

沉积温度对微晶硅薄膜结构特性的影响^{*}

陈永生[†] 郇小勇 杨仕娥 卢景霄 谷锦华

(郑州大学物理工程学院材料物理重点实验室, 郑州 450052)

(2006 年 9 月 11 日收到, 2006 年 12 月 8 日收到修改稿)

采用 PECVD 技术, 在玻璃衬底上沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜. 用拉曼光谱、SEM 和 UV 分光光度计对不同沉积温度下沉积的薄膜的结构特性进行分析. 研究发现: 沉积温度较低时, 随着沉积温度的升高, 薄膜的晶化率增加; 当沉积温度超过某一温度值时, 随着温度的进一步升高, 薄膜的晶化率降低. 这时, 表面反应由表面扩散限制转变为流量控制. 该温度值随着硅烷含量的降低而降低.

关键词: 氢化微晶硅薄膜, 拉曼散射谱, 晶化率, UV 分光光度计

PACC: 7280N, 7830G, 8115H

1. 引 言

采用 PECVD 方法沉积的微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜广泛应用于薄膜器件如太阳能电池、薄膜晶体管(TFT)传感器等^[1,2]. 本征 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜作为 a-Si 薄膜太阳能电池的活性层具有重要意义: 1) 可以缓解光致衰减; 2) 增强了对太阳光谱中长波长光区的光谱相应. 实验组对微晶硅薄膜的沉积进行了大量的研究^[3,4]. 本文对不同沉积温度下制备的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的微结构进行了分析.

2. 实 验

采用中科院设计的星型 PECVD 沉积系统的 I 室来制备 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜. 反应气体为 SiH_4 和 H_2 混合气体, 比例 $R = \text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$ 分别为 3% 和 5%. 沉积温度在 200—450℃ 范围内变化; 沉积气压为 133.3 Pa, 射频功率为 50 W, 电极间距为 2 cm. 射频电源的激发频率为 13.56 MHz, 衬底为石英玻璃, 清洗采用丙酮和酒精, 并且作超声波处理. 薄膜厚度保持在 600 nm 左右. 拉曼散射(仪器为 Renishaw 2000)和积分 UV 反射(仪器为 UV 分光光度计 UV-3150)用于分析薄膜的晶化情况, SEM(设备为冷场发射扫描电子显微镜 JSM-6060)观察薄膜的表面形貌.

3. 结 果

3.1. 拉曼分析

图 1 为 $R = 5\%$ 时, 在不同沉积温度下制备的薄膜的拉曼光谱图. 采用高斯函数对每个样品的拉曼谱进行三峰拟合分析, 通过计算相应峰面积比来表征其晶化率:

$$X_c = (I_{520} + I_{520})(I_{520} + I_{510} + I_{480}),$$

式中, I_{520} 为 520 cm^{-1} 附近的晶硅结构散射峰面积; I_{480} 为 480 cm^{-1} 附近的非晶结构散射峰面积; 510 cm^{-1} 附近的峰为晶粒间界, I_{510} 表示其积分强度^[5]. 图 2 为衬底温度分别为 350℃、400℃ 时沉积的薄膜的拉曼谱三峰拟合情况. 图 3 为硅烷浓度 R 分别为 3%、5% 时薄膜的晶化率、拉曼谱中晶硅峰半峰宽与衬底温度的关系图. 从图中可以发现在较低沉积温度时, 随着沉积温度的升高, 薄膜的晶化率增加, 并在某一温度值达到最大值; 其后, 随着沉积温度的继续升高, 晶化率下降. 对于不同的硅烷浓度, 此最大晶化率温度值不同, 并随着硅烷浓度的降低而降低. 而晶硅峰半峰宽则表现为完全相反的趋势, 随着沉积温度的升高而减小, 并在某一温度值达到最小值; 此后随着温度的继续升高而增大. 该温度值与晶化率最大温度值保持一致. 晶硅峰半峰宽

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB202601)资助的课题.

