

# HW-MWECR-CVD 法制备氢化微晶硅 薄膜及其微结构研究\*

刘国汉<sup>1)B)</sup> 丁毅<sup>1)</sup> 朱秀红<sup>2)</sup> 陈光华<sup>2)</sup> 贺德行<sup>1)B)</sup>

1) 兰州大学物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) 北京工业大学新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

3) 甘肃省科学院传感技术研究所, 兰州 730000)

(2005 年 11 月 2 日收到, 2006 年 4 月 2 日收到修改稿)

用热丝辅助微波电子回旋共振化学气相沉积方法制备出高晶化体积分数的氢化微晶硅( $\mu\text{c-Si:H}$ )薄膜. 拉曼散射和 X 射线衍射技术对样品的微观结构测量分析表明, 当反应气体中  $\text{SiH}_4$  浓度在 3.6%—50% 之间大范围变化时,  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜均具有高的晶化体积分数. 进一步的分析表明, 在  $\text{SiH}_4$  浓度较大时制备的薄膜, 其结构以非晶-微晶的过渡相为主. 薄膜易于晶化或生长为过渡相的主要原因是微波电子回旋共振使  $\text{SiH}_4$  气体高度分解, 等离子体高度电离.

关键词: 微波电子回旋共振化学气相沉积, 氢化微晶硅薄膜, 拉曼散射, X 射线衍射

PACC: 8115H, 7830, 0570F

## 1. 引 言

与氢化非晶硅( $\text{a-Si:H}$ )薄膜相比, 氢化微晶硅( $\mu\text{c-Si:H}$ )由于其高稳定性、高掺杂效率和载流子所具有的高迁移率而成为近年来硅基材料研究的一个热点<sup>[1]</sup>.  $\mu\text{c-Si:H}$  是一种混合相材料: 在  $\text{a-Si:H}$  基体中镶嵌有微小的晶体硅( $\text{c-Si}$ )颗粒, 晶粒的大小可为大约 1 nm 到几十 nm. 所以, 优质的  $\mu\text{c-Si:H}$  兼具  $\text{a-Si:H}$  和  $\text{c-Si}$  的优点, 在应用于大面积显示器件、传感器件、太阳能电池等方面具有很大的潜力<sup>[2,3]</sup>. 目前, 采用  $\mu\text{c-Si:H}$  制作的叠层太阳能电池的初始效率已达 13.1%<sup>[4]</sup>, 这主要是利用了  $\text{a-Si:H}$  和  $\mu\text{c-Si:H}$  各自对太阳光谱短波响应和长波响应高的特点.

制备  $\mu\text{c-Si:H}$  的方法与  $\text{a-Si:H}$  基本相同, 目前主要采用等离子体化学气相沉积(PE-CVD), 高频等离子体化学气相沉积(VHF-PECVD)和热丝化学气相沉积(HW-CVD)技术<sup>[5,6]</sup>, 通过在  $\text{a-Si:H}$  的制备工艺参数中提高  $\text{H}_2$  的稀释比来实现, 但其生长速率往往较低. 最近出现了金属诱导晶化制备技术, 虽然可以在很低的温度下以比较高的速率晶化  $\text{a-Si}$  薄

膜, 但残留在薄膜中的金属往往很难完全去除. 我们采用的热丝辅助微波电子回旋共振化学气相沉积(HW-MWECR-CVD)<sup>[7]</sup>具有等离子体密度高、等离子体对生长薄膜损伤小、无内电极污染和衬底温度低等优点. 采用该系统, 在比较大的  $\text{H}_2$  稀释范围内快速生长出了优质的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜.

在  $\mu\text{c-Si:H}$  中  $\text{c-Si}$  所占的比例、晶粒的大小和晶粒边界的结构以及材料中的 H 含量和 H 的键合方式对材料的光、暗电导率、稳定性和载流子的输运特性等光电特性均具有重要的影响<sup>[8]</sup>, 而晶化程度和晶粒尺寸是决定  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜特性最关键的结构参数.

