

微晶硅薄膜的制备及结构和稳定性研究^{*}

张晓丹[†] 赵颖 高艳涛 朱锋 魏长春 孙建 耿新华 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)
(南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071)
(南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)
(2004 年 10 月 21 日收到, 2005 年 3 月 21 日收到修改稿)

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术制备了不同衬底温度的微晶硅薄膜. 利用傅里叶变换红外吸收对制备薄膜进行了结构方面的测试分析. 结果表明, 随衬底温度的升高, 材料中的氢含量总的趋势下降; 傅里叶变换红外吸收和二次离子质谱测试结果都显示薄膜中氧含量随衬底温度的升高而增加(在 10^{19} cm^{-3} 量级); 与高衬底温度相比, 低衬底温度制备的材料易于后氧化, 这说明低温制备材料的稳定性不好.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积, 微晶硅薄膜, 傅里叶变换红外吸收

PACC: 8115H, 7360F

1. 引 言

用于太阳能电池的微晶硅薄膜已经成为目前光伏领域的研究热点^[1-5]. 与非晶硅材料相比, 对微晶硅材料特性的认识还不是很深刻. 影响微晶硅材料质量的因素有很多^[5-9], 一般在制备微晶硅材料时主要关注的沉积参数是硅烷浓度和辉光功率, 对不同衬底温度制备微晶硅材料结构的研究不多^[10, 11]. 本文主要研究不同衬底温度制备薄膜的结构特性以及稳定性, 衬底温度选择的范围以适合低成本玻璃衬底上制备 P/I/N 微晶硅电池为前提.

本文用傅里叶变换红外吸收 (FTIR) 测试分析了制备材料的结构特性以及材料的自然稳定性. 同时也用二次离子质谱 (SIMS) 对制备薄膜中的氧含量进行了定量的测试.

2. 实 验

实验中样品是在三个腔室连续的等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 系统中制备. 衬底是双面抛光的高阻硅片. 在制备薄膜之前, 衬底经过 5% 的 HF 酸腐蚀 5 min, 以便消除表面由于吸附氧形成的

SiO_2 薄膜. 实验中电源的激发频率固定为 60 MHz, 电极间距固定为 2.0 cm, 实验本底真空保持在 1.5×10^{-4} Pa 左右. 反应气压和辉光功率固定为 120 Pa 和 20 W. 衬底温度变化为 170—250 °C. 在制备 SIMS 样品时衬底是 CZ 型硅片. 具体是在 CZ 型硅片上依次制备不同衬底温度的薄膜. 根据薄膜的沉积速率设计沉积时间, 保证每一层薄膜厚度在 200 nm 左右.

FTIR 测试所用设备是 Nicolet 560ESP 型. SIMS 是在德国 Jülich 光伏研究所测试的, 采用的设备是 Atomika 4000 型. 测试时设备的本底气压小于 1.0×10^{-8} Pa. 用于测量溅射深度的表面光度仪是 Dektak 3030 型. 采用的一次溅射离子是 Cs^+ .

3. 结果及讨论

采用甚高频 PECVD 技术制备了不同衬底温度的系列硅薄膜样品 (170—250 °C). 拉曼散射谱和 x 射线衍射的测试结果表明, 材料的晶化程度随衬底温度的升高而增加^[12]. 为了解制备薄膜中 Si 和 H 的键合模式以及材料的稳定性, 对系列薄膜进行了 FTIR 的测试. 图 1 给出对应 640, 890 和 2090 cm^{-1} 附近的 SiH 摇摆模、弯曲模和伸展模, 其中位于 640

^{*} 国家重点基础研究发展规划 (批准号: G2000028202, G2000028203) 教育部国际科技合作项目 (批准号: 2002DFG00051) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2002AA303261) 资助的课题.

[†] E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

cm^{-1} 附近的吸收峰最强.