[†] E-mail: chysh2003@zzu.edu.cn

的大小与晶粒尺寸、薄膜的晶化率等有直接的关系，其随着薄膜晶粒尺寸和晶化率的增大而减小，峰更加尖锐。

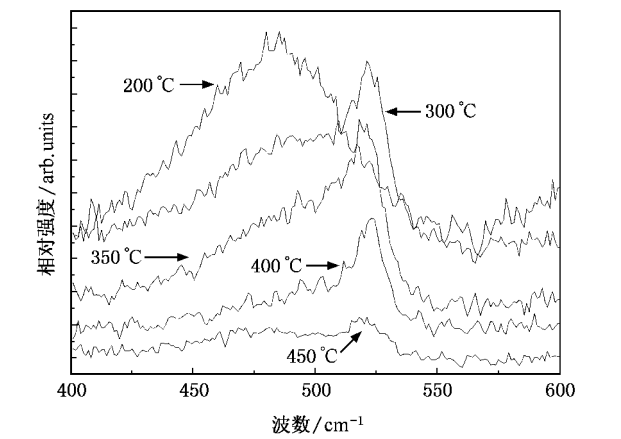


图1 $R=5\%$ 时,不同沉积温度下薄膜的拉曼光谱图

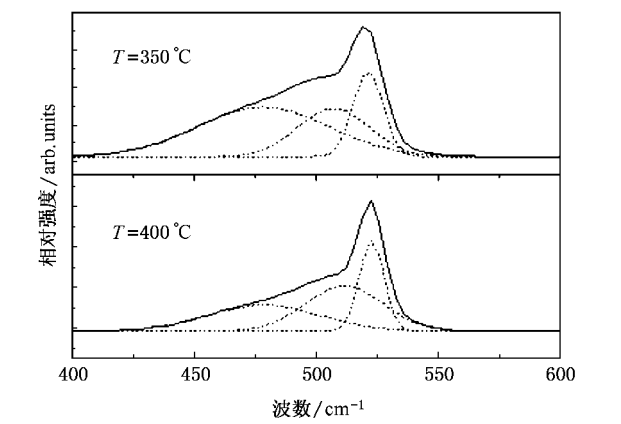


图2 沉积温度为 350℃、400℃ 时,薄膜的拉曼谱三峰拟合图

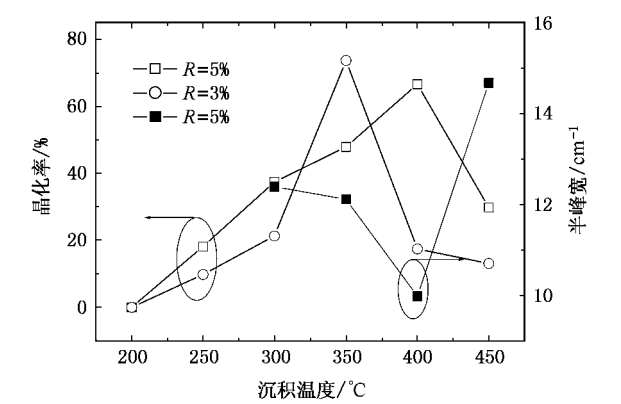


图3 不同沉积温度下薄膜的晶化率、半峰宽关系

3.2. UV 反射

图 4 为 $R=5\%$ 时不同沉积温度下薄膜的短波积分反射谱图(UV 区 250—400 nm). 图中实线为抛光单晶硅的理论 UV 反射谱. 短波反射光主要来源于薄膜的近表面反射, 因此 UV 反射可以反映薄膜表面的微结构特性. 当沉积温度为 200℃, 薄膜的 UV 反射率随着波长的增大而单调降低, 表现为明显的非晶结构. 当沉积温度在 300—400℃ 范围内时, 薄膜的 UV 反射谱图与单晶硅的反射曲线相似: 在 367 nm (“ e_1 ”) 和 274nm (“ e_2 ”) 附近出现两反射峰. 这表明薄膜表面为微晶结构. 当沉积温度为 450℃ 时 274 nm 附近的反射峰红移至 290 nm 附近, 暗示薄膜的结构向非晶过渡. 样品的 UV 反射特性说明薄膜的微结构变化趋势和拉曼谱图相一致. 不同薄膜的反射率的大小的不同主要与表面的氧化层、表面粗糙度等有关^[6,7].