## 2. 实 验

$\mu\text{c-Si:H}$  薄膜样品是采用 HW-MWECR-CVD 方法制备的. 自主开发的 HW-MWECR-CVD 系统的主要技术指标为: 微波频率 2.45 GHz, 微波输出功率连续可调, 最大值 1000 W, 系统最高真空度  $1 \times 10^{-3}$  Pa, 样品台直径 85 mm, 最高加热温度 400°C. 样品台距离等离子体谐振腔出口 130 mm, 辅助热丝距离样

\* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(批准号: G000028201)和甘肃省自然科学基金(批准号: 3ZS051-A25-052)资助的课题.

品台表面 70 mm,在等离子体外平行放置.样品制备时采用的工艺参数为:微波输出功率 450 W,样品台预热温度 170℃,热丝温度 1350℃,沉积温度 200—250℃,工作气压为 2 Pa,反应气体为纯硅烷和氢气.

生长在石英玻璃基片上的样品用以测量薄膜的厚度. X 射线衍射和拉曼散射谱等.薄膜厚度用 Surf Com 480A 表面轮廓仪测量.拉曼散射光谱测试采用的光源为 He-Ne 激光, X 射线衍射采用 Cu K $\alpha$  射线,波长为 0.15418 nm,积分速率为 0.12 s.

### 3. 结果与讨论

在不同的 SiH<sub>4</sub> 浓度(=[SiH<sub>4</sub>]/[SiH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>])下制备了具有不同微结构的样品.图 1 为其中一组样品的拉曼散射谱.制备该组样品时的 SiH<sub>4</sub> 浓度分别为 50%,18%,6.8%,5.0%和 3.6%,对应的样品编号为 A,B,C,D 和 E.薄膜的厚度为 0.5—0.7  $\mu$ m.从图 1 可以看出,尽管 SiH<sub>4</sub> 的 H<sub>2</sub> 稀释浓度变化很大,但这 5 个样品的拉曼谱相近,其特征峰均为不对称的洛伦兹线型峰,峰位位于 504—514 cm<sup>-1</sup>之间,是典型的  $\mu$ c-Si:H TO 模的特征峰.随着反应气体中 SiH<sub>4</sub> 浓度的降低,特征峰峰位向高频方向移动,波形的不对称变得更为显著.样品 A 的拉曼特征峰峰位位于 504 cm<sup>-1</sup>,同时在低波数方向具有明显的与非晶结构有关的其他声子模的散射峰.样品 B 的拉曼特征峰峰位位于 510 cm<sup>-1</sup>,样品 C,D 和 E 的峰位分别为 513 cm<sup>-1</sup>,514 cm<sup>-1</sup>和 513 cm<sup>-1</sup>.

尽管拉曼谱上没有明显出现位于 480 cm<sup>-1</sup>处的与非晶类 TO 模相对应的散射峰,但由于散射峰在低波数方向有明显的隆起,通过对这些特征峰解谱发现,它们都是由两个或三个洛伦兹峰叠加而

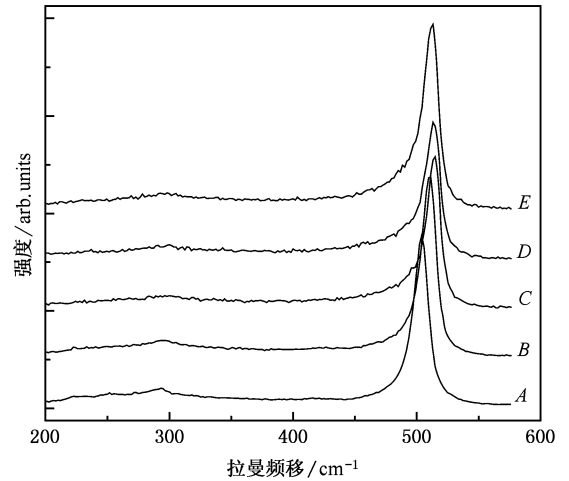


图 1 不同 SiH<sub>4</sub> 浓度下制备的  $\mu$ c-Si:H 薄膜的拉曼散射谱. A—E 谱线对应的 SiH<sub>4</sub> 浓度分别为 50%,18%,6.8%,5.0%和 3.6%

