

辉光放电无定形锗硅合金膜的红外吸收和氧的扩散

林 树 汉

(物理学系)

本工作主要着眼于锗硅合金 ($\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x:\text{H}$) 红外吸收谱的某些变化和生长参数的关系, 以寻求较合适的生长条件。实验中改变的参数有三个: 锗含量, 衬底温度, 射频功率。我们首次观察到空气中的氧能扩散进某些条件下生长的锗硅合金膜。

样品的制备和测量 所用无定形锗硅合金膜, 是在射频辉光放电中分解一定体积比的硅烷(SiH_4)和锗烷(GeH_4)淀积而成。硅烷、锗烷的纯度为99.999%, 水和氧的含量都少于五百万分之一。红外测量的样品是淀积在粗抛过的高阻硅单晶片上。用涡旋分子泵把真空室抽空至真空度高于 3×10^{-8} 托, 然后通进硅烷和锗烷, 按所要求的体积比进行混和, 并把总压力固定在0.25托。锗的含量 x 在0和0.75之间变化, 衬底温度在228—372°C之间变化, 射频功率在2—5 W之间变化, 该功率是加于直径为4吋的电极上。控制淀积时间, 就可以达到所需厚度, 一般为1.5—6微米。

红外吸收用Perkin Elmer 567双光束红外谱仪进行测量, 测量光束垂直入射于样品, 而参考光束则垂直入射于另一片经过同样打磨的、与样品匹配的单晶硅片上。测量的光谱范围为200—4000 cm^{-1} 。氧的扩散, 是通过测量Si—O和Ge—O伸张模的积分强度得到的。

实验结果和讨论 在我们的典型红外吸收谱中(图1), 发现存在Si—H, Si—H₂, Ge—H, Ge—H₂键伸张模和摇摆模以及Si—H₂键弯曲模的吸收, 它们的峰值位置和已发表的工作^[1,2]是一致的。

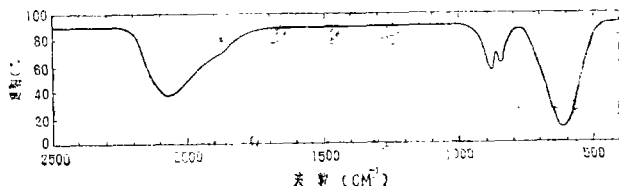


图1 衬底温度为230°C, 射频功率为3W, 锗含量等于50%的锗硅合金膜的红外吸收谱。

通过分别改变衬底温度、锗含量, 以及射频功率, 我们发现硅—氢伸张模以及对应的弯曲模对淀积条件较敏感, 而摇摆模则没有明显的变化。这和C.F.Feng等^[3]对无定形硅的研究结果是一致的。在我们的实验范围内, 较高的衬底温度, 较小的射频功率, 以及较低的锗含量都有利于减少伸张模在2080 cm^{-1} 处的吸收, 增加在2000 cm^{-1} 处的吸收, 并减少相应的弯曲模的吸收。我们用 $R = I_{2080}/I_{2000}$ 表示伸张模分别于2080与2000 cm^{-1} 处

吸收的积分强度的比值, 并把它作为研究合金膜性质随淀积条件变化的一个实验参数, 其结果为表 1 所示。

表 1

样 品	锗含量 (%)	衬底温度 (°C)	射频功率 (W)	R	60天后 Si—O Ge—O 吸收
SiGe 187	50	275	3	1.0	很少
SiGe 188	50	275	2	0.90	无
SiGe 189	50	275	5	1.38	$2.0 \times 10^{-4} \text{cm}^{-2}$
SiGe 190	50	275	3	0.98	很少
SiGe 191	50	280	3	1.90	$8.0 \times 10^{-4} \text{cm}^{-2}$
SiGe 198	50	310	3	<0.5	无
SiGe 202	14	300	3	<0.4	无
SiGe 205	45	300	3	0.7	无
SiGe 208	74	300	3	0.65	无

当样品从真空室中取出后立刻进行测量, 没有测得 Si—O 或 Ge—O, 这同已发表的文献[1, 2]是一致的。但是, 随着时间的增长, 我们发现 R 值较大 (超过 1.0) 的样品, 存在不同程度的氧扩散。表现在大约 700 至 1200cm^{-1} 宽的吸收带的出现并随时间增长而增大。最明显的吸收峰位于 1050 和

