

微晶硅薄膜的表面粗糙度及其生长机制的 X 射线掠角反射研究*

周炳卿^{1)†} 刘丰珍²⁾ 朱美芳²⁾ 周玉琴²⁾ 吴忠华³⁾ 陈 兴³⁾

1) 内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022)

2) 中国科学院研究生院物理科学学院, 北京 100049)

3) 中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室, 北京 100049)

(2006 年 8 月 25 日收到, 2006 年 10 月 31 日收到修改稿)

采用等离子体增强化学气相沉积技术沉积一系列处于不同生长阶段的微晶硅薄膜. 通过同步辐射 X 射线掠角反射技术研究微晶硅薄膜的表面粗糙度随时间等的演化, 探讨微晶硅薄膜的生长动力学过程及其生长机制. 研究表明, 在衬底温度为 200 °C, 电极间距为 2 cm, 沉积气压为 6.66×10^2 Pa, 射频功率密度为 0.22 W/cm², 氢稀释度分别为 99% 和 98% 的沉积条件下, 在玻璃衬底上生长的微晶硅薄膜生长指数 β 分别为 0.21 ± 0.01 和 0.24 ± 0.01 . 根据 KPZ 模型, 微晶硅薄膜的生长机制为有限扩散生长.

关键词: X 射线掠角反射, 微晶硅薄膜, 表面粗糙度, 生长机制

PACC: 7870C, 6820, 8115H

1. 引 言

X 射线掠角反射技术已经被广泛地应用于研究薄膜材料的表面和界面特性^[1-3], 它能够很好地表征薄膜在纳米尺度上的形貌特性, 例如薄膜厚度、密度、表面和界面粗糙度等的演化过程^[4,5]. X 射线掠角反射技术是非破坏性的探测手段, 具有很高的分辨率. 由于普通光源难以探测到比较微弱的有效信号, 而同步辐射光源亮度高、准直性好, 并具有高度的偏振性^[6,7], 因此同步辐射光源的 X 射线掠角反射技术已经成为一个探测薄膜结构演化的重要手段^[4,7,8]. 目前, 人们利用同步辐射光源的 X 射线掠角反射技术对各种金属多层膜的表面或界面粗糙度进行了广泛而深入的研究^[4,5,9], 但利用该手段对微晶硅($\mu\text{-Si:H}$)薄膜的表面和界面粗糙度的研究还未见报道.

对薄膜的生长, 在过去数十年中人们建立了一整套描述薄膜生长机制的标度指数理论^[10-12], 该理论是通过薄膜的表面粗糙度对薄膜的生长厚度和横

向关联度的依赖关系建立起来的. 对于利用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术制备的微晶硅薄膜或非晶硅薄膜(a-Si:H), 由于其低温(约 200 °C)制备过程, 在薄膜的生长过程中非平衡过程将扮演着极其重要的作用. 在非平衡生长过程中, 薄膜的表面形貌与薄膜的生长机制又密切相关, 因此研究薄膜表面形貌的演化可以推断薄膜的生长机制. 为此, Kardar, Parisi 和 Zhang (KPZ) 提出了一个描述这种过程普遍适用的粗糙度模型^[13], 该模型指出薄膜的表面粗糙度 σ 与薄膜的厚度 d 之间满足如下关系:

$$\sigma \propto d^\beta, \quad (1)$$

式中 β 是生长指数(growth exponent). KPZ 模型认为^[13], β 的不同取值对应于不同的生长机制, β 值具有普遍的意义. 当 $\beta \approx 1/2$ 时, 对应于零扩散随机生长模式, 即反应基元随机地降落到衬底上而且没有发生迁移. 当 $\beta \approx 1/3$ 时, 对应于有限扩散生长模式, 即反应基元随机降落到衬底上并有一定的迁移. 当 $\beta \approx 0$ 时, 对应于无限扩散生长模式, 即当衬底温度较高时, 反应基元有足够大的迁移率, 能够移动到其热力学最稳定的位置, 薄膜表面将变得非常光滑,

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028208) 中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室开放课题基金、国家自然科学基金(批准号: 50662003)和内蒙古自治区自然科学基金(批准号: 200308020104)资助的课题.