成.表 1 给出了图 1 所示位于 504—514 cm<sup>-1</sup>之间的拉曼散射峰的分解结果及样品的其他结构参数.

$\mu$ c-Si:H 薄膜的晶化体积分数通常用下式计算:

$$\chi_c = \frac{I_c + I_{gb}}{I_c + I_a + I_{gb}} \quad (1)$$

其中  $I_a$  代表解谱得到的位于 480 cm<sup>-1</sup>附近的 a-Si 类 TO 模散射峰的面积积分强度, $I_c$  代表位于 510—520 cm<sup>-1</sup>的结晶 Si 的 TO 模散射峰的面积积分强度,而  $I_{gb}$  则是位于 500—510 cm<sup>-1</sup>之间的第三个峰的面积积分强度,一般认为该峰与由晶粒间界及小于 5 nm 的微晶粒的小尺寸效应所引起的键膨胀有关<sup>[9]</sup>.

图 2 是 SiH<sub>4</sub> 浓度为 3.6% 时制备的  $\mu$ c-Si:H 薄膜(样品 E)拉曼谱的分解拟合示意图,图中数据为三个洛伦兹峰的面积积分强度.可以看出,分解出的三个洛伦兹峰的合成曲线与实验测得的曲线完美符合.但是,在 SiH<sub>4</sub> 浓度分别为 50.0% 和 18.0% 时制

表 1 不同 SiH<sub>4</sub> 浓度下制备的  $\mu$ c-Si:H 薄膜的结构参数

样品	A	B	C	D	E
SiH <sub>4</sub> 浓度/%	50.0	18.0	6.8	5.0	3.6
沉积速率/(nm/s)	1.04	0.89	0.46	0.38	0.25
TO 模中心峰位/cm <sup>-1</sup>	504	510	513	514	513
TO 模分解结果/cm <sup>-1</sup>	480/503	484/509	481/507/514	488/508/514	489/509/514
晶化体积分数 $\chi_c$ /%	85	80	66	61	65
晶化体积分数 $\chi'_c$ /%	0	0	32	33	33
过渡相体积分数 $\chi_m$ /%	85	80	34	28	32
晶粒尺寸 L/nm			7.6	8.6	7.8/14.8

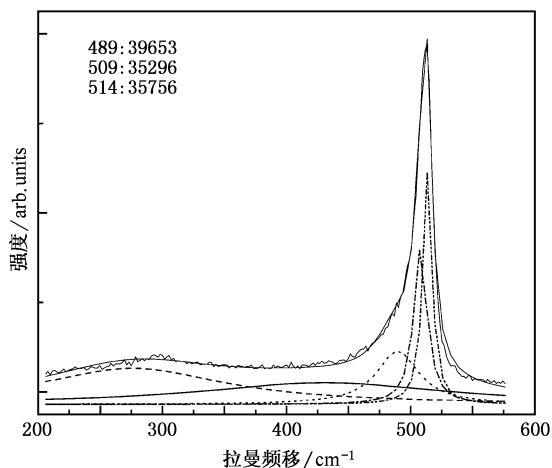


图2  $\text{SiH}_4$  浓度为 3.6% 时制备的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜(样品 E)拉曼谱的三峰拟合图

