

# 热丝化学气相沉积技术低温制备多晶硅薄膜 的结构与光电特性\*

汪六九<sup>1)2)</sup> 朱美芳<sup>1)†</sup> 刘丰珍<sup>1)</sup> 刘金龙<sup>1)</sup> 韩一琴<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>中国科学院研究生院物理系,北京 100039)

<sup>2)</sup>中国科学院半导体研究所,北京 100083)

(2003 年 1 月 21 日收到,2003 年 3 月 28 日收到修改稿)

以金属 W 和 Ta 为热丝,采用热丝化学气相沉积,在 250°C 玻璃衬底上沉积多晶硅薄膜.研究了热丝温度、沉积气压、热丝与衬底间距等沉积参数对硅薄膜结构和光电特性的影响,在优化条件下获得晶态比  $X_c > 90\%$ , 暗电导率  $\sigma_d = 10^{-7} \sim 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , 激活能  $E_a = 0.5 \text{eV}$ , 光能隙  $E_{\text{opt}} \leq 1.3 \text{eV}$  的多晶硅薄膜.

关键词:多晶硅薄膜,热丝化学气相沉积,光电特性

PACC: 8115H, 6855, 7840E

## 1. 引言

在玻璃衬底上低温(250°C)制备的多晶硅薄膜是廉价、稳定、高效太阳能电池的首选材料,也是目前硅薄膜电池新的探索.低温下制备多晶硅薄膜材料的技术主要有等离子体增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, 简称 PECVD)和热丝化学气相沉积(hot-wire chemical vapor deposition, 简称 HWCVD, 热丝技术)等.与成熟的 PECVD 技术相比,HWCVD 技术比较新颖,它通过高温热丝热催化分解  $\text{SiH}_4$  气体,分解基元直接或经过气相反应后到达衬底表面形成硅薄膜<sup>[1]</sup>.HWCVD 技术具有高沉积速率、高硅烷利用率等优点,制备的非晶硅薄膜有好的稳定性,目前受到了广泛关注.HWCVD 技术在制备非晶硅薄膜太阳能电池上已取得了可喜的成果,如德国 Kaiserslautern 大学 pin 结构全热丝生长的电池效率为  $8\% (0.8 \text{cm}^2)$ <sup>[2]</sup>,美国国家再生能源实验室(NREL)用 HWCVD 技术在  $13 \text{nm/s}$  的高沉积速率下制备的 pin 结构非晶硅薄膜电池的初始效率达  $5.7\%$ <sup>[3]</sup>.除了具有高沉积速率( $> 1 \text{nm/s}$ )优点,在高氢稀释度条件下,HWCVD 技术可提供高密度原子 H,使硅网络充分弛豫,有利于薄膜的晶化<sup>[4]</sup>,将该技术应用于制备微晶硅和多晶硅薄膜电池成为目前

研究热点.本文研究了沉积参量对晶态硅薄膜结构和光电特性的影响,获得制备优质多晶硅薄膜的工艺参数.

## 2. 实验方法

为增加 HWCVD 反应气流的稳定性与薄膜的均匀性,进气口采用喷头式结构,在进气口与衬底之间平行引入两根直径为 0.5mm 高纯金属丝,热丝间距为 4.0cm.热丝的温度通过 SCI-1L 型红外测温仪测量,气流从垂直方向喷向热丝与衬底,热丝与衬底间距在 2.5—5.4cm 范围内可调.为防止可能的污染,在沉积前后有一挡板将样品与热丝隔开,薄膜制备前采用原子 H 高温处理热丝.沉积系统的背景真空为  $5.0 \times 10^{-4} \text{Pa}$ .

实验中反应气体采用高氢稀释硅烷(稀释度  $R_H = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4 + \text{H}_2] = 98\%$ ),衬底温度( $T_s$ )固定在 250°C.通过改变沉积气压( $P_g$  为 2.5—80Pa),热丝温度( $T_f$  为 1500—1900°C),热丝与衬底间距( $D_{fs}$ )等来研究沉积参量对硅薄膜的结构和光电特性的影响,同时还比较了用 W 和 Ta 作为热丝对薄膜性质的影响.

