

用 $\text{SiCl}_4\text{-H}_2$ 低温沉积多晶硅薄膜 微结构的 Raman 分析*

林璇英[†] 黄创君 林揆训 余运鹏 余楚迎 黄 锐

(汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2003 年 6 月 30 日收到, 2003 年 9 月 17 日收到修改稿)

用拉曼散射谱研究以 SiCl_4/H_2 为气源, 用射频辉光放电等离子体增强化学气相沉积技术, 在 200°C 低温下沉积多晶硅薄膜的微结构特征. 结果表明, 薄膜表层包含有大量微晶相的纳米硅晶粒和非晶相的硅聚合物, 随射频功率增加, 晶相结构的成分增大. 另一方面, 深度拉曼谱分布的研究也显示薄膜的晶化度和晶粒尺度随纵向深度的增加逐渐增大. 因此可以认为, 在多晶硅薄膜生长的最初阶段, 空间反应过程对低温晶化起重要作用.

关键词: 拉曼散射光谱, 多晶硅薄膜, 微结构

PACC: 7830, 7360F, 6150K

1. 引 言

多晶硅(pc-Si)薄膜以其优异的光电性能和较低的大面积制备成本, 使其在能源、信息工业中日益成为一种非常重要的电子材料. 高效、稳定、低廉的 pc-Si 薄膜太阳能电池有可能成为 21 世纪优越的民用环保新能源^[1]. 为了降低 pc-Si 薄膜太阳能电池的生产成本, 研究在廉价玻璃衬底上低温制备多晶硅薄膜的技术成为当今国际的热门课题. 我们率先采用 SiCl_4/H_2 作为反应气体, 在玻璃衬底温度(T_s)为 200°C 的条件下, 用传统的射频(RF)辉光放电等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术, 直接沉积出 pc-Si 薄膜^[2]. 为了研究低温晶化机理, 我们用拉曼散射谱分析不同 RF 功率条件下制备的薄膜的表层及不同纵向深度下的拉曼谱分布, 得出低温晶化过程微结构的特征, 研究沉积功率对薄膜的晶化度和晶粒尺度的影响, 讨论空间反应过程对薄膜低温晶化的作用.

2. 实验过程

本实验采用普通的单室电容耦合式射频(13.56MHz)辉光放电系统, 高纯 H_2 携带 SiCl_4 蒸气

进入反应室, 总流量控制在 35sccm , H_2 与 SiCl_4 的摩尔比约为 $3.6:1$. 衬底温度和反应室总压强分别保持在 200°C 和 55Pa , 改变 RF 功率从 10W 到 60W (相当于功率密度 $0.10\text{--}0.60\text{W}/\text{cm}^2$). 拉曼散射谱的测试仪器为 Renishaw 1000, 使用 Ar^+ 离子激光光源 (514.5nm), 激光功率为 6mW . 测试是在常温下进行的, 并采用显微聚焦的取样技术, 通过调节聚焦斑点的位置, 可以测试薄膜不同深度的拉曼谱. 测试时需滤去样品在激光照射下产生的荧光.

3. 结果分析

3.1. 薄膜表层拉曼谱

图 1 曲线 *a* 和 *b* 分别显示沉积功率为 60W 的样品最外层没有滤去荧光和滤掉荧光的拉曼谱. 由曲线 *a* 可以看到, 在激光的照射下, 样品发出很强的荧光, 干扰了拉曼信号. 滤去荧光后, 拉曼谱的各个峰位便明显地显示出来, 如曲线 *b* 所示. 众所周知, 对于晶体 Si, 由于平移对称性的完整性, 一级拉曼谱只有光学模是拉曼活性的. 而在无定型材料或纳米材料中, 由于动量选择定则的弛豫, 一级拉曼谱除光学模外, 其他的声子模式也可观察到. 根据典型纳米硅薄膜的拉曼谱^[3], 曲线 *b* 中的拉曼峰分别对

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

[†] E-mail: xylin@stu.edu.cn; 电话: 0754-2902836(O), 8410540(H).

应纳米晶硅的横声学声子(TA)模(138cm^{-1}),纵声学声子(LA)模(291cm^{-1})和横光学声子(TO_2)模(502cm^{-1}).相对于晶体硅的横光学声子(TO)模式(约 520cm^{-1}),纳米硅的 TO_2 模峰位的红移主要是由于晶粒的细化而引起的量子尺寸效应.而且,当颗粒小到某一尺寸时,界面组元与晶粒组元所占的面积可相比拟,则界面组元也会对拉曼谱有贡献.另一方面,晶粒内部结构的改变,如原子间距的增大,引起拉伸应力的提高或压缩应力的降低,这些都会引起拉曼谱的红移.结合测试中观察到样品在激光照射下有强的荧光发射的特性,可以认为,样品的表层应该包含有大量量子尺寸效应的纳米硅晶粒.