备的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜(样品 A 和样品 B)的拉曼谱却只能分解为两个洛伦兹峰,如图 3 所示,其中一个分解峰是位于  $480\text{ cm}^{-1}$  附近的 a-Si 的类 TO 模散射,另一个分解峰位于  $500\text{--}510\text{ cm}^{-1}$  之间,与晶粒间界有关.由于没有得到位于  $510\text{--}520\text{ cm}^{-1}$  之间的晶化峰,我们采用下式计算晶化体积分数:

$$\chi_c = \frac{I_{\text{gb}}}{I_{\text{gb}} + I_a} \quad (2)$$

从解谱的结果分别由(1)式和(2)式计算得出的晶化体积分数  $\chi_c$  亦列在了表 1 中. C, D, E 三个样品的晶化体积分数均大于 60%,而 A, B 两个样品的值大于 80%.

根据上述计算,所有样品的晶化体积分数均大于 60%,说明在我们所采用的制备方法和工艺条件下,即使  $\text{SiH}_4$  浓度在很大范围内变化,样品中非晶态成分都比较少.但随着  $\text{H}_2$  稀释比的增大,晶化体积分数呈现下降趋势.

值得关注的是,虽然样品 A 和样品 B 有很高的晶化体积分数值,但其散射峰位于低波数方向,只能分解为两个峰,没有出现波数大于  $510\text{ cm}^{-1}$  的峰.这说明薄膜中并没有真正的晶粒存在,或者说即使存在晶粒尺寸也非常小.我们认为,这时的薄膜微结构是非晶相向晶相转化的一种过渡态(如有序化的链状物质 CLO's 等<sup>[10]</sup>),类似于晶界.随  $\text{H}_2$  稀释比的增加,这种过渡态会向微晶相转化,非晶相的比例随之增加(样品 C).随  $\text{H}_2$  稀释比的进一步增加,晶粒逐渐长大,过渡相逐渐减少.根据(1)式和(2)式计算得出的  $\chi_c$  值也减小.若定义

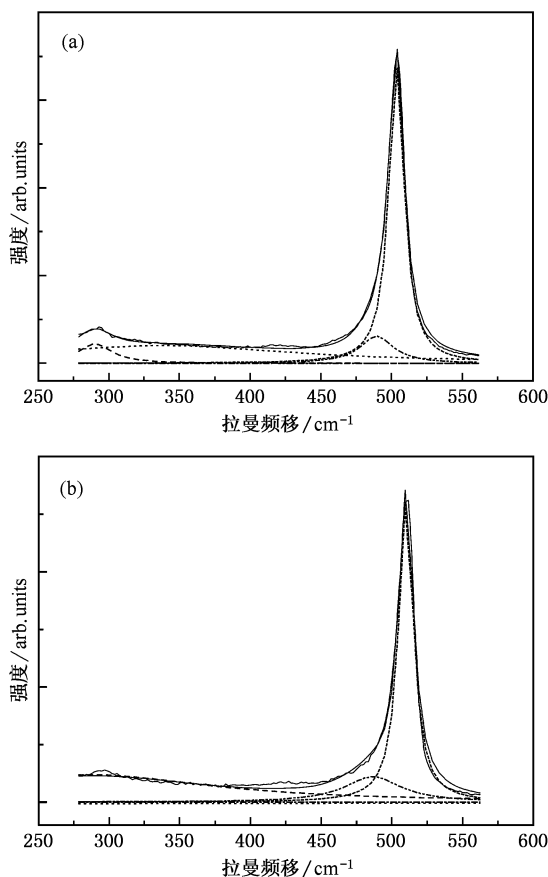


图3 在  $\text{SiH}_4$  浓度分别为 50.0%(a)和 18.0%(b)时制备的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜拉曼谱的两峰拟合

$$\chi'_c = \frac{I_c}{I_c + I_a + I_{\text{gb}}} \quad (3)$$

则  $\chi'_c$  代表晶粒尺寸  $> 5\text{ nm}$  的晶相成分的比例.对于 C, D, E 三个样品,  $\chi'_c$  值大约为 30%,而对样品 A 和 B,  $\chi'_c = 0$ ,如表 1 所示.表 1 中也给出了薄膜中过渡相的体积分数  $\chi_m$ .