薄膜结构性质通过 x 射线衍射谱和 Raman 散射谱表征,薄膜厚度由 Deklet 台阶仪测量,薄膜的光电

\* 国家重点基础研究发展规划项目(批准号:G2000028208)资助的课题.

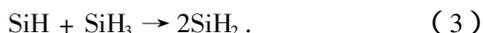
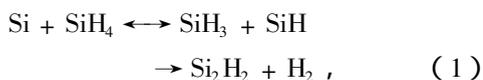
† E-mail: mzfzhu@gscas.ac.cn

特性通过透射谱和直流电导分析研究.

### 3. 实验结果与讨论

#### 3.1. 沉积气压对硅薄膜性质的影响

采用 W 丝作为热丝,  $T_f = 1780^\circ\text{C}$ ,  $D_{fs} = 5.4\text{cm}$ ,  $P_g$  变化范围为 2.5—80Pa. 通过对 Raman 散射谱高斯拟合计算出薄膜晶态比为  $X_c = I_c / (I_c + rI_a)$ , 式中  $I_c$  为表征晶态硅 TO 模 520 和 500  $\text{cm}^{-1}$  峰的积分强度之和,  $I_a$  为 480  $\text{cm}^{-1}$  非晶硅特征峰积分强度,  $r$  为晶态硅和非晶硅的俘获截面之比, 为 0.88<sup>[5]</sup>. 图 1 给出沉积气压对晶态比和沉积速率 ( $R_d$ ) 的影响. 可以看出, 随  $P_g$  的增加,  $X_c$  和  $R_d$  均上升, 当  $P_g = 50\text{Pa}$  时达到最大, 这时  $X_c = 78\%$ ,  $R_d = 0.56\text{nm/s}$ ; 当  $P_g > 50\text{Pa}$  时,  $X_c$  和  $R_d$  都有下降.  $X_c$  和  $R_d$  随  $P_g$  变化与高沉积气压下的气相反应有关. 硅烷通过热丝分解成 Si 和 H  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 4\text{H}$ . 低压条件下反应基元的平均自由程大于  $D_{fs}$ , 它们可以直接扩散到衬底表面, 生长薄膜. 而高压条件下平均自由程小于  $D_{fs}$ , 气相反应将发生<sup>[6]</sup>. 用理想气体物态方程可以估算基元平均自由程与气压的关系, 以  $D_{fs} = 3.0\text{cm}$  为例, 只有当  $P_g \leq 10^{-1}\text{Pa}$  时, 平均自由程  $L \geq D_{fs}$ , 因此对于  $P_g = 2.5\text{—}80\text{Pa}$  条件都发生气相反应. 气相反应动力学过程十分复杂, 详细和确切的描述仍很困难, 主要的反应包括:



以上化学反应式表明, 产生的主要反应基元是  $\text{SiH}_3$  和 H, 这两种基元有利于薄膜生长和晶化<sup>[4,7]</sup>, 因此  $P_g$  的增加提高  $\text{SiH}_3$  和 H 浓度, 从而提高  $X_c$  和  $R_d$ . 然而由于有些反应是可逆的, 过高的  $P_g$  反而不一定有利于晶化和生长.

图 2 给出多晶硅薄膜的室温暗电导率 ( $\sigma_d$ ) 随  $P_g$  的变化. 可以看出, 随  $P_g$  的增加,  $\sigma_d$  明显上升, 当  $P_g$  增加到 50Pa 时,  $\sigma_d$  趋于饱和, 其规律与  $X_c$  和  $R_d$  随  $P_g$  的变化基本一致.

