

# 激发频率对 VHF-PECVD 制备微晶硅 材料性能的影响\*

高艳涛† 张晓丹 赵颖‡ 孙建 朱峰 魏长春

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071)

(2005 年 5 月 20 日收到 2005 年 8 月 2 日收到修改稿)

采用甚高频等离子增强化学气相沉积(VHF-PECVD)的方法制备了硅烷浓度分别为 6% 和 7% 随激发频率变化(40—70MHz)的氢化微晶硅( $\mu\text{-Si:H}$ )薄膜材料. 研究了材料的电学特性、结构特性、沉积速率与激发频率之间的关系. 结果发现材料的光敏性随频率的增加先降低后提高, 晶化率和沉积速率的变化趋势与之相反. 在晶化率最高点, 材料在(220)的晶向衍射峰最高. 并从光发射谱的角度研究了材料结构和沉积速率随频率变化的原因.

关键词: 甚高频等离子增强化学气相沉积, 本征微晶硅, 激发频率

PACC: 8115H, 7360F, 0630F

## 1. 引 言

采用本征氢化微晶硅作为薄膜太阳能电池的有源层是提高薄膜电池稳定性和效率的有效途径, 因此成为国内外研究领域的一个热点<sup>[1-4]</sup>. 但是微晶硅在可见光部分的吸收系数较低, 提高其光吸收效率的一个有效途径就是增加有源层厚度, 但这将延长电池的制备时间, 提高成本. 因此, 提高材料沉积速率是降低制备电池成本的重要手段. 通过提高等离子体辉光放电的频率, 可提高微晶硅薄膜沉积速率和薄膜质量. 有报道称采用 VHF-PECVD 制备微晶硅材料, 沉积速率已达  $9.3\text{nm/s}$ <sup>[5]</sup>. 虽然频率对微晶硅材料特性的影响也有一些报道<sup>[6,7]</sup>, 但是目前还没有频率对微晶硅材料电学与结构特性影响方面的综合报道. 本文正是论述了频率对微晶硅材料沉积速率、电学特性和结构特性的综合影响.

## 2. 实 验

实验中所有微晶硅材料都是在新研制的国际先进的多功能沉积系统(Cluster CVD System)中制备.

材料沉积所采用的衬底为氢氟酸腐蚀过的 Corning 7059 玻璃. 硅烷浓度( $SC = [\text{SiH}_4] / [\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$ )为 6% 和 7%, 采用的沉积气压为 93Pa, 辉光功率 30W, 频率变化范围为 40—70MHz.

拉曼散射光谱采用 MKI Renishaw 2000 型进行测试, 激光器是波长 632.8nm 的 He-Ne 激光器, 探测器是 CCD 制冷型, 功率为 2.5mW. 拉曼谱采用高斯拟合, 利用公式

$$I_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{480} + I_{510} + I_{520})^{81} \quad (1)$$

计算得到晶化率. X 射线衍射谱采用 D/max-2500 X 射线衍射仪, 波长为 0.1504nm. 光发射谱(optical emission spectroscopy, OES)采用 PR650 光谱光度计, 监测点靠近衬底表面.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 频率对微晶硅材料电学特性和结构特性的影响

通常光电导和暗电导的比值光敏性可以很好地衡量微晶硅材料的特性(如图 1), 从图中可以看出: 随频率的提高, 材料的光敏性先降低然后增加. 材料

\* 国家“973”重大基础研究发展规划项目(批准号: G2000028202, G2000028203), 国家自然科学基金(批准号: 60506003), 中国-希腊政府间合作项目(批准号: D5YEGHHZ01400)和天津市科技攻关项目(批准号: D43186511)资助的课题.

