

# 射频溅射无定形硅性质研究

费庆宇 章佩娴 彭少麒  
(物理学系)

硅烷( $\text{SiH}_4$ )辉光放电分解法(GD法)和射频溅射法(SP法)是制备氢化无定形硅(a-Si:H)薄膜的两种主要方法。前人<sup>[1,2]</sup>采用GD法制成禁带缺陷态密度很低的a-Si:H薄膜,并成功地掺入磷和硼,制成n型或p型的无定形半导体材料。用SP法制备的a-Si:H薄膜,由于禁带缺陷态密度较大,早期被认为不适于作器件材料。近年来,通过改变沉积参数,使射频溅射无定形硅的性质有所改善。但是从光电导和光致发光强度说明,目前的工艺尚未能把缺陷态密度减到最小<sup>[3]</sup>。这种a-Si:H薄膜性质还不能令人满意。

我们在比较不同作者的实验结果后认为,可能仍有某些沉积参数尚未引起重视。本工作的目的:探讨SP法中已发现的或被忽视的一些沉积参数,对a-Si:H薄膜性质的影响。

## 一、实 验

制备a-Si:H(或a-Si)薄膜的沉积试验条件如下:

氢气分压力对氩气分压力的比 $P_{\text{H}}/P_{\text{Ar}}$  0—1

氢氩混合气体总压力 $P_{\text{Ar+H}}$  5—120mtorr

基本压力  $5 \times 10^{-5}$  torr

固定射频功率(11.5MHz) 2kW(4kV)

固定靶与衬底间距 3.3cm

沉积率 2—3 $\text{\AA}/\text{s}$

衬底温度 250 $^{\circ}\text{C}$

硅靶温度 水冷或270 $^{\circ}\text{C}$

衬底 玻璃、硅片、铝箔

a-Si:H(或a-Si)膜厚 1.5—2 $\mu\text{m}$

直流电导率 $\sigma_{\text{p}}$ 及其随温度的变化(由此算得电导激活能 $E_{\sigma}$ )在一个真空系统中测得。a-Si:H(或a-Si)材料的光学性质用椭圆偏振光谱法测得<sup>[4,5]</sup>。光学禁带宽度 $E_{\text{opt}}$ 通过 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 对 $h\nu$ 的关系曲线中的线性部分的外推截距来决定<sup>[6]</sup>。氢含量 $C_{\text{Ar}}$ (定义为单位体积内的氩原子数与硅原子数之比)用氩背散射方法测定<sup>[7]</sup>。硅氢键密度 $N_{\text{H}}$ 和氢含量 $C_{\text{H}}$ (定义为 $N_{\text{H}}/N_{\text{Si}}$ ,  $N_{\text{Si}}$ 为晶态硅的密度,  $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22}\text{cm}^{-3}$ )根据红外吸收

光谱法参照Brodsky等<sup>(9)</sup>提出的方法估算。光电导率 $\Delta\sigma_p$ 在能量 $h\nu = 1.96\text{eV}$ ，能流密度 $I \approx 1 \times 10^{16}\text{photon/s}\cdot\text{cm}^2$ 的光照射下测得。

## 二、结果与讨论

结果见图1—图6。

1. 根据Paul等<sup>(11)</sup>提出的想法，我们认为把 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ 作为一个沉积参数是有意义的。为了说明 $P_{\text{H}_2}$ 与 $P_{\text{Ar}}$ 能否相比的重要性，我们采用固定 $P_{\text{Ar}+\text{H}_2}$ ，改变 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ ，测定a—Si:H薄膜的性质随 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ 的变化，从而得到了一些新的实验结果(图1)。它说明了 $P_{\text{H}_2}$ 与 $P_{\text{Ar}}$ 能否相比以及 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ 对a—Si:H薄膜性质有重要影响。

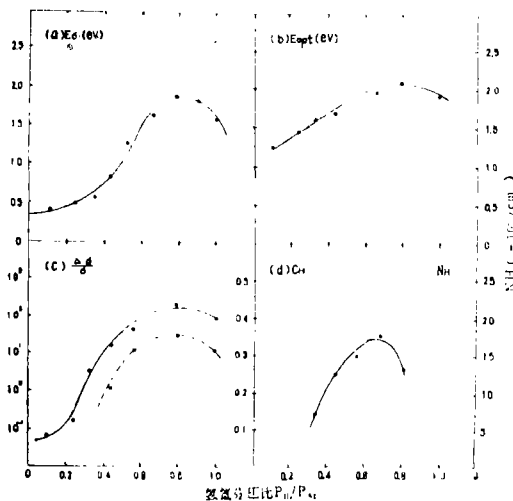


图1. 电导激活能 $E_{\sigma}$ ，光学禁带宽度 $E_{opt}$ ，光电导率 $\Delta\sigma_p/\sigma$ ，硅氢键密度 $N_H$ 和氢的含量 $C_H$ 随氩氦分压比 $P_{H_2}/P_{Ar}$ 的变化。