根据以上实验结果, 可取 50Pa 作为最佳沉积气

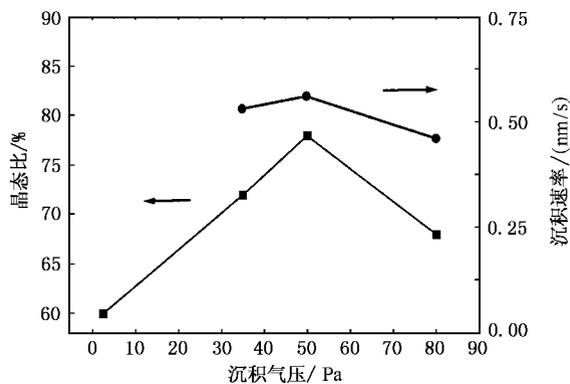


图 1 晶态比、沉积速率与沉积气压的关系

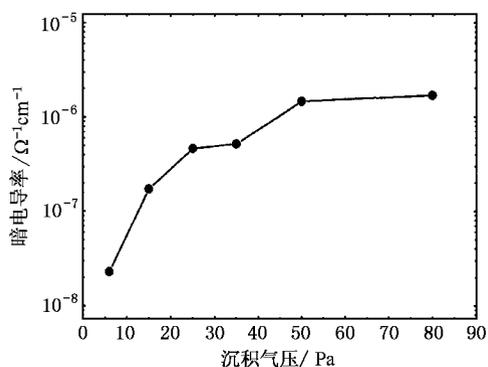


图 2 室温下暗电导率与沉积气压的关系

压, 获得晶态比  $X_c = 78\%$ , 沉积速率  $R_d = 0.56\text{nm/s}$ , 暗电导率  $\sigma_d = 1.6 \times 10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  的多晶硅薄膜.

#### 3.2. 热丝温度对硅薄膜性质的影响

取  $D_{fs} = 5.4\text{cm}$ ,  $P_g = 50\text{Pa}$ ,  $R_H = 98\%$ ,  $T_f$  在 1500—1900 $^\circ\text{C}$  范围内变化. 图 3 给出采用 W, Ta 作热丝,  $T_f$  对硅薄膜晶态比的影响. 对 Ta 丝, 当  $T_f < 1600^\circ\text{C}$  时薄膜为非晶态,  $T_f = 1700^\circ\text{C}$  时薄膜晶态比达 80%, 进一步增加  $T_f$  晶态比没有明显的增加, 表明热丝温度有从非晶态到晶态的阈值; 用 W 为热丝时,  $X_c$  随  $T_f$  变化呈现与 Ta 为热丝时相似的变化趋势, 只是其阈值稍高. 通过薄膜的红外光谱计算薄膜的氢含量 ( $C_H$ ), 结果表明,  $T_f < 1700^\circ\text{C}$  时,  $C_H$  为 5.0% 左右; 随  $T_f$  的增加,  $C_H$  减小, 当  $T_f = 1780^\circ\text{C}$  时,  $C_H$  为 1.5% 左右. 这很可能是由于高的  $T_f$  对衬底有较强的热辐射, 使 H 含量降低.

图 4 给出 Ta 为热丝时得到的室温下硅薄膜的光 ( $\sigma_p$ ) 暗 ( $\sigma_d$ ) 电导率随  $T_f$  的变化结果. 可以看出,

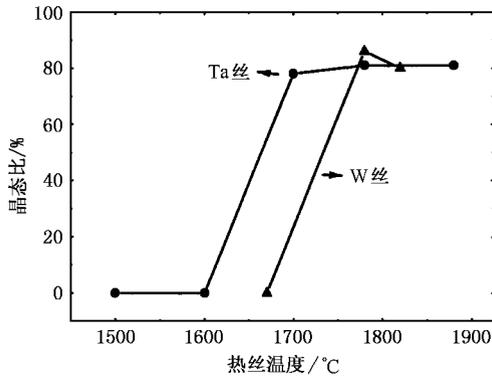


图 3 晶态比与热丝温度的关系

$\sigma_d$  随  $T_f$  增加而增加,  $T_f < 1700^\circ\text{C}$  时,  $\sigma_d \approx 10^{-10} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_p \approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 光暗电导比为  $10^4$  量级, 为典型的非晶硅材料;  $T_f \geq 1700^\circ\text{C}$  时,  $\sigma_d \approx 10^{-7} - 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma_p \approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , 且光、暗电导率出现饱和, 这与  $X_c$  随  $T_f$  的变化规律相同.