† E-mail: zhoubq@imnu.edu.cn

它是一种理想的生长模式。

本工作通过射频(13.56 MHz)PECVD 技术制备微晶硅薄膜,利用北京正负电子对撞机产生的同步辐射 X 射线对不同生长阶段的微晶硅薄膜进行 X 射线掠角反射研究,通过研究微晶硅薄膜的表面形貌演化,进而了解薄膜生长的动力学过程,探讨微晶硅薄膜的生长机制。

2. 实 验

利用射频 PECVD 沉积了两个系列的微晶硅薄膜样品,衬底全部为 Corning 1737F 玻璃片,两个系列样品相同的沉积条件是:衬底温度为 200 °C,电极间距为 2 cm,沉积气压为 6.66×10^2 Pa,射频功率密度为 0.22 W/cm^2 ,不同的沉积条件是氢稀释度 $S_H = \frac{[H_2]}{[H_2 + SiH_4]} \times 100\%$ 和沉积时间 t 。第一系列样品(编号分别为 X1, X2, X3, X4, X5)的氢稀释度 S_H 为 99%,沉积时间 t 分别为 1, 3, 5, 10, 15 min。第二系列样品(编号分别为 X6, X7, X8, X9)的氢稀释度 S_H 为 98%,沉积时间 t 分别为 1, 5, 10, 15 min。

X 射线掠角反射实验是在中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 X 射线衍射散射实验站进行的,使用光源的聚焦光斑为 $3.2 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$,样品处光子能量为 3—12 keV,光子能量的分辨率为 $\Delta E/E \approx 2 \times 10^{-4}$,光子通量为 $2 \times 10^{10}/\text{s}$,本实验用的入射 X 射线波长 λ 为 0.154 nm, 2θ 角的扫描范围在 0° — 3° 之间,实验过程中随着 2θ 角的增大,反射信号会越来越弱,为了得到较强的反射信号,在实验过程中,随着 2θ 角的增大,我们通过增大入射狭缝的宽度和减少吸收铝箔的层数来增加入射的光子强度,进而增强反射信号。

对微晶硅薄膜,通过测定其 Raman 光谱来判断薄膜的晶化情况,通过三峰拟合解谱得到其晶化率 $X_c^{[14]}$,即

$$X_c = \frac{I_{520} + I_{500}}{I_{520} + I_{500} + I_{480}} \times 100\% \quad (2)$$

式中 I_{520} , I_{500} 和 I_{480} 分别是位于 520, 500 和 480 cm^{-1} 三个特征峰的积分强度。

3. 结果及讨论

图 1 为利用同步辐射 X 射线测得微晶硅薄膜

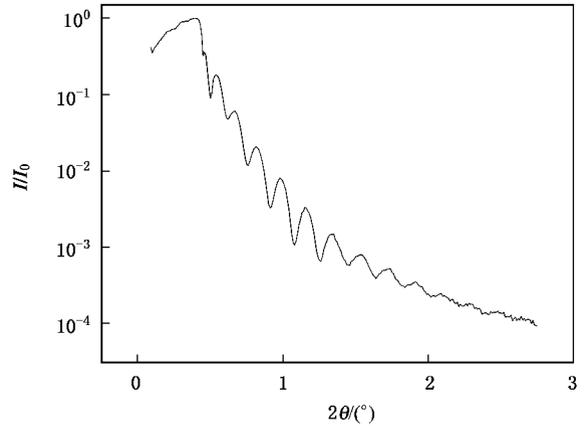


图 1 微晶硅薄膜的 X 射线掠角反射曲线

样品的 X 射线掠角反射曲线,对实验得到的反射曲线,利用失真波玻恩近似(distorted-wave born approximation,简记为 DWBA)理论,使用 Parratt32 递归公式对实验得到的反射谱进行理论拟合,Parratt32 递归拟合使用如下方程式^[9]:

$$R_{n-1,n} = a_{n-1}^4 \left(\frac{R_{n,n+1} + F_{n-1,n}}{R_{n,n+1} F_{n-1,n} + 1} \right) \quad (3)$$

$$a_0 = 1 \quad (4)$$

$$a_n = \exp\left(-i \frac{\pi}{\lambda} \phi_n d_n\right) \quad (5)$$

$$\phi_n = (\theta^2 - 2\delta_n - i2\beta_n)^2 \quad (5)$$

$$F'_{n-1,n} = F_{n-1,n} \exp\left\{-\frac{1}{2} \left(\sigma_{n-1,n}^2 \frac{16\pi^2}{\lambda^2} \phi_{n-1} \phi_n \right)\right\} \quad (6)$$

$$\rho_n = \text{Re}(\rho_n) + i\text{Im}(\rho_n) \quad (7)$$

$$\text{Re}(\rho_n) = \frac{2\pi\delta_n}{1.54^2} \quad (8)$$

$$\text{Im}(\rho_n) = \frac{2\pi\beta_n}{1.54^2}$$

这里, $F_{n-1,n}$ 是第 $n-1$ 层与第 n 层界面的 Fresnel 反射系数; d_n 是第 n 层的厚度; $R_{n-1,n}$ 是第 $n-1$ 层与第 n 层界面的反射率振幅,波长 $\lambda = 0.154 \text{ nm}$; ρ_n 是薄膜的复折射率, δ_n 是其实部参数, β_n 是其虚部参数,这里的薄膜为单层薄膜,故用 Parratt32 软件计算时选取 $n = 1$ 。

通过理论拟合,我们可以得到薄膜表面粗糙度 σ 、界面粗糙度 σ_s (对玻璃衬底, σ_s 恒定)、薄膜厚度 d 等参数。

为了便于比较,我们把随时间的一个演化过程的微晶硅薄膜样品(编号为 X1, X2, X3, X4 和 X5)的

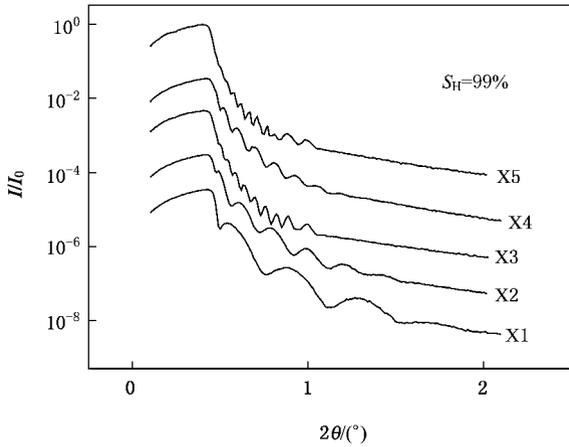


图 2 不同生长阶段的第一系列微晶硅薄膜的 X 射线掠角反射谱($S_H = 99\%$)

X 射线掠角反射谱放在一起. 图 2 为氢稀释度为 99% ,沉积时间分别为 1,3,5,10,15 min 的第一系列微晶硅薄膜样品的 X 射线掠角反射谱. 通过 Parratt32 软件分别对不同生长时间得到的薄膜 X 射线掠角反射实验曲线进行理论拟合,得到了不同生长阶段薄膜表面粗糙度 σ 和厚度 d 的值. 作厚度 d 与表面粗糙度 σ 关系的对数坐标,如图 3 所示. 由图 3 可见,随着薄膜厚度 d 的增加,薄膜表面的均方根粗糙度 σ 也在增加. 根据表面粗糙度 σ 和薄膜厚度 d 的 KPZ 关系式 $\sigma \propto d^\beta$,通过对数据点的线性拟合(生长初期不符合 KPZ 关系,第一点除外),可以从其直线斜率得到薄膜的生长指数 $\beta = 0.21 \pm 0.01$,如图 3 所示.