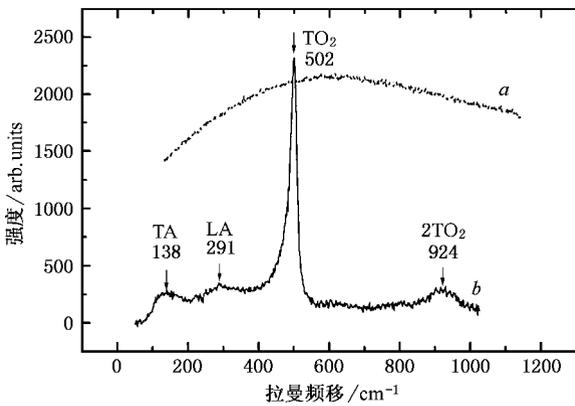


图1 功率为 60W 样品表层的拉曼谱,曲线 a 和 b 分别对应没有滤去荧光和滤掉荧光的拉曼谱

3.2. 不同沉积功率下表层的拉曼谱

图 2 给出不同 RF 功率条件下制备的样品表层的拉曼谱.可以看到,所有样品都出现纳米晶硅峰,但由于晶粒较小,它们的谱峰峰位相对 520cm^{-1} 发生或多或少的红移.当功率较低(10 W, 30 W)时, TO_2 模谱峰较宽,且在低波数区有较大的展宽,形成一个“尾巴”.说明样品表层具有两相结构,而且晶格不均匀,颗粒尺寸有个分布.随着功率的增大(40 W, 50 W),波谱的半高宽(FWHM)减小,低频区“尾巴”有所收缩,显示薄膜中非晶态成分减少,晶态成分增多,晶格结构趋向均匀.但此时形成的晶粒仍较小,界面效应和尺寸效应对拉曼谱的影响较大,在它们的共同作用下,谱峰峰位仍有很大的红移.当功率增加到 60 W 时, TO_2 模谱峰的 FWHM 进一步减小,谱峰较锐利,峰位也移到了 510cm^{-1} 处.说明薄膜中晶相成分占主要地位,晶格更为均匀,晶粒尺寸增大,界面效应和尺寸效应的影响减小.由上面结果,

可见沉积功率对薄膜的晶化度和晶粒尺寸起到重要的作用.

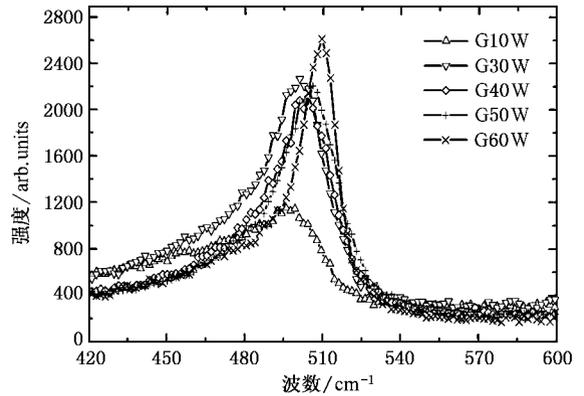


图2 不同沉积功率条件下薄膜表层的拉曼谱

3.3. 纵向拉曼谱分布

为了研究薄膜的晶化过程,我们测试样品随纵向深度 L 变化的拉曼谱(L 为薄膜-空气界面到薄膜内部某处的距离),如图 3 所示.图中数字 1, 2, 3, ... 表示深度 L 逐渐加大,即数字越大测试点越靠近衬底表面.