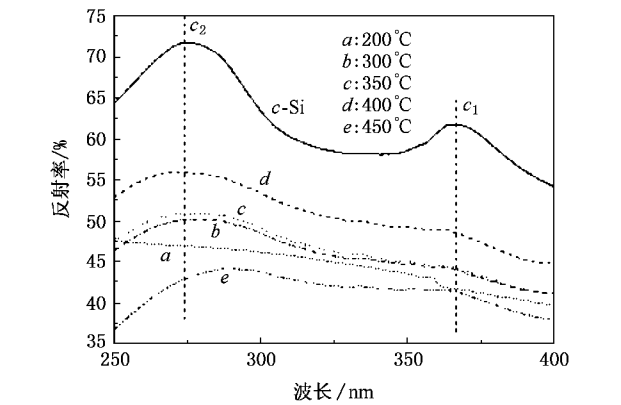


图4 $R=5\%$ 时,不同沉积温度下薄膜的 UV 反射谱

3.3. SEM 形貌

图 5 为不同沉积温度下制备的薄膜的 SEM 表面形貌图. 当沉积温度从 300℃ 升高到 350℃ 时, 薄膜表面的粗糙度增加, 晶粒尺寸变得不规则. 当沉积温度为 300℃ 时, 晶粒大小均匀, 尺寸为 20 nm 左右; 当沉积温度升高到 400℃ 时, 晶粒大小不一, 尺寸大的到 200 nm 左右, 小的为 50 nm 左右. 当沉积温度为 450℃ 时, 薄膜表面平整, 晶粒大小如一, 保持在 70 nm 左右.