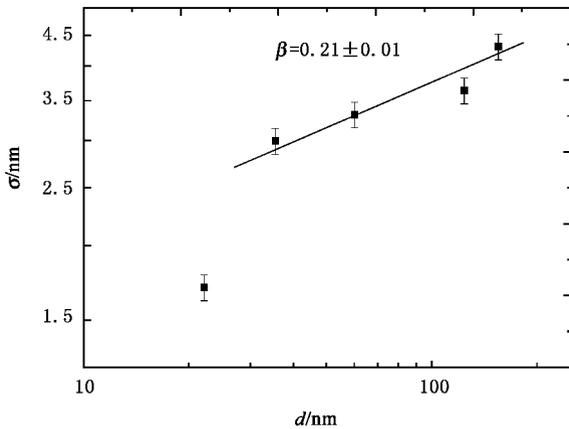


图 3 第一系列样品的薄膜厚度 d 与表面粗糙度 σ 的关系及其线性拟合($S_H = 99\%$)

为 X6, X7, X8 和 X9)的 X 射线掠角反射谱放在一起. 图 4 为氢稀释度为 98% ,沉积时间分别为 1,5,10,15 min 的第二系列微晶硅薄膜样品的 X 射线掠角反射谱. 通过 Parratt32 软件分别对不同生长时间得到的薄膜样品的 X 射线掠角反射实验曲线进行理论拟合,分别得到了不同生长阶段的薄膜表面粗糙度 σ 和厚度 d 的值. 作薄膜厚度 d 与表面粗糙度 σ 关系的对数坐标,如图 5 所示. 从图 5 中可以看到,随着薄膜厚度 d 的增加,薄膜表面的均方根粗糙度 σ 也在增加. 通过对数据点的线性拟合,可以从其直线斜率得到薄膜的生长指数 $\beta = 0.24 \pm 0.01$.

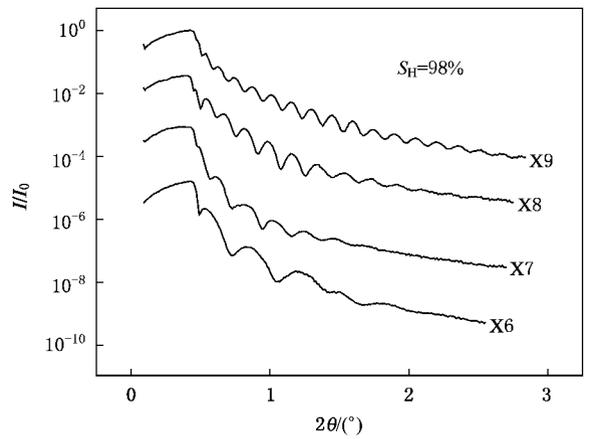


图 4 不同生长阶段的第二系列微晶硅薄膜的 X 射线掠角反射谱($S_H = 98\%$)

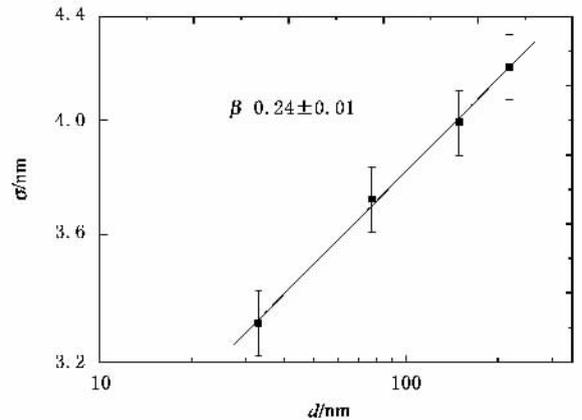


图 5 第二系列样品的薄膜厚度 d 与表面粗糙度 σ 的关系及其线性拟合($S_H = 98\%$)

