

# 沉积温度对微晶硅薄膜结构特性的影响 \*

陈永生<sup>†</sup> 鄢小勇 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  $\mu$ 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( $\mu$ c-Si :H)薄膜广泛应用于薄膜器件如太阳电池、薄膜晶体管(TFT)、传感器等<sup>[1,2]</sup>。本征  $\mu$ c-Si :H 薄膜作为 a-Si 薄膜太阳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响应。实验组对微晶硅薄膜的沉积进行了大量的研究<sup>[3-4]</sup>。本文对不同沉积温度下制备的  $\mu$ 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  $\mu$ c-Si :H 薄膜。反应气体为  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  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:

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

式中,  $I_{520}$  为  $520 \text{ cm}^{-1}$  附近的晶硅结构散射峰面积;  $I_{480}$  为  $480 \text{ cm}^{-1}$  附近的非晶结构散射峰面积;  $510 \text{ cm}^{-1}$  附近的峰为晶粒间界,  $I_{510}$  表示其积分强度<sup>[5]</sup>。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。

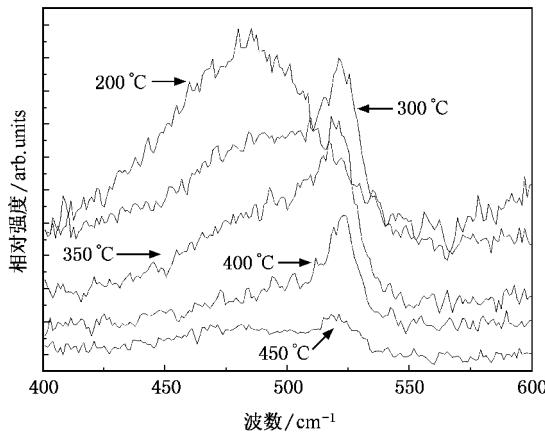


图 1  $R = 5\%$  时, 不同沉积温度下薄膜的拉曼光谱图

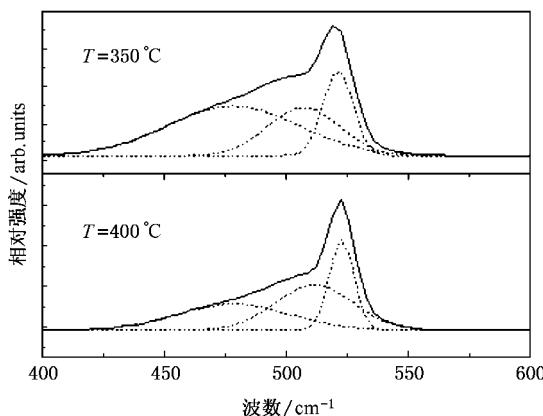


图 2 沉积温度为  $350^{\circ}\text{C}$  和  $400^{\circ}\text{C}$  时, 薄膜的拉曼谱三峰拟合图

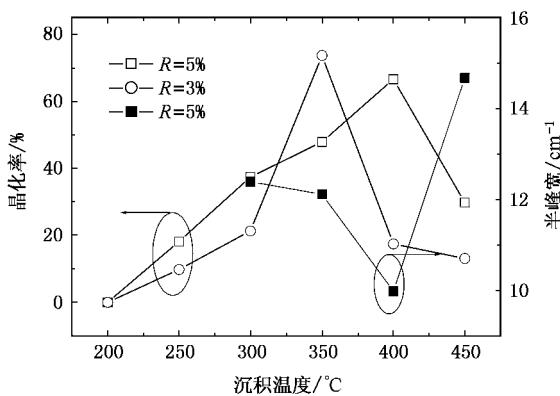


图 3 不同沉积温度下薄膜的晶化率、半峰宽关系

### 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  $250\text{--}400\text{ nm}$ )。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  $200^{\circ}\text{C}$ , 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  $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$  范围内时, 薄膜的 UV 反射谱图与单晶硅的反射曲线相似: 在  $367\text{ nm}$  (“ $e_1$ ”) 和  $274\text{ nm}$  (“ $e_2$ ”) 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  $450^{\circ}\text{C}$  时  $274\text{ nm}$  附近的反射峰红移至  $290\text{ nm}$  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<sup>[6,7]</sup>。