为了进一步确定样品的晶化程度和其中晶粒的尺寸,我们对样品进行了 XRD 分析,测试结果如图 4 所示. A, B 两个样品的 XRD 谱上没有观察到衍射峰,仅在 (220) 晶面衍射峰 ( $2\theta = 47.3^\circ$ ) 处出现了不明显的非晶包,说明样品中没有晶粒存在或晶粒尺寸非常小.样品 C 和 D 的谱线上出现了较宽的三个衍射峰,强度大致相当,表明这时样品中已有晶粒存在.样品 E 在  $2\theta = 47.3^\circ$  处的衍射峰明显强于其他两个峰,说明这时晶粒呈现出 (220) 方向的择优生长.

用 Debye-Scherrer 公式<sup>[11]</sup>

$$L = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (4)$$

对样品中的晶粒尺寸进行了估算,其中  $L$  为待求的晶粒的尺寸,  $\lambda$  为  $\text{CuK}\alpha$  线的波长,  $K$  值取为 1,  $\beta$  为衍射峰的半高宽,  $\theta$  为相应衍射峰的角度. 在考虑到 XRD 的几何宽度影响后计算给出, 样品 C 和样品 D 中存在的是粒径大约 8 nm 的晶粒; 样品 E 中的晶粒为沿 (220) 方向择优生长的晶柱, 长度约为 15 nm.

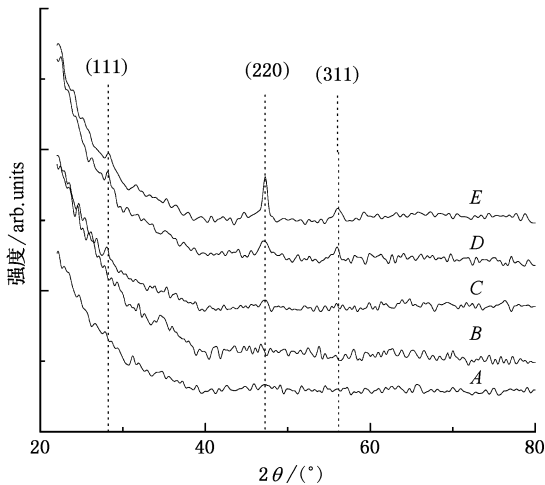


图 4  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜的 X 射线衍射谱

从以上分析可以得出, 利用 HW-MWECD-CVD 制备  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜时, 在  $\text{SiH}_4$  浓度较高时, 沉积出的薄膜以非晶相和晶相的过渡态(如  $\text{CLO}'\text{s}$  等)为主, 随  $\text{SiH}_4$  浓度降低( $< 10\%$ ), 薄膜中的过渡相物质转

变为微晶相. 采用本文的工艺参数, 在  $3.6\%—50\%$  的  $\text{SiH}_4$  浓度范围内, 都可以沉积出高度晶化( $> 60\%$ )的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 而且晶粒尺寸较小, 有望呈现优异的光电特性而应用于光电子学器件.

我们认为, HW-MWECD-CVD 法与其他方法的不同之处在于该方法可以使  $\text{SiH}_4$  气体高度分解, 等离子体高度电离, 参与生长的主要是单 Si 前躯体. 即使在  $\text{H}_2$  浓度较低的情况下, 等离子体中由  $\text{SiH}_4$  分解出的 H 离子已足以刻蚀掉生长表面的弱键, 阻止非晶成分的生长而形成过渡相结构. 增加  $\text{H}_2$  稀释, 刻蚀作用和生长前躯体迁移加剧, 过渡相会转变为微晶相. 进一步加大稀释, 由于 H 离子刻蚀作用的进一步加强, 使生长表面的成核减缓, 而晶粒的生长相对加强, 晶粒沿 (220) 方向生长为微晶柱.