图 6 为利用射频 PECVD,在衬底温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$,沉积气压为 $6.66 \times 10^2\text{ Pa}$,射频功率密度为 0.22 W/cm^2 ,氢稀释度分别为 99%和 98%的条件下,沉积

同样为了便于比较,我们把第二系列样品(编号

在玻璃衬底上厚度约为 80.0 nm 的微晶硅薄膜的 Raman 光谱.由图 6 可见,在上述条件下沉积的硅薄膜为微晶硅薄膜,并且随着氢稀释度的降低,薄膜的晶化率 X_c 减小.

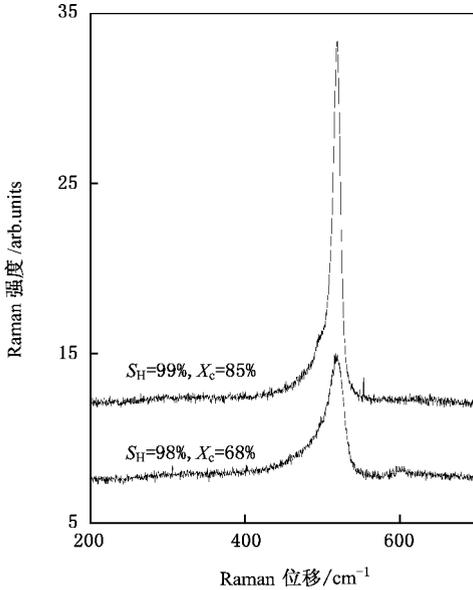


图 6 微晶硅薄膜的 Raman 光谱

从图 3 和图 5 可以看到,利用射频 PECVD 沉积微晶硅薄膜,在衬底温度为 200 °C,电极间距为 2 cm,沉积气压为 6.66×10^2 Pa,射频功率密度为 0.22 W/cm²,氢稀释度为 99% 的条件下,其生长指数 $\beta = 0.21 \pm 0.01$.在其他沉积条件与上述相同,而氢稀释度为 98% 的条件下,其生长指数 $\beta = 0.24 \pm 0.01$.根据 KPZ 生长模型,当 $\beta \approx 1/3$ 时,对应于有限扩散生长模式.因此,在上述条件下微晶硅薄膜的生长为有限扩散生长,即在薄膜生长过程反应前驱物(例如 SiH_x)在薄膜表面或亚表面有一定的扩散迁移.这是由于在高的氢稀释度下,生长薄膜的表面往往有一层氢覆盖^[15],这就使反应前驱物 SiH_x 很容易克服表面势垒进行扩散迁移.图 7 给出了这种迁移扩散生长过程^[10,16].图 7 (a)为前驱物 SiH_x 在表面扩散时遇到势垒.图 7 (b)为扩散过程,氢的解吸附以及前驱物的吸附、扩散和粘滞在较低台阶的边缘.图 7 (c)表明,表面堆积物的斜率增大,表面粗糙度增加.

我们利用 X 射线掠角反射技术得到的 β 值和其他作者^[17-20]用 Monto Carlo 模拟 PECVD 生长过程得到的 β 值($\beta = 0.21-0.24$)结果一致.同时,我们也可以看到,随着氢稀释度的降低,薄膜的晶化率降低,生长指数 β 值增大.随着氢稀释度的进一步降