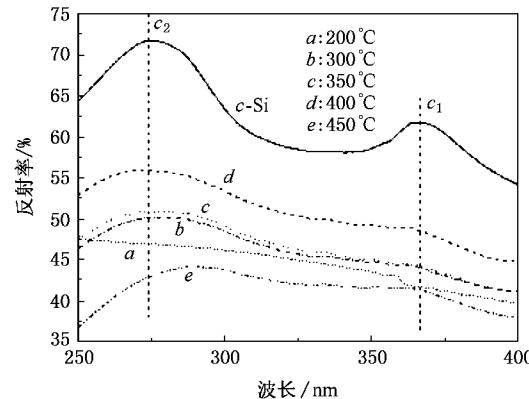


图 4  $R = 5\%$  时, 不同沉积温度下薄膜的 UV 反射谱

### 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  $300^{\circ}\text{C}$  升高到  $350^{\circ}\text{C}$  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  $300^{\circ}\text{C}$  时, 晶粒大小均匀, 尺寸为  $20\text{ nm}$  左右。当沉积温度升高到  $400^{\circ}\text{C}$  时, 晶粒大小不一, 尺寸大的到  $200\text{ nm}$  左右, 小的为  $50\text{ nm}$  左右。当沉积温度为  $450^{\circ}\text{C}$  时, 薄膜表面平整, 晶粒大小如一, 保持在  $70\text{ nm}$  左右。