† E-mail: gytsun@mail.nankai.edu.cn

‡ E-mail: zhaoygds@nankai.edu.cn

的电学特性是由材料的结构特性决定的,而拉曼散射光谱是测量材料结构特征的有效手段<sup>[9-11]</sup>.图2为6%硅烷浓度制备薄膜的拉曼散射光谱.从图中可以看出:在激发频率为40MHz和70MHz时,为典型的非晶硅类TO模式(峰位在 $480\text{cm}^{-1}$ )随频率的提高,拉曼散射峰先蓝移然后红移.这说明材料的晶化率先提高然后降低,这与图3采用高斯拟合计算的材料晶化率随频率变化曲线一致.结合图1和图3可知,材料的晶化率越高,它的光敏性越低,所以频率为50MHz时测得的材料光敏性最小;而小于50MHz和大于50MHz时,由于材料的晶化率降低,相应光敏性提高.

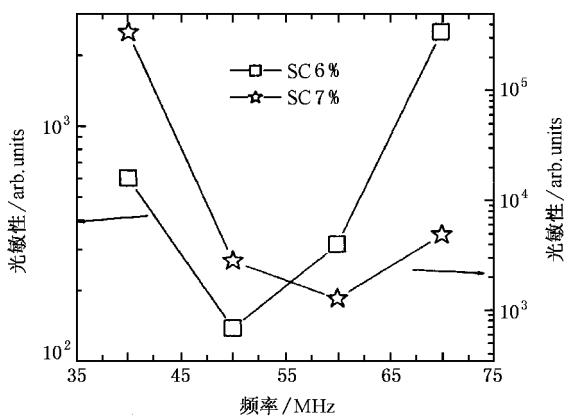


图1 薄膜的光敏性随频率的变化(SC = 6% , 7%)

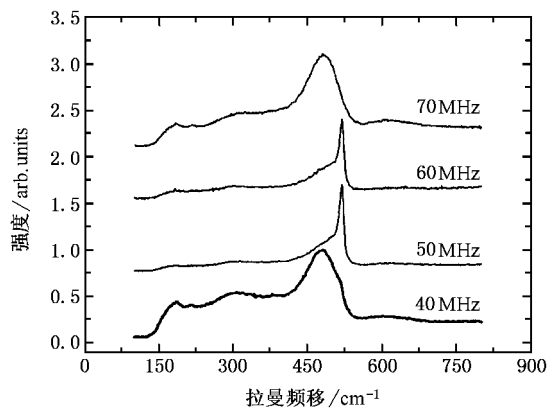


图2 不同频率制备薄膜的拉曼散射谱(SC = 6%)

为进一步研究频率对微晶硅材料晶向结构的影响,我们采用X射线衍射对其进行了分析(如图4).从图中可以看出:随频率的增加(220)衍射峰的强度先提高,然后降低,在50MHz时达到极大值.在40MHz和70MHz时由于材料近于非晶硅,没有出现(220)衍射峰. Takuya 等人<sup>[12]</sup>的实验结果表明:材料

的(220)方向择优,对制备的微晶硅电池的短路电流密度有较大影响,因此可以通过变化频率调节电池的性能.

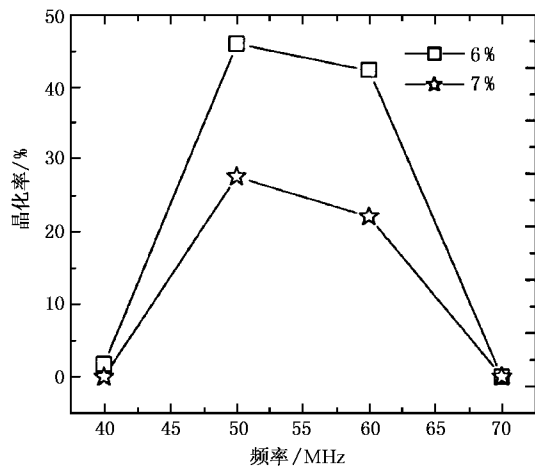


图3 材料的晶化率随频率的变化曲线

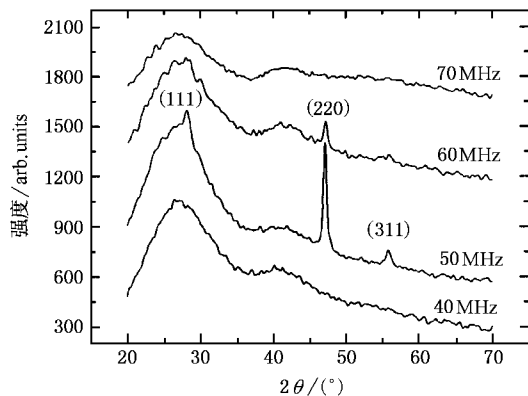


图4 不同频率制备薄膜的XRD图(SC = 6%)