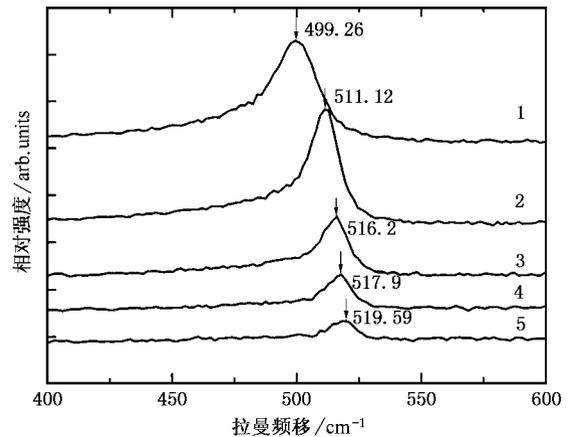


图3 沉积功率为 60 W 的样品的纵向拉曼谱分布,箭头所指及旁边数字为峰位

由图 3 可见,随着 L 的增大,声子谱的 TA, LA 模强度有所减弱, TO_2 模的峰位逐渐向高频移动.受界面效应和尺寸效应的影响,曲线 1 的 TO_2 峰发生较大的红移,谱峰的半高宽改变也较大.曲线 2 之后界面效应的影响逐渐减弱, TO_2 峰位向高频移动,最终移到 519.5cm^{-1} ,接近晶体硅的 TO 模式(峰位约 520cm^{-1}),谱峰也较对称.说明随着深度 L 的增加,

薄膜中晶粒的尺寸和晶化度增大. 考虑到物质的存在形态有获得最小比表面积的趋势, 因此可认为, 在薄膜生长过程中, 先沉积到衬底表面(L 大)的颗粒, 由于获得了有足够的时间和空间, 晶粒不断长大, 晶格经过调整趋向均匀. 图 4 给出同一深度, 不同 RF 功率形成样品的拉曼谱, 图中曲线 a 和曲线 b 分别代表沉积功率为 30 W 和 60 W 的样品. 可以看到, 每个样品的拉曼谱在 520cm^{-1} 附近有较强的谱峰, 但谱峰仍有一宽度, 且在低波数区有较大的展宽, 说明样品既有结晶成分, 也有非晶成分. 把拉曼谱分解为两部分: 在 520cm^{-1} 附近的晶相部分和在 480cm^{-1} 附近的非晶相部分, 由这两部分的强度比估算晶化度^[4]. 结果表明, 样品晶化度超过 80%, 而且沉积功率为 60 W 的样品的晶化度稍大于沉积功率为 30 W 的样品.

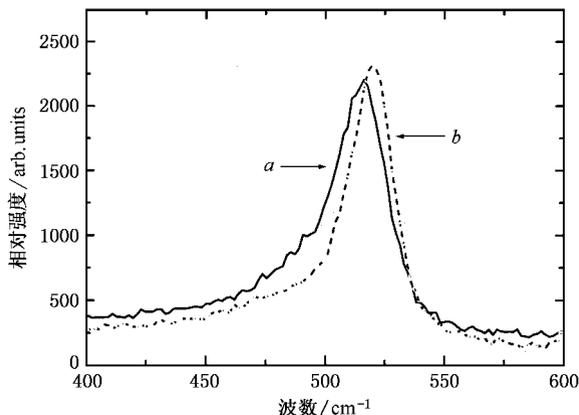


图 4 沉积功率分别为 30 W(曲线 a) 和 60 W(曲线 b) 样品的拉曼谱

3.4. 薄膜低温晶化机理的初步分析

对于采用 PECVD 技术制备多晶体硅薄膜的晶化过程, 目前有两种主要的观点. 一种认为是活性粒子先吸附到衬底表面, 再发生各种迁移、反应、解离等表面过程, 从而形成晶相结构, 因此, 衬底的表面状态对薄膜的晶化起到非常重要的作用. 另一种认为是空间气相反应对薄膜的低温晶化起到更为重要的作用, 即具有晶相结构的颗粒首先在空间等离子体区形成, 而后再扩散到衬底表面长大成多晶膜^[5,6]. 对于 SiH_4/H_2 气体系统, 有研究表明, 在高氢