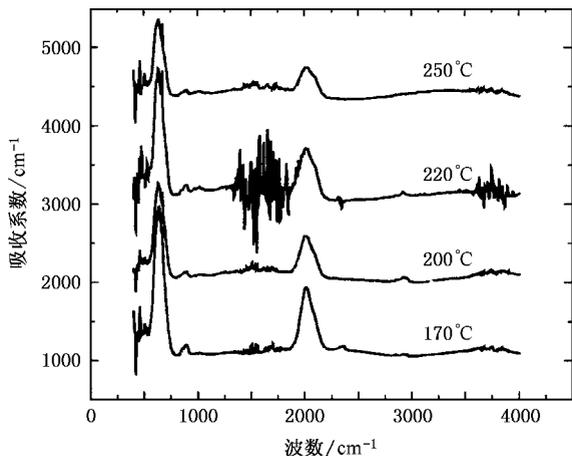


图1 不同衬底温度制备薄膜的 FTIR 测试结果

为具体了解制备材料的结构,对 FTIR 得到的结果进行了详细的分析.材料中氢存在的方式是很复杂的,但可以分为键合和非键合两种. FTIR 测试所获得的都是键合的氢.通常对于键合的氢,在 640 , 890 和 2090 cm^{-1} 附近均存在,这里计算氢含量关注的是 640 cm^{-1} 附近的摇摆模.具体公式^[13]如下:

$$C_{\text{H}} = \frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{H}} + N_{\text{Si}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$N_{\text{H}} = A \oint \frac{\alpha}{\omega} d\omega, \quad (2)$$

式中, $A = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, $N_{\text{Si}} = 5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 根据公式计算得到的结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,材料中的氢含量总的趋势是随温度的升高而逐渐减小.所有样品的氢含量都小于 10%.衬底温度高时,材料中氢含量降低主要是由于硅氢组态随衬底温度的变化而引起的.因为在衬底温度升高时,吸附基团在薄膜表面的迁移能力增强,放氢的环境得到改善,因此材料中存在的氢将主要变成氢和硅的单键组态.与低衬底温度时相比,高衬底温度条件下制备薄膜中的氢含量较低.

通常认为, 640 , 2000 cm^{-1} 处的峰位分别向 620 和 2100 cm^{-1} 红移和蓝移,表示材料的晶化程度提高^[14].为具体分析样品的结构变化情况,详细地分析了 2000 cm^{-1} 附近伸展模(如图 3 所示).从图 3 可以很清楚看出 2100 cm^{-1} 处峰的幅度随衬底温度的升高而逐渐增加,这意味着材料的晶化程度逐渐增大.