衬底温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$ ，靶水冷。

——固定 $P_{Ar+H_2} = 20\text{mtorr}$ 。

.....固定 $P_{Ar+H_2} = 5\text{mtorr}$ 。

值得注意的是，当总压力 $P_{\text{Ar}+\text{H}_2} = 20\text{mtorr}$ 时， $\Delta\sigma_p/\sigma$ 在 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.8$ 处出现峰值。当 $P_{\text{Ar}+\text{H}_2} = 5\text{mtorr}$ 时， $\Delta\sigma_p/\sigma$ 也在 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.8$ 处出现峰值(图1C)。显然这两种情况下 $P_{\text{H}_2}$ 是不相等的，而 $\Delta\sigma_p/\sigma$ 都出现峰值，这说明 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ 在某种程度上是独立地影响着a—Si:H薄膜的性质，不能把 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}}$ 的作用和 $P_{\text{H}_2}$ 的作用等同起来。有关机理值得进一步研究。

### 2. 硅靶温度 $T_t$ 对a—Si:H薄膜性质的影响

根据Fritzsche等<sup>(9)</sup>用射频硅烷辉光放电分解法(rfGD法)得到的实验结果以及rfGD法和SP法的某些相似性，我们的实验证实了，在射频溅射法中，阴极硅靶温度对阳极上形成的a—Si:H薄膜的性质可能会产生一定影响的设想(图2, 3)。

图2的两条曲线，在靶温不同，而其它条件完全相同时，对每个总压力 $P_{\text{Ar}+\text{H}_2}$ ，都出现靶温较高， $\Delta\sigma_p/\sigma$ 较大。

图3显示，靶温为 $30^\circ\text{C}$ 时， $\Delta\sigma_p/\sigma$ 的最优化条件为 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.8$ ，而靶温为 $270^\circ\text{C}$ 时， $\Delta\sigma_p/\sigma$ 的最优化条件为 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.18$ ，这说明，适当提高靶温，用较少的氢气可以达到同样的效果，有助于氢对悬挂键的饱和。

### 3. 氩压力对薄膜性质的影响以及氩压力效应的来源问题

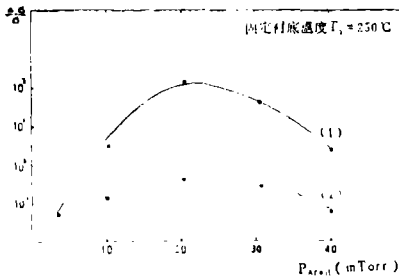


图2 不同靶温下光电导率 $\Delta\sigma_p/\sigma$ 随气体总压力 $P_{Ar+H}$ 的变化。  
——靶温 270°C。……靶温 30°C。  
固定 $P_H/P_{Ar} = 0.18$ 。  
固定衬底温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 。

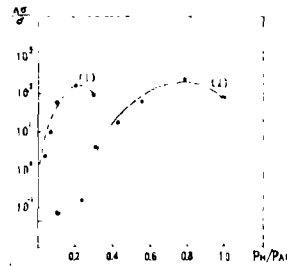


图3 不同靶温下相对光电导 $\Delta\sigma/\sigma$ 随氢氢分压比 $P_H/P_{Ar}$ 的变化。  
……靶温 $T_t = 270^\circ\text{C}$ 。  
——靶温 $T_t = 30^\circ\text{C}$ 。  
固定 $P_{Ar+H} = 20\text{mTorr}$ 。  
固定衬底温度 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 。

图4、5、6的结果说明了氩压力 $P_{Ar}$ 这一参数的重要性(掺入少量氢是为了获得可测的光电导)。当 $P_H/P_{Ar} = 0.08$ ,  $P_{Ar+H}$ 由5mTorr增加到30mTorr,发现 $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_{\sigma}$ 和 $E_{opt}$ 随 $P_{Ar+H}$ 是非单调变化的,在 $P_{Ar+H} = 20\text{mTorr}$ 时, $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_{\sigma}$ 和 $E_{opt}$ 同时出现峰值。