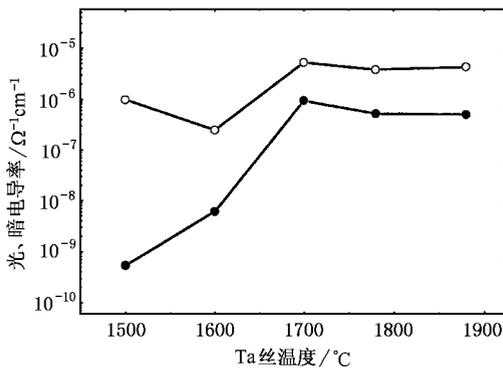


图 4 光(○)、暗(●)电导率与 Ta 丝温度的关系

图 5 给出 Ta 为热丝时在不同  $T_f$  下生长的硅薄膜的光吸收谱. 可以看出, 在  $T_f < 1700^\circ\text{C}$  时薄膜光能隙  $E_{opt} > 1.6\text{eV}$ , 相应于非晶硅的光能隙, 这与电学性质测量相符; 随  $T_f$  的提高, 长波方向吸收明显增加, 光能隙红移, 当  $T_f \geq 1780^\circ\text{C}$  时,  $E_{opt} < 1.25\text{eV}$ , 呈现出晶化硅薄膜吸收特性, 这对于拓宽太阳能电池的吸收谱有重要的实际意义.

Raman 散射谱和光、暗电导率结果共同验证了在  $T_f \geq 1700^\circ\text{C}$  时能得到较好的结构和电学特性; 根据光吸收谱,  $T_f \geq 1780^\circ\text{C}$  时制备的多晶硅薄膜能获得较低的光能隙, 因而优化选择  $T_f = 1780^\circ\text{C}$ , 既保证了高的晶化, 又有较好的光学和电学特性, 同时又避免了过高温下金属材料可能带来的污染.

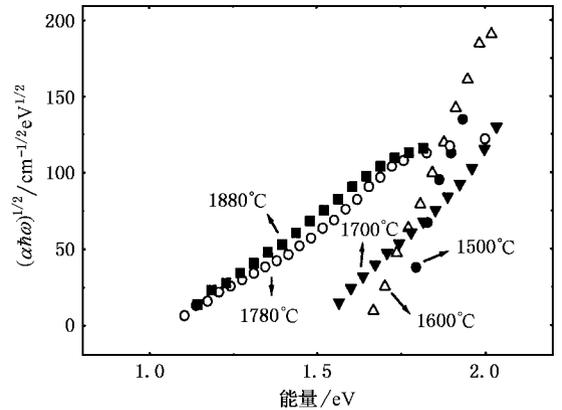


图 5 光能隙与 Ta 丝温度的关系

### 3.3. 热丝与衬底间距对硅薄膜性质的影响

根据以上实验结果, 该系列实验中选择  $P_g = 50\text{Pa}$ ,  $T_f = 1780^\circ\text{C}$  优化条件,  $R_H = 98\%$ , Ta 为热丝, 改变热丝与衬底间距  $D_{fs}$  (5.4—2.8cm) 制备硅薄膜. 表 1 列出该系列样品 Raman 散射谱结果. 从表 1 可以看出, 该系列样品的  $X_c$  随  $D_{fs}$  的减小有急剧增加, Si-Si TO 峰从  $518.4\text{cm}^{-1}$  蓝移到  $519.5\text{cm}^{-1}$  (单晶硅 TO 峰为  $520\text{cm}^{-1}$ ), 表征晶粒大小的半高宽则从  $10.0\text{cm}^{-1}$  减小到  $8.7\text{cm}^{-1}$ .