另外, FTIR 也可用于分析材料中键合氧的情况.通常研究微晶硅材料中氧污染情况关注的峰是

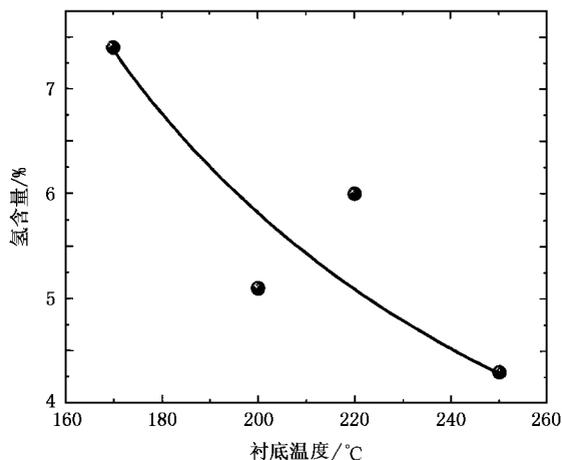


图2 薄膜中的氢含量随衬底温度的变化

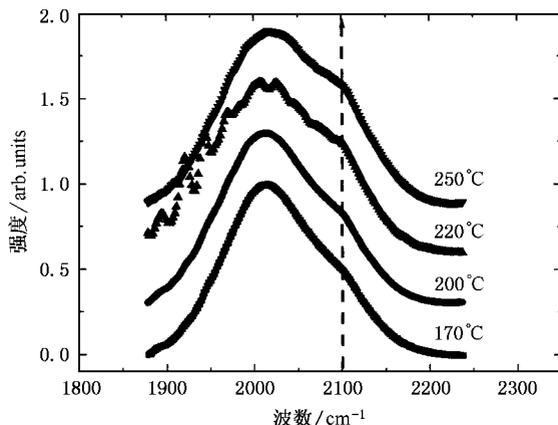


图3 2000 cm^{-1} 附近的峰随衬底温度的变化

在 1017 cm^{-1} 附近^[15].实际上,从图 1 中难以分辨材料中氧的情况.为此,我们集中把与氧有关峰位左右的信息画出来(如图 4).从图 4 1017 cm^{-1} 附近的峰随温度的变化可看出材料中键合氧的变化情况.当衬底温度为 $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,薄膜中氧含量不是很多;当温度升高到 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧含量增加;而随衬底温度进一步增加到 220 和 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氧含量增加更多.这说明在固定其他工艺条件时,衬底温度高制备材料中的氧含量就多.但 FTIR 只能定性分析材料中氧的变化情况.为具体了解制备薄膜中氧的含量,我们对相同工艺条件制备的薄膜进行了 SIMS 测试,测试结果如图 5(a)所示.从图 5(a)可以看出:对于 170 和 $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工艺条件,制备薄膜中氧含量不是很大(约 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$);而当温度达到 $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,材料中的氧含量增加到 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$;随衬底温度进一步增加到 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$,材料中的氧含量增加到 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.图 5

(b) 给出了材料氧含量随衬底温度的变化趋势. 从图 5(b) 可见, 低温情况下, 材料中的氧含量相对较少且变化不大, 而高的衬底温度情况下, 制备材料中的氧含量较多.

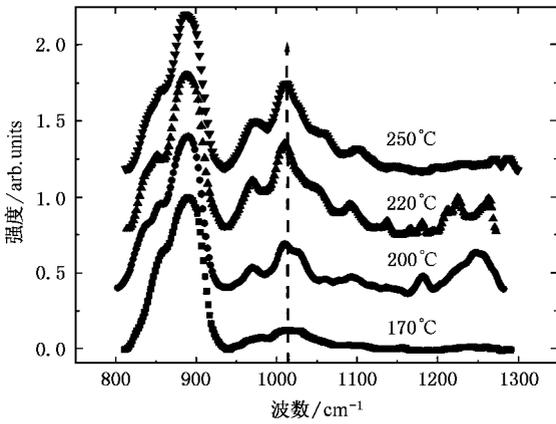


图 4 1017 cm⁻¹附近的氧峰随衬底温度的变化

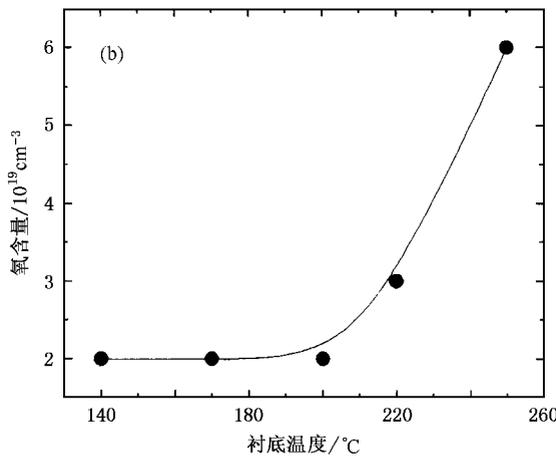
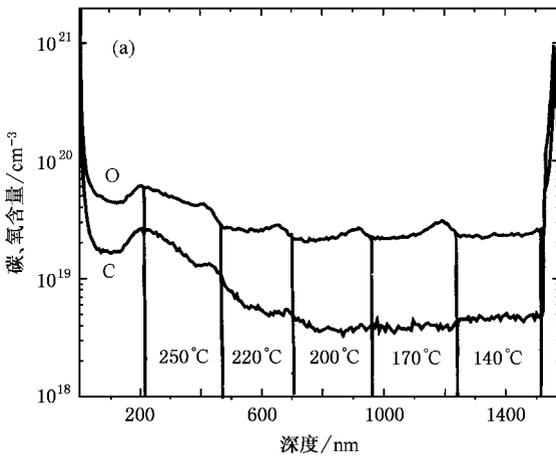