## 4. 结 论

HW-MWECD-CVD 技术可以使  $\text{SiH}_4$  气体高度分解, 等离子体高度电离, 因此, 在  $3.6\%—50\%$  的  $\text{SiH}_4$  稀释浓度范围内快速制备出了  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜. 当  $\text{SiH}_4$  浓度较高时, 薄膜的微观结构主要为非晶—结晶的过渡相结构. 当  $\text{SiH}_4$  浓度降低到  $5\%—10\%$  范围时, 制备出晶化体积分数大于  $60\%$  的  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜, 晶粒的平均尺寸约为 8 nm.

- [ 1 ] Yue G Z, Lorentzen J D, Lin J, Han D X, Wang Q 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 492
- [ 2 ] Keppner H, Meier J, Torres P, Fischer D, Shah A 1999 *Appl. Phys. A* **69** 169
- [ 3 ] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E, Wyrsh N, Kroll U, Droz C, Graf U 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78** 469
- [ 4 ] Saito K, Sanob M, Okabeb S, Sugiyamab S, Ogawa K 2005 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86** 565
- [ 5 ] Xu Y Y, Kong G L, Zhang S B, Hu Z H, Zeng X B, Diao H W, Liao X B 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1465 (in Chinese) [ 徐艳月、孔光临、张世斌、胡志华、曾湘波、刁宏伟、廖显伯 2003 物理学报 **52** 1465 ]
- [ 6 ] Wang L J, Zhu M F, Liu F Z, Liu J L, Han Y Q 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [ 汪六九、朱美芳、刘丰珍、刘金龙、韩一琴 2003 物理学报 **52** 2934 ]
- [ 7 ] Zhu X H, Chen G H, Yin S Y, Rong Y D, Zhang W L, Hu Y H 2005 *Chin. Phys.* **14** 834
- [ 8 ] Lu Z Q, Quinn T, Reehal H S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 033512
- [ 9 ] Veprek S, Sarott F A, Iqbal Z 1987 *Phys. Rev. B* **36** 3344
- [ 10 ] Tsu D V, Chao B S, Ovshinsky S R, Jones S J, Yang J, Guha S, Tsu R 2001 *Phys. Rev. B* **63** 125338
- [ 11 ] Mishima Y, Miyazaki S, Hirose M, Osaka Y 1982 *Philos. Mag.* **B46** 1

# Preparation and characterization of hydrogenated microcrystalline silicon films by HW-MWECCR-CVD \*

Liu Guo-Han<sup>1)B)</sup> Ding Yi<sup>1)</sup> Zhu Xiu-Hong<sup>2)</sup> Chen Guang-Hua<sup>2)</sup> He De-Yan<sup>1)B)</sup>

<sup>1)</sup> School of Physics Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

<sup>2)</sup> The Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education of China, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

<sup>3)</sup> Institute of Sensor Technology, Gansu Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

( Received 2 November 2005 ; revised manuscript received 2 April 2006 )

## Abstract

Hydrogenated microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) films with high crystalline volume fraction were deposited using a novel hot wire assisted microwave electron cyclotron resonance-chemical vapor deposition (HW-MWECCR-CVD) system. The Raman scattering spectrum and X-ray diffraction measurements were carried out to characterize the microstructure of the films. It was shown that, in a wide range of silane dilution ratio, all the deposited films had high crystalline volume fractions. The transition phase from amorphous to microcrystalline silicon was more easily grown with higher silane dilution ratio, which was attributed to the higher ionization and decomposition of the source gases in HW-MWECCR-CVD system than in other systems.

**Keywords :** HW-MWECCR-CVD, hydrogenated microcrystalline silicon films, Raman scattering, X-ray diffraction

**PACC :** 8115H, 7830, 0570F

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G000028201 ) and the Natural Science Foundation of Gansu Province, China ( Grant No. 3ZS051-A25-052 ).