晶化度及晶粒尺寸均随  $D_{fs}$  减小而增加, 一方面由于小的  $D_{fs}$  有较强的热辐射使衬底温度增加(衬底温度的控制比热辐射要慢), 另一方面, 在相同的沉积参量下  $D_{fs}$  的减小改变了气相反应, 从而影响薄膜生长. 这问题还有待深入研究.

表 1 样品的 Raman 散射谱结果

热丝衬底间距/cm	晶态比/%	Si-Si TO 峰/ $\text{cm}^{-1}$	半高宽/ $\text{cm}^{-1}$
5.4	70	518.4	10.0
4.8	81	519.1	9.1
4.0	91	519.0	9.8
3.4	93	519.5	9.0
2.8	96	519.4	8.7

$D_{fs}$  对光、暗电导率及激活能 ( $E_a$ ) 影响如图 6 所示. 可以看出, 电导率随  $D_{fs}$  减小而增加, 当  $D_{fs} \leq 4.0\text{cm}$  时趋于饱和, 这与  $X_c$  随  $D_{fs}$  的变化相对应; 不同  $D_{fs}$  条件薄膜的  $E_a$  相近, 在  $0.50 - 0.60\text{eV}$  范围. 图 7 给出不同  $D_{fs}$  的多晶硅薄膜的光吸收谱. 随  $D_{fs}$  的减小, 红光部分吸收增强, 光能隙  $E_{opt}$  红移,  $D_{fs} =$

4.0cm 时,  $E_{opt} < 1.3\text{eV}$ ;  $D_{fs} \leq 3.4\text{cm}$  时,  $X_c > 93\%$ ,  $E_{opt} \approx 1.15\text{eV}$ . 说明一点, 由于多晶硅薄膜含有非晶成分, 图 5 和图 7 均采用适用于非晶硅薄膜的 Tauc 公式<sup>[8]</sup>估算光能隙.

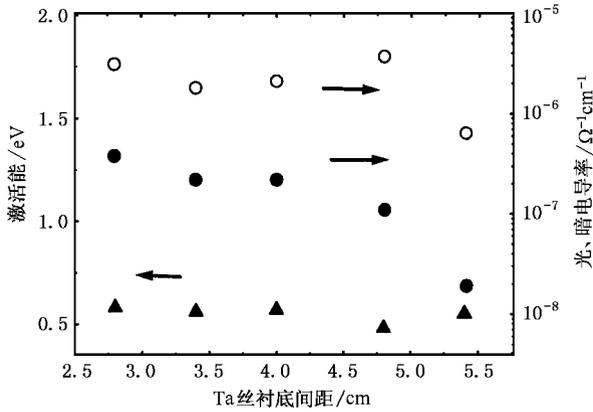


图 6 不同  $D_{fs}$  的多晶硅薄膜的激活能(▲)和光(○)、暗(●)电导率

考虑  $D_{fs}$  对薄膜结构和光电性质的影响, 同时考虑  $D_{fs}$  对薄膜均匀性的影响(当  $D_{fs} = 4.0\text{cm}$  时,  $50\text{mm} \times 50\text{mm}$  范围均匀性  $< \pm 10\%$ ), 保证一定沉积速率( $R_d = 0.8\text{nm/s}$ )取  $D_{fs} = 4.0\text{cm}$  作为优化参量.