图 5 不同衬底温度制备薄膜中的氧含量 (a) SIMS 测得的碳、氧含量 (b) 氧含量随衬底温度的变化趋势

与非晶硅材料相比, 微晶硅材料几乎没有 SW 效应, 但通常制备的微晶硅材料其致密性不如非晶硅材料, 因此材料往往存在自然不稳定性, 也就是材料有后氧化的问题. 为了解制备材料的结构情况, 我们对制备的薄膜进行了自然稳定性的跟踪实验. 分别对材料在制备当天和在大气中放置 1, 2, 160 和 320 d 进行了跟踪测试. 结果表明: 材料中的氧随时间的推移发生了变化, 而且不同的衬底温度给出了不同的结果. 图 6 是在两个不同衬底温度条件下制备薄膜中的氧随时间变化情况. 从图 6 中可以看出,

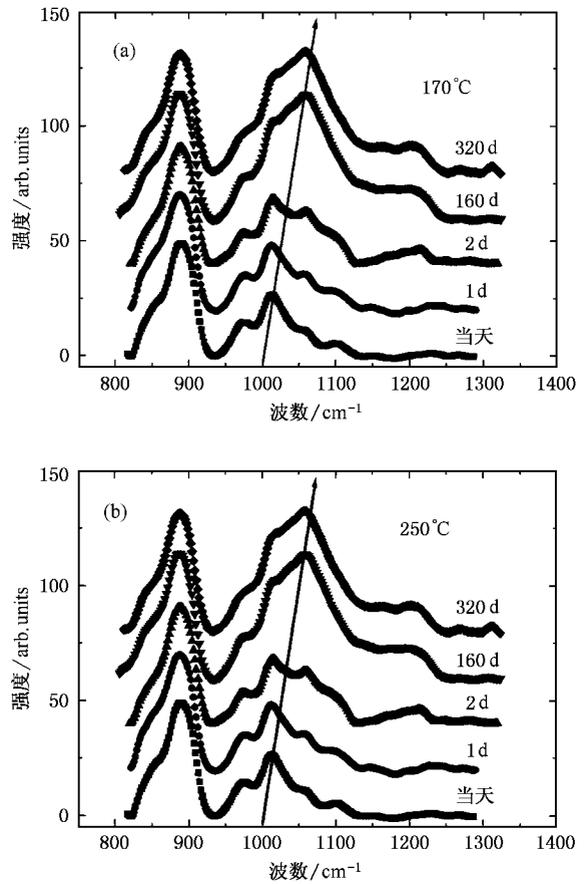


图 6 1017 cm⁻¹附近的峰随时间的变化 (a) 170 °C (b) 250 °C

不论是低的衬底温度还是高的衬底温度, 一开始材料中的氧随时间变化不大, 但当时间进一步增加时, 材料中的氧就增加很多; 当达到饱和后, 氧含量几乎不再改变. 这里需要指出的是: 与刚制备出材料中氧含量的结果不同, 低温制备的材料后氧化现象较严重. 图 7 给出了在大气中放置 160 d 后不同衬底温度制备的材料进行基线处理后的氧含量. 很明显, 170 °C 条件制备的材料相对而言不致密, 因此材料的稳定性不是很好. 而高的衬底温度条件虽然制备材料

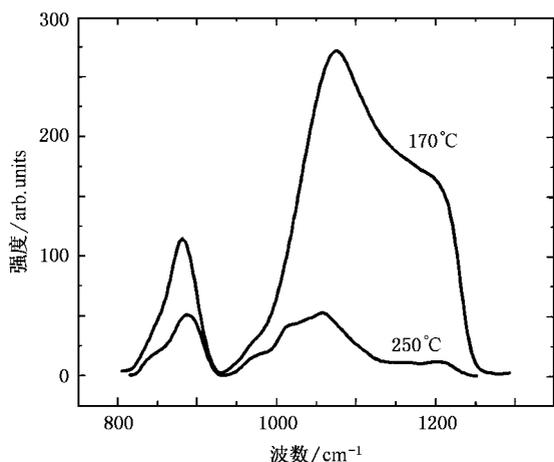


图7 1017 cm^{-1} 附近的峰随衬底温度的变化(160 d后)

中氧含量稍微多一些,但材料相对要致密一些,以至于后氧化不是很严重.对于衬底温度为200和

220 $^{\circ}\text{C}$ 制备的材料,它们的稳定性与250 $^{\circ}\text{C}$ 的变化规律是一致的,也就是后氧化现象不是很严重.