## 4. 讨论

采用 PECVD 技术, 通过  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  混合气体沉

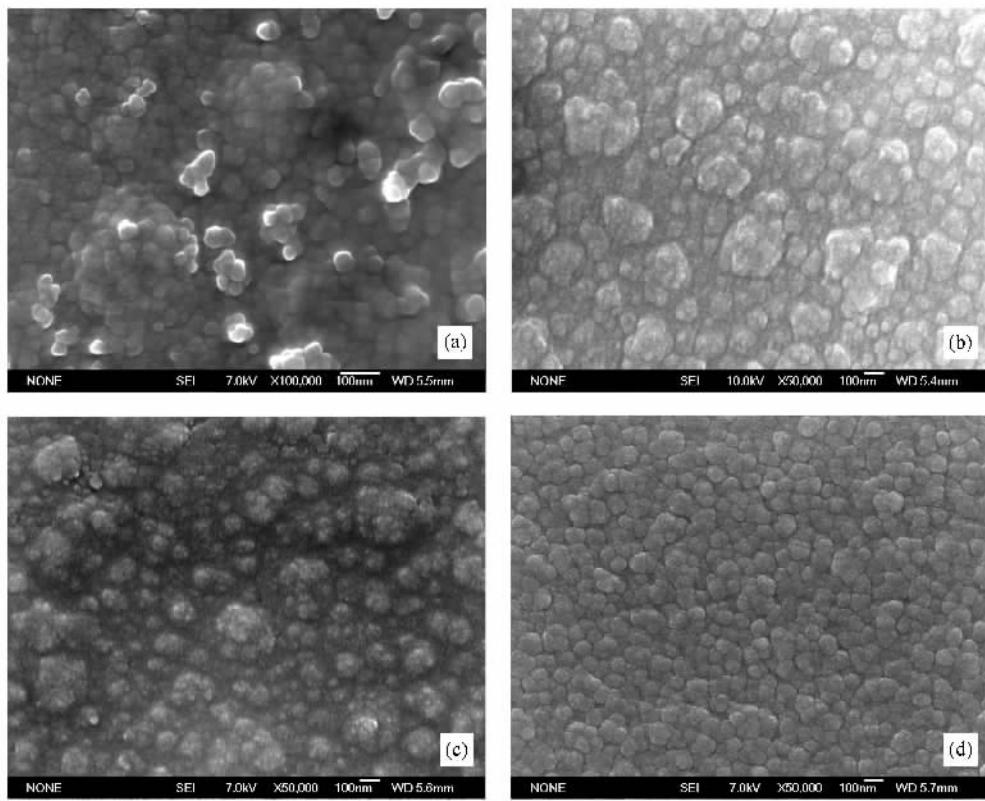


图 5  $R = 5\%$  时 薄膜的 SEM 形貌图 (a)  $300^{\circ}\text{C}$  (b)  $350^{\circ}\text{C}$  (c)  $400^{\circ}\text{C}$  (d)  $450^{\circ}\text{C}$

积微晶硅薄膜时,在等离子体中产生的自由基有  $\text{SiH}_3$ 、 $\text{SiH}_2$ 、 $\text{SiH}$  和  $\text{H}$  原子等。其中  $\text{SiH}_3$  和  $\text{H}$  原子解离能小而大量存在。 $\text{SiH}_3$  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<sup>[8]</sup>。在制备微晶硅薄膜时, $\text{H}_2$  的含量很高,因此假设薄膜生长表面被  $\text{H}$  原子完全钝化。该钝化过程为一动态过程:表面的  $\text{H}$  原子不断脱附,来自于等离子体中的  $\text{H}$  原子不断被吸附,保持表面被  $\text{H}$  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  $\text{SiH}_3$  自由基物理吸附于薄膜生长表面。2)表面钝化  $\text{H}$  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  $\text{H}$  原子钝化。3)物理吸附于表面的  $\text{SiH}_3$  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  $\text{H}$  原子一方面可经由  $\text{SiH}_3$  自由基和  $\text{H}$  原子等反应生成  $\text{SiH}_4$  和  $\text{H}_2$  等产物而脱附。在等离子体中  $\text{H}$  原子的浓度要大大超过  $\text{SiH}_3$  自由基的浓度,因此  $\text{H}$  原子主要通过生成  $\text{H}_2$  进行脱附;另一

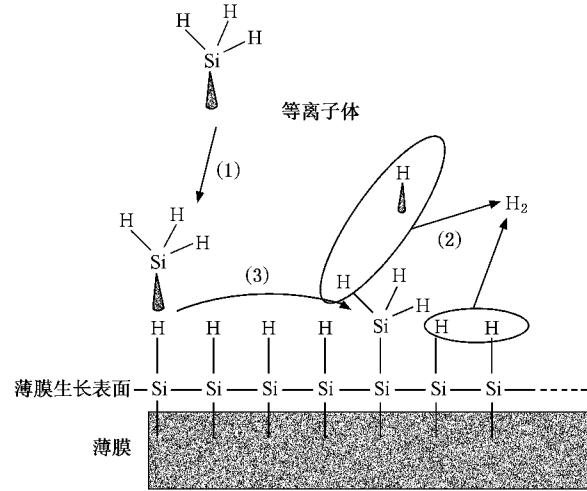


图 6 微晶硅薄膜生长过程示意图

方面,衬底温度较高时,表面吸附的  $\text{H}$  原子间可直接反应生成  $\text{H}_2$  而脱附。其脱附速率  $V_d$  可粗略表示为

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

式中  $P_{\text{H}_2}$  为混合气体中  $\text{H}_2$  的分压; $E_a$  为反应生成  $\text{H}_2$  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 $\text{SiH}_3$ 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℃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 $\text{SiH}_3$ 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。 $\text{SiH}_3$ 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℃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℃时,表面的非晶活性点密

度激增,吸附的 $\text{SiH}_3$ 自由基团迅速与其反应,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 $\text{SiH}_3$ 自由基团流量控制。当硅烷浓度 $R$ 为3%时,由于混合气体中 $\text{H}_2$ 分压的增加,沉积温度超过350℃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) [ 邹小勇、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<sup>\*</sup>

Chen Yong-Sheng<sup>†</sup> 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  $\mu$ 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

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No.2006CB202601).

<sup>†</sup> E-mail: chysh2003@zju.edu.cn