退火温度增加 ($350^\circ\text{C} \leq T \leq 600^\circ\text{C}$) 结构中总的氢原子浓度单调下降. 温度低于 350°C 时, 氢浓度有较大值; 高于 350°C 后, 其值开始明显下降; 温度超过 500°C 后, 约 80% 的氢外扩散出样品; 当温度超过 600°C 后, 甚至发生微结晶, 但氢的浓度保持不变. 这表明多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜中氢的含量与退火温度有明显的依赖关系. 图 1

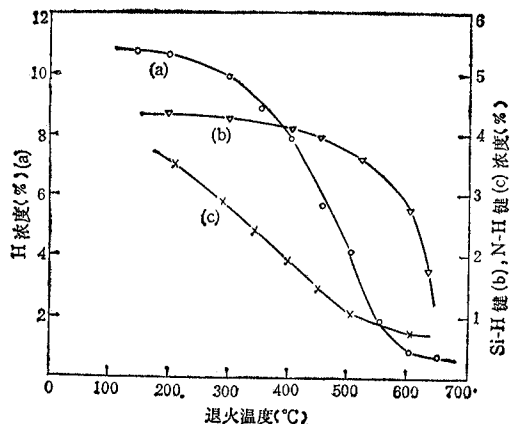


图 1 氢(a), Si-H 键(b) 和 N-H 键(c) 的浓度随退火温度的变化

曲线 (b) 和 (c) 是利用红外吸收谱仪 (IRS) 对样品 [Si-H(b), 在 2160cm^{-1} ; N-H(c), 在 3340cm^{-1}] 的测量结果. 由图看出, 随退火温度的增高, Si-H 键的浓度从退火开始到 400°C 前大体不变, 这表明氢的渗出发生在 N-H 键. 这一点与 Stein 等人^[4]的结果相似. N-H 键浓度随退火温度的下降呈线性关系. 而 Si-H 键浓度要在超过 450°C 后才开始明显下降.

SIMS 分析指出(见图 2), 经高温 (620°C , 30min) 退火后 $a\text{-Si:H}$ 层与 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 层的分界面变得不太明显; 在近表面的分界面, 则变得更不明显. 结构中组成各元素的原子比沿深度方向分布基本上恒定, 仅在表面约 350Å 的几层内氢原子浓度稍偏高, 而氮原

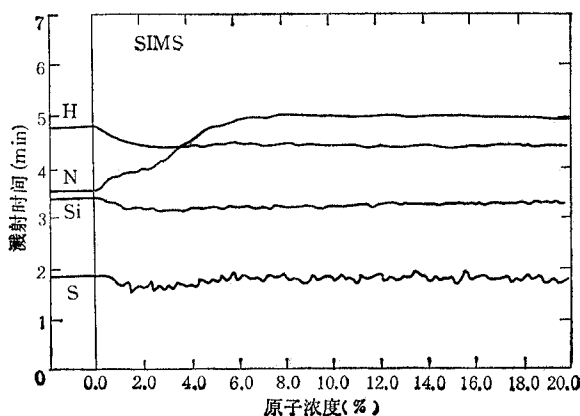


图 2 多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜的 SIMS 剖面分布
退火温度 620°C ; 时间 30min; 溅射速率约 $50\text{Å}/\text{min}$