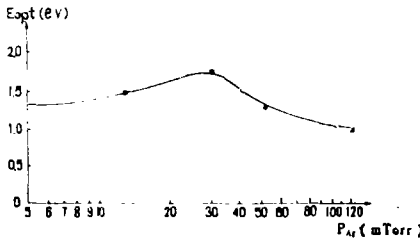


图4 在纯氩气中溅射,光学禁带宽度 $E_{opt}$ 与氩气压力 $P_{Ar}$ 的关系曲线。  
衬底温度 $T_s = 30^\circ\text{C}$ 。靶温 $T_t = 30^\circ\text{C}$ 。

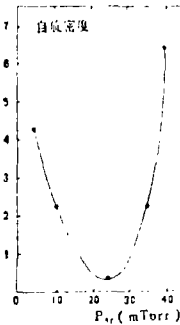


图5 在纯氩气中溅射,电子自旋密度与氩气压力 $P_{Ar}$ 的关系曲线。  
底温度 $T_s = 30^\circ\text{C}$ 。靶温 $T_t = 30^\circ\text{C}$ 。

在纯氩气中溅射,当 $P_{Ar}$ 由5 mTorr增加到20mTorr,  $E_{opt}$ 单调增大,而自旋密度减小<sup>(9)</sup>。我们把 $P_{Ar}$ 的变化范围扩大,当 $P_{Ar}$ 由5 mTorr增加到120mTorr,发现 $E_{opt}$ 随

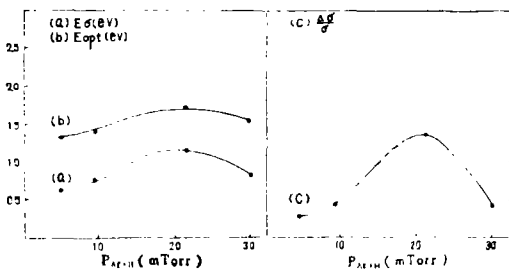


图6 在氢氩混合气体中溅射,电导激活能 $E_{\sigma}$ ,光学禁带宽度 $E_{opt}$ ,光电导率 $\Delta\sigma_p/\sigma$ 与气体总压力 $P_{Ar+H}$ 的关系曲线。  
固定 $P_H/P_{Ar} = 0.08$ 。 $T_s = 250^\circ\text{C}$ 。  
 $T_t = 270^\circ\text{C}$ 。

$P_{Ar}$ 作非单调性变化;当 $P_{Ar} = 30\text{mTorr}$ ,  $E_{opt}$ 出现峰值(图4);当 $P_{Ar}$ 由5 mTorr增加到40mTorr,自旋密度随 $P_{Ar}$ 作非单调性变化;当 $P_{Ar} = 25\text{mTorr}$ ,自旋密度出现最小值(图5)。

对于氩压力效应的来源问题有不同的解释<sup>[3,9,10]</sup>。

在本工作中,当  $5\text{ mtorr} < P_{Ar} < 20\text{ mtorr}$ ,  $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 和 $E_{opt}$ 随 $P_{Ar}$ 单调增大;当  $20\text{ mtorr} < P_{Ar} < 120\text{ mtorr}$ ,  $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 和 $E_{opt}$ 随 $P_{Ar}$ 单调减小。而Pawlewicz<sup>[10]</sup>报告,在 $25\text{ mtorr} < P_{Ar} < 150\text{ mtorr}$ 范围内,随 $P_{Ar}$ 增大 $C_{Ar}$ 单调减小(用电子束激发的x射线能谱法测定)。

我们用背散射方法测定 $C_{Ar}$ 的结果表明,当 $P_{Ar}$ 很低时,随 $P_{Ar}$ 增大, $C_{Ar}$ 有增大的趋势;当 $P_{Ar}$ 较高时,随 $P_{Ar}$ 增大, $C_{Ar}$ 有减小的趋势(表1)。

表1 a—Si薄膜中的氩含量 $C_{Ar}$ 随氩压力 $P_{Ar}$ 的变化  
( $C_{Ar}$ 用氩背散射方法测得)