4. 讨 论

采用 PECVD 技术, 通过 SiH_4 和 H_2 混合气体沉

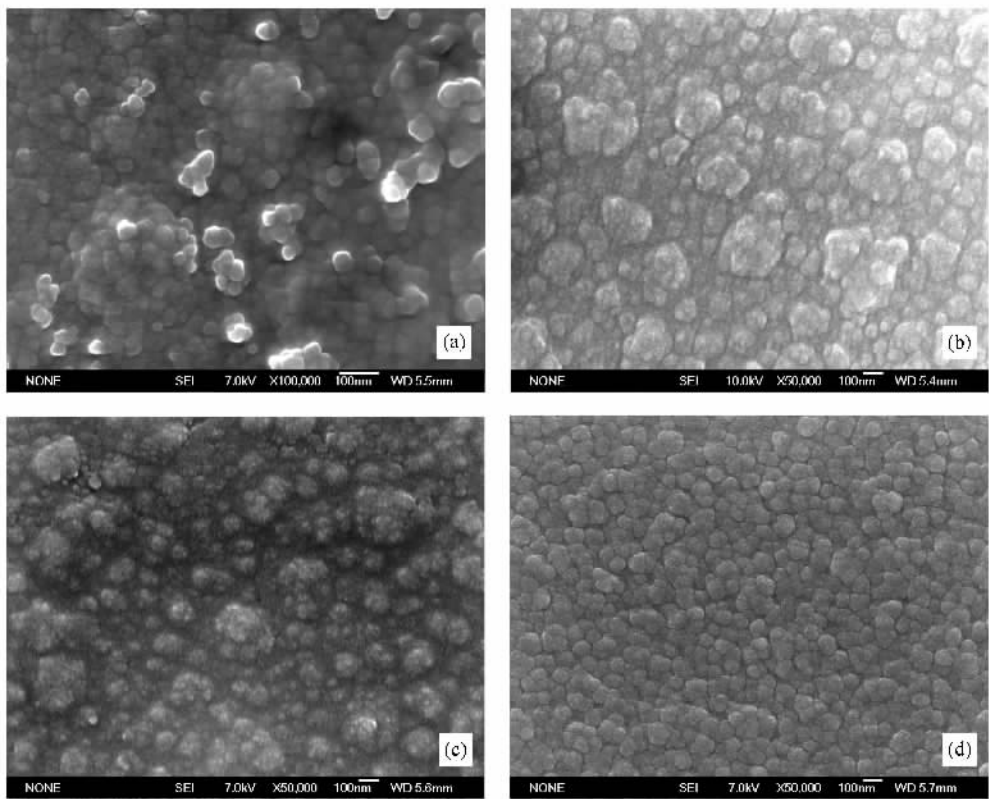


图 5 $R = 5\%$ 时,薄膜的 SEM 形貌图 (a)300℃ (b)350℃ (c)400℃ (d)450℃

积微晶硅薄膜时,在等离子体中产生的自由基有 SiH_3 , SiH_2 , SiH 和 H 原子等. 其中 SiH_3 和 H 原子解离能小而大量存在. SiH_3 自由基由于能对解离前的正四面体保持较好,且解离能小、寿命长,因而其被认为是沉积微晶硅薄膜的主要基团^[8]. 在制备微晶硅薄膜时, H_2 的含量很高,因此假设薄膜生长表面被 H 原子完全钝化. 该钝化过程为一动态过程: 表面的 H 原子不断脱附,来自于等离子体中的 H 原子不断被吸附,保持表面被 H 原子覆盖.

图 6 为微晶硅薄膜生长过程模拟图. 该生长过程分为 3 个过程: 1) 等离子体产生的 SiH_3 自由基物理吸附于薄膜生长表面. 2) 表面钝化 H 原子通过脱附产生活性点(即悬键),该活性点可分为结晶活性点和非晶活性点. 这些活性点可再一次被 H 原子钝化. 3) 物理吸附于表面的 SiH_3 在活性点钝化之前能扩散至该活性点,则形成稳定的化学键,使薄膜得以生长.

表面钝化 H 原子一方面可由 SiH_3 自由基和 H 原子等反应生成 SiH_4 和 H_2 等产物而脱附. 在等离子体中 H 原子的浓度要大大超过 SiH_3 自由基的浓度. 因此 H 原子主要通过生成 H_2 进行脱附; 另一

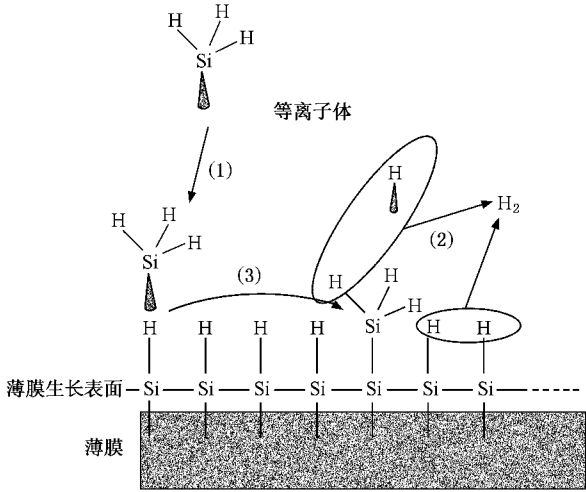


图 6 微晶硅薄膜生长过程示意图

方面,衬底温度较高时,表面吸附的 H 原子间可直接反应生成 H_2 而脱附. 其脱附速率 V_d 可粗略表示为

$$V_b \propto P_{\text{H}_2} \cdot \exp(-E_a/kT),$$

式中 P_{H_2} 为混合气体中 H_2 的分压; E_a 为反应生成 H_2 的激活能; T 为沉积温度. 该反应为热激发,随

着H原子浓度的增加和沉积温度的升高,反应速率增大,表面的活性点密度增大.