### 3.2. 不同频率制备微晶硅材料的光发射谱

材料的沉积速率和结构特性很大程度上受空间等离子体的影响,而光发射光谱可以在一定程度上对空间的各个反应基团进行监测.因此,我们用PR650对材料的光发射谱进行了监控.从图5中可以看出 $\text{SiH}^*$ ,  $\text{H}_\alpha^*$ ,  $\text{H}_\beta^*$ 和 $\text{H}^*$ 的强度都为先增强后降低,且在50MHz时取得最高值.

通常认为 $\text{SiH}^*$ 的强度变化可以在一定程度上反映材料的生长速率<sup>[13,14]</sup>,从图6可以看出 $\text{SiH}^*$ 峰的强度随频率的提高先增加,在50MHz时达到最大值,然后降低.这与沉积速率的变化趋势是一致的(图7).在PECVD沉积过程中,在辉光功率一定的情况下,随着频率的提高,等离子体中电子密度增

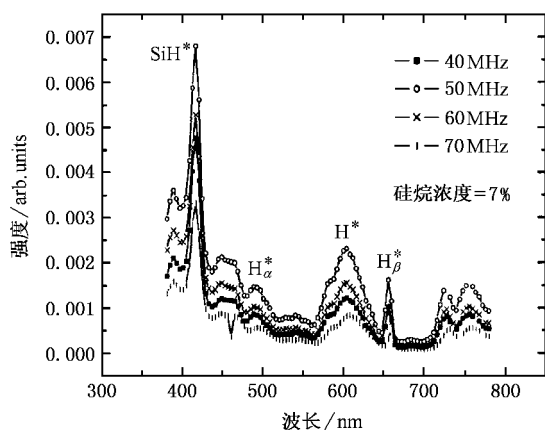


图5 薄膜的光发射谱随频率的变化

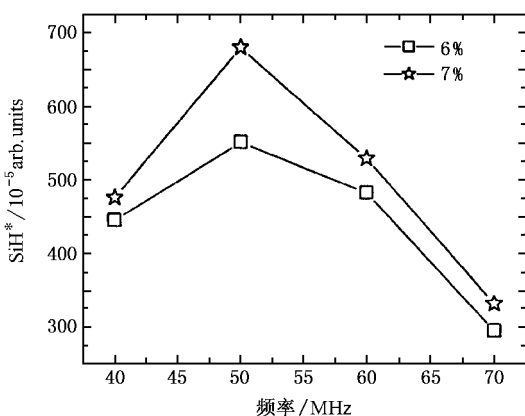


图6 SiH\* 峰强度随频率的变化曲线

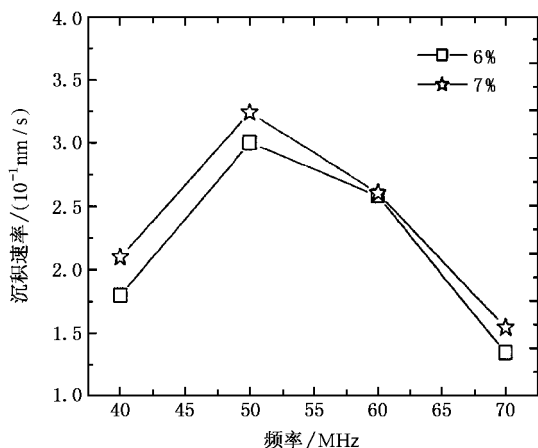
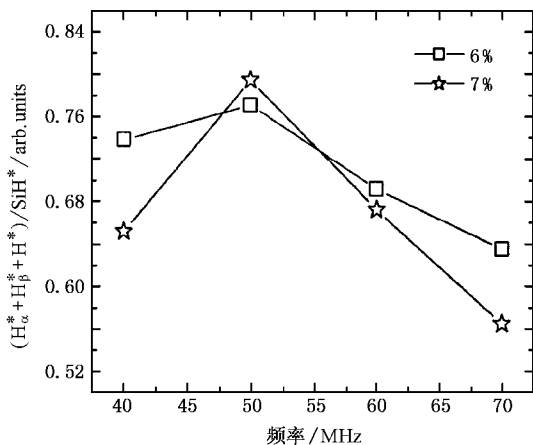