掺杂的条件下, 当用 RF-PECVD 的方法沉积微晶硅薄膜时, 必须采用衬底加热到 550°C 的办法, 才能促进最初成长阶段晶核的形成^[7]. 而当衬底温度小于 300°C 时, 只能形成氢化非晶硅(a-Si:H)薄膜. 因此, 薄膜的固相晶化主要取决于表面热反应. 而对于 $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 气体系统, Fukai 等人实验发现, 当衬底温度较低时(200°C), 在薄膜的最初生长阶段, 在玻璃衬底上存在一层晶体硅薄膜, 且硅粒子的大小均匀, 皆为 20nm 左右. 因此, 他们推测, 在 $\text{SiCl}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ 气体系统中, 在等离子体区域有可能存在几十 nm 大小的晶体硅颗粒^[8]. 我们的拉曼谱测试结果表明, 当沉积功率大于 30 W 时, 样品的表层覆盖有微晶相的纳米硅晶粒, 随 RF 功率增大, 表面层的晶粒密度会增加. 考虑到空间气相反应的过程主要由 RF 功率所决定, 因此可以认为, 薄膜表层的纳米硅晶粒是在空间气相反应过程中形成的, 它们通过扩散到达衬底, 形成多晶硅最初成长阶段的晶核. 另一方面, 发生在衬底表面的化合反应 $\text{Cl} + \text{H} \rightarrow \text{HCl}$ 所释放的热量可以给表面低密度的纳米晶粒提供足够的局域晶化能. 因为 H-Cl 的键能 4.75 eV 比 Si-Si (2.75 eV), Si-H (3.2 eV) 和 Si-Cl (3.75 eV) 的键能大得多^[9,10]. 而且, Cl 基粒子有比 H 更高的腐蚀性能, 能够原位腐蚀掉正在成长的薄膜表面的弱 Si-Si 键, 阻止非晶网络的形成, 提高活性粒子吸附在衬底表面并形成有序网络的概率, 促进薄膜的低温晶化.

4. 结 论

采用 SiCl_4/H_2 混合气体, 用通常以 SiH_4/H_2 为气源制备 a-Si:H 薄膜的 PECVD 技术, 可以在低温下沉积晶化度超过 80% 的 pc-Si 薄膜. 用拉曼散射谱研究薄膜表层和纵向深度的微结构特征, 结果表明, 薄膜的晶化度和晶粒的尺寸强烈依赖于 RF 功率, 因此可以认为, 空间气相反应对薄膜的低温晶化起到很重要的作用, 对于低温晶化的机理还待进一步研究.

感谢厦门大学的田中群老师和刘峰名博士提供样品的拉曼散射光谱的测试并帮助分析实验结果.

- [1] Yamamoto K , Yoshimi M , Tawada Y , Okamoto Y , Nakajima A and Igari S 1999 *Appl. Phys. A* **69** 179
- [2] Lin X Y , Lin K X , Huang C Q , Yu Y P , Yu C Y and Chi L F 2002 (in USA) The 29 th *IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 1302
- [3] Xu G Y *et al* 2000 *Acta Semi. Sin.* **21** 1170 (in Chinese) [徐刚毅等 2000 半导体学报 **21** 1170]
- [4] Lin K X *et al* 2002 *Acta Phy. Sin.* **51** 864 (in Chinese) [林揆训等 2002 物理学报 **51** 864]
- [5] Shiratani M , Kawasaki H , Fukuzawa T , Yoshioka T , Veda Y , Singh S and Watanabe Y 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 104
- [6] Fukuzawa T , Kushima S , Matsuola Y , Shiratani M and Watanabe Y 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 3543
- [7] Arai T and Shirai H 1996 *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** 676
- [8] Fukai C *et. al.* 1999 *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L554
- [9] *CRC Handbook of Chemistry & Physics* (CRC , Amlabar , FL. 1978) 59 th ed. p. F224
- [10] Guo L H , Toyoshima Y , Kondo M and Matsuda A 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3515

Raman analysis of microstructure of polycrystalline silicon films deposited at low-temperatures from $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ *

Lin Xuan-Ying[†] Huang Chuang-Jun Lin Kui-Xun Yu Yun-Peng Yu Chu-Ying Huang Rui

(*Department of Physics , Shantou University , Shantou 515063 , China*)

(Received 30 June 2003 ; revised manuscript received 17 September 2003)

Abstract

The microstructure of polycrystalline silicon films prepared at 200°C by radio frequency (RF) glow discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition technique from SiCl_4/H_2 has been investigated by Raman scattering. The results show that the growing surface of the films contains a large amount of silicon nano-crystalline grains and the clustered silicon of amorphous phase. The component of crystalline phase increases with the increase in RF power. On the other hand , the investigation on the depth profiles Raman spectra indicates that the crystallinity and the grain size increase with increasing depth from the film surface. It is considered that in the initial stage of film growth , the space reaction processes play an important role for the low-temperature crystallization of pc-Si film.

Keywords : Raman scattering spectra , pc-Si film , microstructure

PACC : 7830 , 7360F , 6150K

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

[†] E-mail : xylin@stu.edu.cn ; Tel 0754-2902836 (0) 8410546 (H).