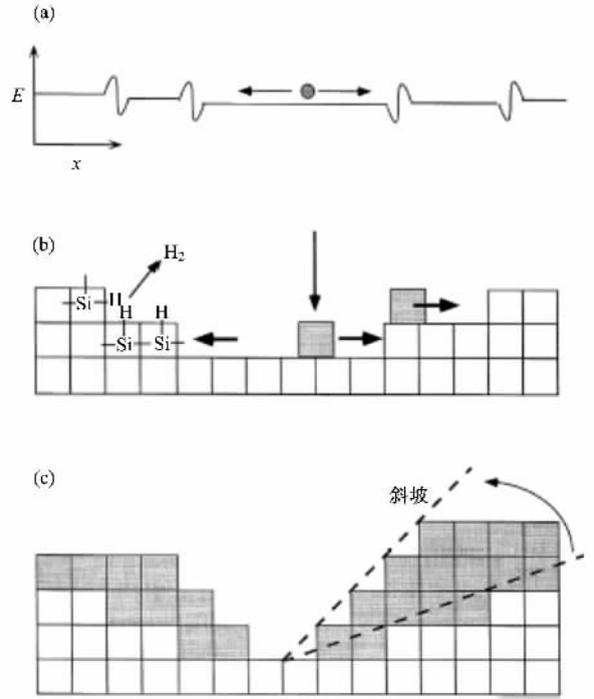


图 7 硅薄膜表面的迁移扩散生长过程示意图 (a)前驱物在表面扩散时遇到势垒 (b)氢的解吸附及前驱物吸附、扩散和粘滞, (c)表面粗糙度增加

低,薄膜的晶化率也随之降低,薄膜由微晶生长逐步向非晶生长过渡^[21-23],其生长机制由有限扩散生长逐步向零扩散随机生长过渡.另外,不同的方法沉积微晶硅薄膜,其生长机制也不同.本课题组^[24]利用热丝 CVD 沉积的微晶硅薄膜,通过原子力显微镜测量的生长指数 β 值接近 0.50,其生长机制为零扩散随机生长.由此可见,PECVD 与热丝 CVD 沉积微晶硅薄膜的生长机制不同.

4. 结 论

利用 PECVD 方法制备了微晶硅薄膜.通过 X 射线掠角反射技术,研究微晶硅薄膜的表面粗糙度 σ 随薄膜厚度 d 的演化,建立了 $d-\sigma$ 坐标,通过对表面粗糙度 σ 与薄膜厚度 d 的线性拟合,得到了薄膜的生长指数 β .在衬底温度为 200 °C,电极间距为 2 cm,沉积气压为 6.66×10^2 Pa,射频功率密度为 0.22 W/cm²,氢稀释度分别为 99% 和 98% 的沉积条件下,在玻璃衬底上生长的微晶硅薄膜生长指数 β 分别为 0.21 ± 0.01 和 0.24 ± 0.01 .

根据 KPZ 模型,利用 PECVD 高氢稀释度生长微晶硅薄膜,由于生长薄膜的表面往往有一层氢覆盖,

使反应先驱物 SiH_x 很容易克服表面势垒进行扩散迁移,其生长为有限扩散生长,即在薄膜生长过程反应先驱物(例如 SiH_x)在薄膜表面或亚表面有一定的扩散迁移.

随着氢稀释度的进一步降低,薄膜的晶化率降低,薄膜的生长指数 β 值增大,其生长逐渐由有限

扩散生长模式向零扩散随机生长模式转变.

本工作的理论模拟计算得到了中国科学院高能物理研究所北京同步辐射实验室的王焕华博士以及美国 Rensselaer 工业学院应用物理与天文系的赵一平(Y. P. Zhao)教授的帮助,在此表示感谢.