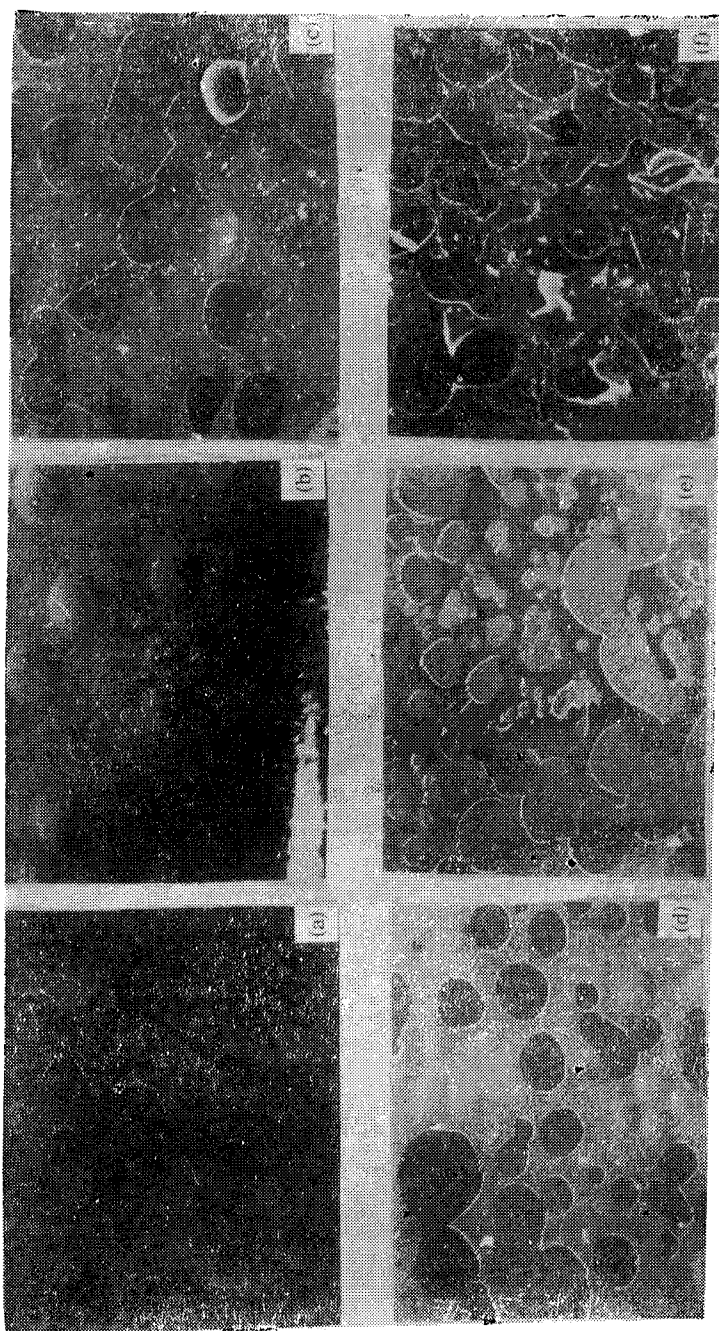


图3 不同退火温度下样品的表面状况

(a) 350°C 退火后, 100X; (b) 400°C 退火后, 50X; (c) 450°C 退火后, 50X; (d) 500°C 退火后, 50X; (e) 550°C 退火后, 50X; (f) 620°C 退火后, 50X;

子的浓度稍偏低。这与低温退火的结果不同^[1]。

图 3(a)–(f)是同一样品TEM的一组照片,它显示出了不同温度(350,400,450,500,550和620°C)退火后样品中氢外扩散出表面的状况。从图 3(a)–(b)看到,表面上有许多“气泡”。这是氢原子从 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 系统内向表面分离后形成的圆形或椭圆形小包。图 3(c)–(d)中的“气泡”的密度比图 3(a)–(b)中的增多,并且已有许多“气泡”变大,破裂,形成小坑;但又有一些新的“气泡”出现。这是由于经过 450°C 和 500°C 退火后氢原子从内层向外扩散的量不断增加引起的。在图 3(e)–(f)中退火温度升高到 550°C 和 620°C 时,已有更多的“气泡”变大后破裂,样品出现大面积龟裂或微结晶情况。

对上述实验结果提出几种可能的简单解释:

(1) 氢从多层 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 膜中不同位置外扩散出样品表面大致可分三个温度区间。对 $300^\circ\text{C} \leq T \leq 400^\circ\text{C}$, 氢(N-H键和Si-H键中)向外扩散主要来自N-H键;对 $400^\circ\text{C} \leq T \leq 500^\circ\text{C}$, 氢从大部分N-H键和部分Si-H键结构中释放出来(Si-H键中含量的40%左右);对 $500^\circ\text{C} \leq T \leq 620^\circ\text{C}$, 由Si-H键浓度明显下降看出来来自不同深度的大量氢的外扩散使很多“气泡”变大后破裂,样品表面出现大面积龟裂或微结晶。

(2) 当温度低于500°C时,许多研究者指出^[6–7],氢的外扩散可以解释为具有激活能为1.5eV的扩散过程;当温度超过500°C后,氢从样品中渗出需要的激活能等于Si-H键的结合能(3.4eV)加上向外扩散的激活能(1.5eV)。这说明氢原子断键后,从结构中以扩散系数 D 向外扩散有两个过程,即断开被束缚的键和断键后的扩散过程。发生这两个过程需要的激活能分别为3.4eV和1.5eV。

(3) 氢从 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 系统向外扩散的特性与从 $a\text{-Si:H}$ 或 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 系统中向外扩散的特性不同,可以认为是由于 $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜与 $a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-SiN}_x\text{:H}$ 薄膜的性质不同,因为多层调制膜存在着多界面结构;此外还与材料中氢的含量和氢的结合态,悬挂键浓度以及这种多层膜系统的微结构等因素有关,界面结构是比较复杂的,正在进一步研究。

参 考 文 献

- [1] B. Abeles, T. Tiedje, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983)21, 2003–2006.
- [2] J. Kaklions, H. Fritzsche, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984)16, 1602–1605.
- [3] T. Tiedje, B. Abeles, *Appl. Phys. Lett.*, **45**(1984)2, 179–181.
- [4] H. J. Stein et al., *J. Electrochem. Soc.*, **126**(1979)10, 1750–1754.
- [5] B. A. Wilson et al., *Solid State Commun.*, **55**(1985)2, 105–109.
- [6] N. Sol et al., *J. Non-Cryst.*, **35/36**(1980)3, 291–296.
- [7] D. E. Carlson, C. W. Magee, *Appl. Phys. Lett.*, **33**(1978)1, 81–83.

A STUDY OF THE HYDROGEN CONTENT IN $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ MULTILAYER FILMS

Zhang Tongjun

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou)

Abstract The hydrogen effusion and its temperature dependence in semiconducting amorphous $a\text{-Si:H}/a\text{-SiN}_x\text{:H}$ multilayer films prepared by PECVD has been studied using IR absorption, nuclear reaction method, SIMS and TEM. Some possible interpretations are presented for out-diffusion of hydrogen in the films.

Key words Amorphous silicon; Multilayer films; Annealing treatment; Out-diffusion of hydrogen