图7 沉积速率随频率的变化曲线

电压随激发频率的提高而降低,电场强度也随之降低<sup>[16]</sup>,使得氢原子和离子能量也会随之降低,从而降低了对薄膜表面的轰击作用,这是薄膜生长速率增加的另一个原因;同时由于反应气体中,氢气的分压大,电子与氢分子碰撞的概率增加得更快,原子氢的密度提高得更大,能够更有效的刻蚀弱的 Si-Si 键、降低晶核长大所需克服的势垒<sup>[17]</sup>,促进晶核的产生与长大,材料的晶化率提高。但是当进一步提高激发频率时,电子的能量过低,以至于能够分解硅烷的电子密度降低,使得反应前驱物的密度减小,材料的生长速率反而降低;同时由于生成原子氢所需的最低能量(4.5eV)大于生成 SiH<sub>2</sub> 和 SiH<sub>3</sub> 的最低能量(分别为 2.2eV 和 4.0eV)<sup>[18]</sup>,使得能够与硅烷和氢气反应生成原子氢的电子数量降低更多,致使反应前驱物中原子氢的密度减小更快,原子氢促进晶核产生与长大的能力减弱,因而材料的晶化率反而随激发频率的增大而降低,得到的甚至是非晶硅材料。

可以看出微晶硅材料的结构特性不是由反应前驱物和原子氢的绝对量决定的,而是由它们的相对量决定的。采用 PR650 能探测到 H<sub>α</sub><sup>\*</sup>, H<sub>β</sub><sup>\*</sup>, H<sup>\*</sup> 和 SiH<sup>\*</sup>, 因此,我们对 (H<sub>α</sub><sup>\*</sup> + H<sub>β</sub><sup>\*</sup> + H<sup>\*</sup>) / SiH<sup>\*</sup> 比值随频率的变化进行了研究(如图 8),发现它与材料晶化率随频率的变化趋势一致,因此 (H<sub>α</sub><sup>\*</sup> + H<sub>β</sub><sup>\*</sup> + H<sup>\*</sup>) / SiH<sup>\*</sup> 的比值能够在一定程度上反映材料的晶化趋势。

图8 (H<sub>α</sub><sup>\*</sup> + H<sub>β</sub><sup>\*</sup> + H<sup>\*</sup>) / SiH<sup>\*</sup> 的比值随频率的变化

## 4. 结 论

本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术,在不同激发频率下制备了氢化微晶硅薄膜,并对

大<sup>[15]</sup>,使得电子与硅烷气体分子碰撞概率提高,产生的反应前驱物中 SiH<sub>2</sub> 和 SiH<sub>3</sub> 数量增加,从而材料的生长速率得到提高,另一方面由于等离子体鞘层

材料特性进行了详细研究. 材料的沉积速率、光敏性和晶化率没有随频率发生单调变化, 而是在一定频率下达到极值. 并且, 在此实验研究的范围内, 极值点位置对应的(220)晶向的衍射强度最大, 晶化率最

高. 另外, OES 的测试结果也表明  $^{\ast}\text{SiH}^{\ast}$  的强度可以用来定性地描述材料沉积速率随频率变化的趋势, 并且  $(\text{H}_{\alpha} + \text{H}_{\beta} + \text{H}^{\ast})/\text{SiH}^{\ast}$  比值随频率的变化趋势与晶化率随频率的变化趋势相同.