- [1] Bowen D K , Wormington M 1993 *Adv. X-Ray Anal.* **36** 171
- [2] Huang T C 1995 *Adv. X-Ray Anal.* **38** 139
- [3] Matsumo S , Kuba M , Nayuki T *et al* 2000 *The Rigaku J.* **17** 36
- [4] Kojima I , Li B 1999 *The Rigaku J.* **16** 31
- [5] Wang J , Li G , Yang P *et al* 1998 *Europhys. Lett.* **42** 283
- [6] Zhou B Q , Liu F Z , Zhu M F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2172 (in Chinese) [周炳卿、刘丰珍、朱美芳等 2005 物理学报 **54** 2172]
- [7] Dürr A C , Schreiber F , Ritley K A *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 016104
- [8] Zhao H , Du Z Y , Zhou T T *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1251 (in Chinese) [赵 辉、杜志伟、周铁涛等 2004 物理学报 **53** 1251]
- [9] Matsumo S , Fen Z , Nayuki T 2000 *The Rigaku J.* **17** 36
- [10] Kondo M , Ohe T , Saito K *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Sol.* **227—230** 890
- [11] Sinha S K , Sirota E B , Garoff S 1988 *Phys. Rev. B* **38** 2297
- [12] Zhao Y P , Wang G C , Lu T M 2001 *Characterization of Amorphous and Crystalline Rough Surface : Principles and Applications* (New York : Academic Press) p179
- [13] Kardar M , Parisi G , Zhang Y C 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 889
- [14] Droz C , Vallat-Sauvain E , Bailat J *et al* 2004 *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **81** 61
- [15] 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]
- [16] Matsuda A , Goto T 1990 *Mater. Res. Soc. Symp.* **164** 3
- [17] Zhao Y P , Drotar J T , Wang G C *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 136102
- [18] Marinari E , Pagnani A , Parisi G 2000 *J. Phys. A* **33** 8181
- [19] Drotar J T , Zhao Y P , Lu T M *et al* 2001 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **648** 79
- [20] Drotar J T , Zhao Y P , Lu T M *et al* 2001 *Phys. Rev. B* **64** 125411
- [21] Zhou B Q , Zhu M F , Liu F Z *et al* 2005 *Chin. J. Semicond.* **26** (Suppl) 98 (in Chinese) [周炳卿、朱美芳、刘丰珍等 2005 半导体学报 **26**(增刊) 98]
- [22] 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]
- [23] Wang Y , Han X Y , Ren H Z *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 947 (in Chinese) [王 岩、韩晓艳、任慧志等 2006 物理学报 **55** 947]
- [24] Gu J H , Zhou Y Q , Zhu M F *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1890 (in Chinese) [谷锦华、周玉琴、朱美芳等 2005 物理学报 **54** 1890]

Studies on surface roughness and growth mechanisms of microcrystalline silicon films by grazing incidence X-ray reflectivity *

Zhou Bing-Qing^{1)†} Liu Feng-Zhen²⁾ Zhu Mei-Fang²⁾ Zhou Yu-Qin²⁾
Wu Zhong-Hua³⁾ Chen Xing³⁾

1) *College of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China*

2) *Institute of Physics Science, Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

3) *Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*

(Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 31 October 2006)

Abstract

The microcrystalline silicon films at different growth stages were deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition (PECVD). The reflectivity of grazing incidence X-ray from synchrotron radiation has been applied to investigate the evolution of surface roughness of these thin films. By study of surface morphology of microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$), we understand their growth kinetics and growth mechanism. The results show that the growth exponent β is 0.21 ± 0.01 and 0.24 ± 0.01 for $\mu\text{c-Si:H}$ films deposited on glass substrate at fixed substrate temperature, Under the following condition of electrode distance, pressure, rf power density, H_2 diluted at $200\text{ }^\circ\text{C}$ to be 2 cm , $6.66 \times 10^2\text{ Pa}$ and 0.22 W/cm^2 , 99% and 98% , respectively. According to the KPZ model in the PECVD case the growth mechanism of the $\mu\text{c-Si:H}$ films is a finite diffusion growth.

Keywords : grazing incidence X-ray reflectivity, microcrystalline silicon film, surface roughness, growth mechanism

PACC : 7870C, 6820, 8115H

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2000028208), the Open Foundation from Beijing Synchrotron Radiation Laboratory, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50662003) and the Natural Science Foundation of Inner Mongolia Autonomous Region, China (Grant No. 200308020104).

† E-mail : zhoubq@imnu.edu.cn