在薄膜沉积过程中,物理吸附 SiH_3 基团在薄膜表面扩散 L_d 长度后,如遇到结晶活性点,则反应生成晶体结构,如遇到非晶活性点,则生成非晶结构.当硅烷浓度 R 为 5%,沉积温度为 200°C 时,表面 H 原子的脱附速率 V_d 比较低,表面的活性点密度低.物理吸附于表面的 SiH_3 自由基在扩散至活性点之前就相互反应,使薄膜得以生长.所以薄膜中 H 含量较高,薄膜为非晶结构,随着沉积温度的升高,表面的结晶活性点密度增大, SiH_3 自由基可迅速扩散至这些活性点,使晶粒得以生长,对应拉曼晶硅峰半峰宽减小.温度越高,结晶活性点密度也越大,薄膜的晶化率增加,薄膜表面的粗糙度也随之增加,并在 400°C 时达到最大值. UV 反射谱图上 e_1 和 e_2 附近的反射峰更加突出,反应速率受表面扩散速率限制.当沉积温度超过 400°C 时,表面的非晶活性点密

度激增,吸附的 SiH_3 自由基迅速与其反应,使得扩散长度大大缩短,薄膜的晶化率降低,拉曼晶硅峰半峰宽增大, 274 nm 附近的反射峰红移至 290 nm 附近,反应速率受 SiH_3 自由基流量控制.当硅烷浓度 R 为 3%时,由于混合气体中 H_2 分压的增加,沉积温度超过 350°C 时就可使非晶活性点密度激增,薄膜的晶化率降低.

5. 结 论

采用 PECVD 方法沉积 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜时,随着沉积温度的升高,生长过程由表面扩散限制转变为反应流量控制.此转变温度与硅烷浓度有关,随着浓度的降低而降低.低于转变温度时,随着沉积温度的升高薄膜的晶化率、表面粗糙度、晶粒不均匀性增加,高于转变温度时,薄膜的晶化率降低.

- [1] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E *et al* 2003 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **78** 469
- [2] Li J, Wu C Y, Liu J P *et al* 2006 *J. Non-Cryst Solids* **352** 1715
- [3] Gao X Y, Li R, Chen Y S *et al* 2006 *Chin. Phys. Sin.* **55** 98 (in Chinese) [郜小勇、李 瑞、陈永生等 2006 物理学报 **55** 98]
- [4] Chen Y S, Yang S E, Lu J X *et al* 2006 *Acta Ener. Solaris Sin.* **27** 116 (in Chinese) [陈永生、杨仕娥、卢景霄等 2006 太阳能学报

27 116]

- [5] Siebke F, Yata S, Hishikawa Y *et al* 1998 *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** 977
- [6] Harbeke G, Jastrzebski L 1990 *J. Electrochemical Society* **137** 696
- [7] Straub A, Widenborg P I, Sproul A *et al* 2004 *J. Crystal Growth* **265** 168
- [8] Matsuda A 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** 767

The influence of deposition temperature on the structure of microcrystalline silicon film^{*}

Chen Yong-Sheng[†] Gao Xiao-Yong Yang Shi-E Lu Jing-Xiao Gu Jing-Hua
(Key Laboratory of Material Physics , Department of Physics , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)
(Received 11 September 2006 ; revised manuscript received 8 December 2006)

Abstract

Undoped hydrogenated silicon films have been prepared from a gas mixture of silane and hydrogen , at deposition temperature varying from 200—450 °C in an ultrahigh vacuum system using RFPECVD technique . Raman scattering , SEM and UV spectrophotometer are used to analyse the structure changes of microcrystalline silicon films throughout the deposition temperature range . Results show that at lower deposition temperature , the crystalline volume fraction of $\mu\text{c-Si:H}$ films increased with the increasing of deposition temperature . Exceeding a certain temperature , the crystalline volume fraction decreased with further increasing of deposition temperature . This is attributed to a change in the dominant film growth process from surface-diffusion-limited at low deposition temperatures to flux-limited at higher deposition temperatures .

Keywords : microcrystalline silicon film , Raman scattering , crystalline volume fraction , UV spectrophotometer

PACC : 7280N , 7830G , 8115H

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202601).

[†] E-mail : chysh2003@zzu.edu.cn