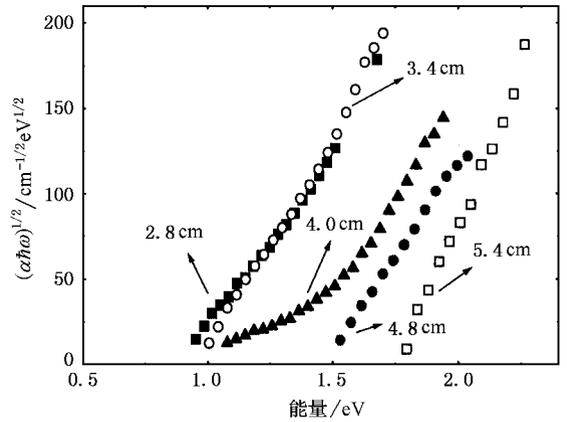


图 7 不同  $D_{fs}$  下多晶硅薄膜的光吸收谱

## 4. 结 论

采用 HWCVD 技术, 分别通过改变沉积气压、热丝温度以及热丝与衬底间距等参数, 在玻璃衬底上生长多晶硅薄膜. 在选择以下优化参数:  $D_{fs} = 4.0\text{cm}$ ,  $P_g = 50\text{Pa}$ ,  $T_f = 1780^\circ\text{C}$ , 在  $T_s = 250^\circ\text{C}$  的玻璃衬底上成功制备了  $X_c > 90\%$ , 晶粒大小在  $30\text{—}40\text{nm}$ ,  $R_d \approx 0.8\text{nm/s}$ ,  $\sigma_d$  在  $10^{-7}\text{—}10^{-6}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  范围,  $\sigma_p = 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $E_a \approx 0.5\text{eV}$ ,  $E_{opt} \leq 1.3\text{eV}$  的优质多晶硅薄膜.

[1] Papadopoulos P, Scholz A, Bauer J, Schroder B and Oechsner H 1993 *J. Non-Cryst. Solids* **87** 164  
 [2] Weber U, Koob M, Dusane R O, Mukherjee C, Seitz H and Schröder B 2000 *Proceedings of the European Photovoltaic Solar Energy Conference Glasgow* p286  
 [3] Nelson B, Iwaniczko E, Mahan A H, Wang Q, Xu Y, Crandall R S and Branz H M 2000 *Extended Abstract of the First International Conference on Cat-CVD (Hot-wire CVD) Process* p291  
 [4] Mahan A H, Carapella J, Nelson B P, Crandall R S and Balberg I 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6728

[5] Tsu R, Gonzalez-Hernandez J, Chao S S, Lee S C and Tanaka K 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 534  
 [6] Chen G et al 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 2015 [in Chinese] 陈国等 1997 *物理学报* **46** 2015  
 [7] Matsumura H 1989 *J. Appl. Phys.* **64** 4396  
 [8] He Y L, Chen G H and Zhang F Q 1989 *Amorphous Semiconductor Physics* (Beijing: High Education Press) p289—290 [in Chinese] [何宇亮、陈光华、张仿清 1989 *非晶态半导体物理学* (北京: 高等教育出版社) 第 289—290 页]

# Structural and optoelectronic properties of polycrystalline silicon thin films prepared by hot-wire chemical vapor deposition at low temperatures \*

Wang Liu-Jiu<sup>1 2)</sup> Zhu Mei-Fang<sup>1)</sup> Liu Feng-Zhen<sup>1)</sup> Liu Jin-Long<sup>1)</sup> Han Yi-Qin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>( Department of Physics , Graduate School , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100039 ,China )

<sup>2)</sup>( Institute of Semiconductors , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100083 ,China )

( Received 21 January 2003 ; revised manuscript received 28 March 2003 )

## Abstract

Polycrystalline silicon thin films were prepared by hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) on glass at 250 °C, with W or Ta wire as the catalyzers. The structural and optoelectronic properties as functions of the filament temperature, deposition pressure and the filament-substrate distance were studied, and the optimized polycrystalline silicon thin films were obtained with  $X_c > 90\%$  ( $X_c$  denotes the crystalline ratio of the film), crystal grain size about 30—40 nm,  $R_d \approx 0.8$  nm/s,  $\sigma_d$  about  $10^{-7}$ — $10^{-6}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $E_a \approx 0.5$  eV and  $E_{\text{opt}} \leq 1.3$  eV.

**Keywords** : polycrystalline silicon , hot-wire CVD , optoelectronic properties

**PACC** : 8115H , 6855 , 7840E

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G2000028208 ).