从以上结果可以看出,就目前确定的沉积条件,选择较高衬底温度制备的材料要相对致密一些.

4. 结 论

本文采用甚高频 PECVD 技术制备了不同衬底温度的微晶硅薄膜样品.用 FTIR 对制备的薄膜进行了结构方面的测试分析.结果表明(1)总的趋势是材料中的氢含量随衬底温度的升高而降低.(2)薄膜中氧含量随衬底温度的升高而增加,SIMS 测试具体给出了薄膜中的氧含量(约为 10^{19} cm^{-3} 数量级).(3)随着时间的推移,低衬底温度(170 $^{\circ}\text{C}$)制备的材料易于后氧化,表现为160 d后氧含量明显高于高衬底温度制备的材料.

- [1] Meier J, Flückiger R *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 860
 [2] Shah A V, Meier J 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78** 469
 [3] Graf U, Meier J 2003 *Thin Solid Films* **427** 37
 [4] Vetterl O, Hulsbeck M *et al* 2003 *Thin Solid Films* **427** 46
 [5] Kondo M, Fukawa M *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266—269** 84
 [6] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74** 497
 [7] Keppner H, Meier J *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** 169
 [8] Wang L J, Zhu M F *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [汪六九、朱美芳等 2003 物理学报 **52** 2934]
 [9] Zhang X D, Zhao Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 (in Chinese) [张晓丹、赵颖等 2005 物理学报 **54** 445]

- [10] Ray S, Das C *et al* 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **74** 393
 [11] Mukhopadhyay S, Shah S C *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **40** 6284
 [12] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1370
 [13] He Y L, Chen G H *et al* 1989 *Physics of Non-Crystalline Semiconductor* (Beijing: Higher Education Press) p79 (in Chinese) [何宇亮、陈光华等 1989 非晶半导体物理学(北京:高等教育出版社)第79页]
 [14] Zhang S B 2002 *Ph. D. Thesis* (Beijing: Institute of Semiconductor of Chinese Academy of Sciences) pp50—54 (in Chinese) [张世斌 2002 博士学位论文(北京:中国科学院半导体研究所)第50—54页]
 [15] Yang H D, Wu C Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2865 (in Chinese) [杨恢东、吴春亚等 2003 物理学报 **52** 2865]

Fabrication of microcrystalline silicon thin film and the study of its microstructure and stability^{*}

Zhang Xiao-Dan[†] Zhao Ying Gao Yan-Tao Zhu Feng Wei Chang-Chun

Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen

(*Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique* , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

(*Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin* , Tianjin 300071 , China)

(*Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education* , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

(Received 21 October 2004 ; revised manuscript received 21 March 2005)

Abstract

A series of microcrystalline silicon thin films were fabricated by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition at different substrate temperatures(T_s). Analysis of materials structure was conducted using Fourier transform infrared (FTIR). The results showed that hydrogen content of the samples decreased with the increase of T_s . The results of FTIR and secondary ion mass spectra indicated that the oxygen content of the samples increased with the increase of T_s . Compared with those at higher T_s , samples prepared at low T_s easily adsorbed oxygen , and showed bad stability .

Keywords : very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition , microcrystalline silicon thin films , Fourier transform infrared

PACC : 8115H , 7360F

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. G2000028202 , G2000028203) , the International Science and Technology Cooperation Program of Ministry of Education , China (Grant No. 2002DFG00051) , and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2002AA303261) .

[†]E-mail : xdzhang@nankai.edu.cn