$P_{Ar}(\text{mtorr})$	2	5	90	120
$C_{Ar}(\%)$	7.41	8.73	8.96	7.02

制备条件:衬底温度 $T_s = 30^\circ\text{C}$ , 硅靶温度 $T_t = 30^\circ\text{C}$ 。

综合前人<sup>[9,10]</sup>及本工作的结果:5—120mtorr范围内, $C_{Ar}$ 与 $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 、 $E_{opt}$ 是同步变化的。当 $C_{Ar}$ 增大, $\Delta\sigma/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 、 $E_{opt}$ 也增大;当 $C_{Ar}$ 减小, $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 和 $E_{opt}$ 也减小,这就进一步证实了氩含量对a—Si(或a—Si:H)性质的影响是重要的。

Knights报告,用GD法制备的a—Si:H薄膜,当氩含量增加时,会引起光致发光和光电导的减小,因而认为氩对a—Si:H薄膜的性质起有害作用。然而在本工作中, $\Delta\sigma_p/\sigma$ 、 $E_\sigma$ 和 $E_{opt}$ 是随 $C_{Ar}$ 同步变化的,说明合适的氩含量可能起到一些有益的作用。总之氩组分对a—Si(或a—Si:H)材料的结构和特性的影响值得进一步研究。

### 参 考 文 献

- [1] Spear W.E., *Adv. Phys.*, 23(1974), 523.
- [2] Le Comber P. G., Madan. A. and Spear, W. E., *J Non-Crystalline Solids*, 11 (1972), 219.
- [3] Anderson D.A., Modell, G., Paesler, M. A. and Paul W., *J. Vac. Technol.*, 16 (1979), 906-912.
- [4] 莫党、陈树光、余玉贞、黄炳忠, *物理学报*, 29(1980), 678.
- [5] Zaininger K. H. and Pevezs A. G., *RCA Review*, March. (1964), 85-115.
- [6] Tsai C.C. and Fritesche H., *Solar Energy Materials*, 1 (1979), 29-42.
- [7] Chu Wei-Kan, *New Uses of Ion Accelerators* (ed. J. F. Ziegler), New York, (1975), 135.
- [8] Brodsky M. H., Cardona, M. and Cuomo, J. J., *Phys. Rev.*, B16 (1977), 3556-3571.

- [9] Peng Shaoqi, Yu Brugcai, Zhang Peixian and Ye Xianjing, *J. Physique*. (to be published)
- [10] Pawlewicz w. T., *J. Appl. Phys.*, 49 (1978), 5595
- [11] Freeman E. C. and Paul W., *Phys. Rev. B*18 (1978), 4288-4300.

## Properties of RF Sputtered Amorphous Silicon

Fei Qingyu, Zhang Peixian, and Peng Shaoqi

### Abstract

In this paper we report the relationships between the properties of rf sputtered hydrogenated amorphous silicon (a-Si:H) and some deposition parameters, and point out originally the influences of the silicon target temperature ( $T_t$ ) on the properties of a-Si:H. As the partial pressure ratio ( $P_{H}/P_{Ar}$ ) between hydrogen and argon during sputtering is increased from 0 to 1 (for fixed total pressure of argon hydrogen gas mixture  $P_{Ar+H} = 5$  or 20 mtorr), the variations with  $P_{H}/P_{Ar}$  of conductivity activation energy ( $E_{\sigma}$ ), optical gap ( $E_{opt}$ ), photoconductivity ( $\Delta\sigma_p/\sigma$ ) and the content of hydrogen ( $C_H$ ) of a-Si:H samples are nonmonotonic and synchronous. The properties listed above have their maximums at the same region of  $P_{H}/P_{Ar}$  (about 0.8). For fixed  $P_{H}/P_{Ar}$ , as the total pressure ( $P_{Ar+H}$  or  $P_{Ar}$ ) during sputtering is increased from 5 to 120 mtorr, the variations with  $P_{Ar+H}$  (or  $P_{Ar}$ ) of  $E_{\sigma}$ ,  $E_{opt}$ ,  $\Delta\sigma_p/\sigma$  and the argon content ( $C_{Ar}$ ) of the samples are also nonmonotonic and synchronous, the maximums of such properties appear at the same total pressure region (about 20-30 mtorr). We suggest that the  $P_{H}/P_{Ar}$  and  $T_t$  may be important deposition parameters, and further investigation for the effects of  $C_{Ar}$  on the structure and properties of a-Si:H is necessary.