- [ 1 ] Guo X X , Zhu M F , Liu J L *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 ( in Chinese ) [ 郭晓旭、朱美芳、刘金龙等 1998 物理学报 **47** 1542 ]
- [ 2 ] Yang H D , Wu C Y , Zhao Y *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2865 ( in Chinese ) [ 杨恢东、吴春亚、赵 颖等 2003 物理学报 **52** 2865 ]
- [ 3 ] Shah A V , Meier J , Vallat-Sauvain E *et al* 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cell.* **78** 469
- [ 4 ] Kondu M , Suzuki S , Nasuno Y *et al* 2003 *Plasma Source Sci Technol.* **12** S111
- [ 5 ] Niikura C , Kondo M , Matusda A 2003 3rd *World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* May11 – 18 ,1710
- [ 6 ] Amanatides E , Mataras D , Rapakoulias D E 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5799
- [ 7 ] Novikova T , Kalache B , Bulkin P 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 3198
- [ 8 ] Droz C , Vallat-Sauvain E , Bailat J *et al* 2001 17th *Eruopean Photovoltaic Solar Energy Conference Munich* , Germany 2917
- [ 9 ] Wang L J , Zhu M F , Liu F Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 ( in Chinese ) [ 汪六九、朱美芳、刘丰珍等 2003 物理学报 **52** 2934 ]
- [ 10 ] Zhang X D , Gao Y T , Zhao Y *et al* 2005 *Journal of Synthetic Crystals* **34** 56 ( in Chinese ) [ 张晓丹、高艳涛、赵 颖等 2005 人工晶体学报 **34** 56 ]
- [ 11 ] Zhang S B , Liao X B , An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 ( in Chinese ) [ 张世斌、廖显伯、安 龙等 2002 物理学报 **51** 1811 ]
- [ 12 ] Takuya M , Masaharu T , Hiroyuki S *et al* 2002 *Journal of Non-Crystalline Solids* **299 – 302** 1152
- [ 13 ] Fukuda Y , Yoshikazu S , Chisato F *et al* 2001 *Thin Solid Films* **386** 256
- [ 14 ] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 ( in Chinese ) [ 张晓丹、赵 颖、朱峰等 2005 物理学报 **54** 445 ]
- [ 15 ] Amanatides E , Mataras D 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 1556
- [ 16 ] Hapke P , Finger F 1998 *Journal of Non-Crystalline Solids* **861** 227
- [ 17 ] Cabarrocas P R , Morral A F , Kalache B *et al* 2003 *Solid State Phenomena* **93** 257
- [ 18 ] Chen Z M 1991 *Semiconductor material and device of amorphous silicon* ( Beijing : Science Press ) P56 ( in Chinese ) [ 陈治明 1991 非晶半导体材料与器件(北京:科学出版社)第 56 页 ]

# Effect of excitation frequency on microcrystalline silicon materials prepared by VHF-PECVD<sup>\*</sup>

Gao Yan-Tao<sup>†</sup> Zhang Xiao-Dan Zhao Ying<sup>‡</sup> Sun Jian Zhu Feng Wei Chang-Chun

( Institute of Photo-Electronic Thin Film Devices and Technology of Nankai University , Tianjin 300071 , China )

( Received 20 May 2005 ; revised manuscript received 2 August 2005 )

## Abstract

Hydrogenated microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) materials was prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at silane concentration 6% and 7% with changing excitation frequency (40—70MHz). Relationship between excitation frequency and electrical, structural characteristics and deposition rate of the materials was studied. The results indicate that the crystalline volume fraction ( $X_c$ ) decrease firstly and then increase with the increase of excitation frequency. But the photosensitivity and the deposition rate be have adversely with the change of excitation frequency. The reason of change of structure and deposition rate of thin films with excitation frequency was studied by optical emission spectroscopy.

**Keywords:** very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, intrinsic microcrystalline silicon, excitation frequency

**PACC:** 8115H, 7360F, 0630F

---

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program '973' for Basic Research of China ( Grant Nos. G2000028202, G2000028203 ), the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60506003 ), the International Cooperation Project Between China-Greece Government ( Grant No. 05YEGHHZ01400 ) and the Key Project of Tianjin Municipal Science and Commission ( Grant No. 043186511 ).

<sup>†</sup> E-mail : gytsun@mail.nankai.edu.cn

<sup>‡</sup> E-mail : zhaoygds@nankai.edu.cn