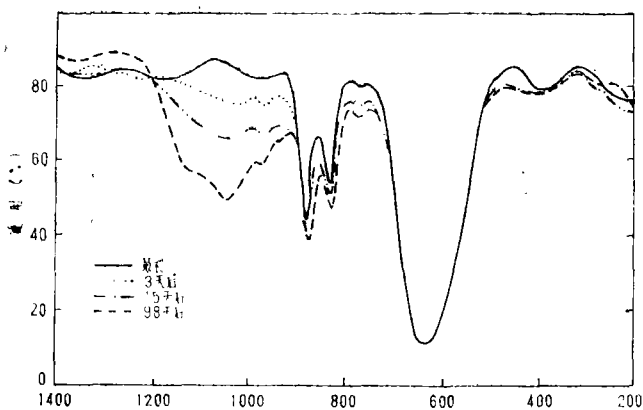


图 2 $R=2.0$ 的锗硅合金膜中 Si—O 和 Ge—O 红外吸收谱随时间变化的情况。

855cm^{-1} 。这二吸收峰分别为 Si—O 和 Ge—O 键伸张模吸收。在某些 R 值很大 ($R > 1.8$) 的样品中, 我们还发现在 $2830-2950 \text{cm}^{-1}$ 处出现一对很小、但确实存在的吸收峰, 这对吸收峰随着 Si—O、Ge—O 峰的增大而增大。这对吸收峰很可能是 O—H 键伸张模的对称与反对称吸收峰。图 2 示出一片 $R=2.0$ 的样品的红外吸收随时间的变化, 我们可以看到 Si—O、Ge—O 的吸收随时间而增大。

图 3 表示了几种不同 R 值的锗硅合金样品中, 氧含量随时间的增大情况。我们看到, 开始时氧扩散进合金膜的速度较快, 以后逐渐变慢。R 值越大, 氧扩散趋于饱和的时间越长, 含氧量也越高。

我们还对以前哈佛小组用直流辉光放电法制备的部分锗硅合金样品重新进行测量, 同样发现低衬底温度生长的样品 R 值较大, 且有 Si—O、Ge—O 键吸收峰的存在。

最近H. Wagner和 W. Beyer^[4]提出, 无定形硅红外吸收谱中硅—氢伸张模区的双峰主要是和结构的环境影响相联系, 红外测量可以用来区分密致的或疏松的材料。这个观点可以被用来解释我们的实验结果。在我们的实验中, 较高的衬底

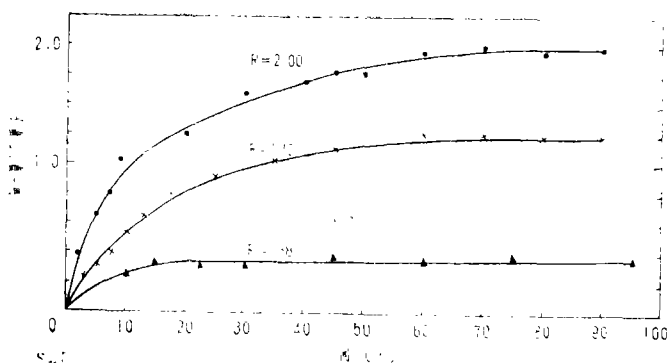


图3 生长后放置于空气中的某些 R 值较大的锗硅合金膜中氧含量随时间增长的情况

温度、较小的功率和较少的锗含量看来都是有利的生长较为密致的合金膜的条件。在高的衬底温度下, 生长面上的原子能量较高, 容易移动而和其他原子键合, 大大减少了生成膜中的空位和空穴, 因而生成的膜较密致。而小的射频功率会减少大能量离子对新生成膜的轰击, 减少缺陷。根据文献[2]的工作, 在生长锗硅合金时, 由于氢和硅结合比氢和锗结合的优先率大达十倍, 所以和锗相联系的缺陷并没有或一部分没有被氢所补偿。另外Ge—H键也较弱, 容易产生重构的Ge—Ge长键。这有可能使锗含量较高的合金没有那么致密, 使空气中的氧容易扩散进合金中。其实, 在纯无定形锗中, 氧是很容易扩散进去的。

最近哈佛小组用高分辨率透射电子显微镜对不同 R 值的样品进行研究, 发现从 R 值较大的样品上测得的非聚合区域的直径, 远比从 R 值较小的样品上测得的大, 这从另一侧面支持了我们关于 R 值大的样品较为疏松的观点。

结 论

1. 在刚生长的锗硅合金膜中, 没有发现氧的存在。这和以前文献的结果是一致的。
2. 在我们的实验范围内, 高的衬底温度, 低的射频功率和低的锗含量有助于减少 R 值。这里 R 值表示硅—氢键分别在 2080cm^{-1} 和 2000cm^{-1} 处红外吸收峰的积分强度比。
3. 我们首次发现 R 值大($R > 1.0$)的样品具有不同程度的氧的扩散现象。 R 值越大, 空气中的氧越容易扩散进去, 且达到饱和时氧的含量也越高。
4. R 值的大小, 有可能作为判别合金膜的致密程度的一种量度。 R 值越大, 材料就越疏松。

参 考 文 献

- [1] W. Paul, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 46 (1981), 1016.
- [2] W. Paul, in *Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors*, Vol. 25 of Springer Series in Solid State Sciences, edited by F. Yonezawa (Springer, Heidelberg, 1981), 72.
- [3] C. J. Fang, et al., *J. Non-Crystalline Solids*, 35/36 (1980), 255.
- [4] H. Wagner and W. Beyer, *Solid State Comm.*, 48 (1983), 595.