

H₂, He 混合稀释生长微晶硅锗薄膜^{*}

张丽平[†] 张建军 张 鑫 尚泽仁 胡增鑫 张亚萍 耿新华 赵 颖

(南开大学光子薄膜器件与技术研究所,天津市光子薄膜器件与技术重点实验室,天津 300071)

(2008 年 1 月 29 日收到,2008 年 4 月 25 日收到修改稿)

采用 H₂, He 混合气体稀释等离子辅助反应热化学气相沉积法生长微晶硅锗薄膜,并在生长过程中对等离子体进行光发射光谱在线监测.结果表明,混合气体稀释法可以有效提高等离子体中的原子氢数目,降低等离子体中的电子温度;用 XRD 和光暗电导率表征样品的微结构和光电特性时发现,通过优化混合稀释气体中 He 和 H₂ 气体的比例,能够减少薄膜中的缺陷态,促进薄膜 <220> 择优取向生长,有效改善微晶硅锗薄膜结构,提高光电吸收性能.

关键词:化学气相沉积,微晶硅锗薄膜,光发射光谱,X 射线衍射

PACC:8115H,7360F,7280

1. 引 言

通过改变硅锗薄膜材料中的锗含量可以有效调节其带隙,提高其在长波区域的吸收,拓展对太阳光谱的响应.利用不同锗含量的非晶硅锗薄膜与非晶硅薄膜结合,制成具有不同带隙吸收层的 a-Si/a-SiGe /a-SiGe 叠层太阳能电池,能够大大提高电池的效率^[1-3],并获得了迄今为止效率最高的硅基薄膜叠层太阳能电池^[4].与非晶硅锗相比,微晶硅锗($\mu\text{c-SiGe}$: H)具有更好的带隙调节能力,同时材料结构更加有序,光致衰退不明显,能进一步提高电池的效率和稳定性^[5],因此受到许多研究机构的重视^[6-8].

在微晶硅锗薄膜的制备中,通常用氢气作为稀释气体.研究表明,H 或 H⁺ 不但容易与悬挂键(空位等)结合,而且能够钝化硅中许多深杂质和热缺陷,使得沉积到膜表面的硅原子更容易成核结晶^[9].但是氢稀释方法很难解决硅锗薄膜生长过程中 H 原子优先与 Si 键合的问题,使得材料中存在大量的缺陷态,影响了器件的性能.为了改善硅基薄膜的特性,一些研究机构选用氦气等惰性气体作为稀释气体^[10-13].Hazra 等人发现等离子体中亚稳态的氦原子不仅提供薄膜生长的能量和动量,使生长前驱物

的数量增加,而且起到平衡等离子体的作用,得出用氦稀释优化生长的非晶硅锗薄膜中的缺陷态低于氢稀释生长的缺陷态的结论^[14].

鉴于 H₂ 和 He 在沉积硅基薄膜时各自的积极作用,本文以 H₂ 和 He 的混合气体作为稀释气体,以 Si₂H₆ 和 GeF₄ 作为反应气体^[15],采用等离子辅助反应热 CVD 法^[16]研究微晶硅锗薄膜的生长.拟通过混合气体稀释,实现钝化 Ge 悬键,平衡等离子体,以及减弱 H 原子与 Si 的优先键合的作用.实验中,保持 H₂ 流量不变,从而保证薄膜沉积过程中 H 对悬挂键的有效钝化;同时,通过在 H₂ 中加入不同比例的 He 来有效地平衡等离子体.通过等离子体在线监测和对样品微结构及光电特性的测试,详细研究了混合气体比例对等离子体状态的影响,从而优化微晶硅锗薄膜的生长条件,改善薄膜的特性.

2. 实 验

采用等离子体辅助反应热 CVD 法,利用反应气体 Si₂H₆ 和 GeF₄ 之间的活性反应,在低温衬底上研究微晶硅锗薄膜的生长.衬底是经过 10% 的氢氟酸腐蚀后的 Corning Eagle2k 玻璃.实验中采用的等离子体激发频率为 60 MHz,功率是 12 W,电极面积为 50

^{*} 科技部基础研究 973 项目(批准号:2006CB202602,2006CB202603)科技部国际合作项目(批准号:2006DFA62390),天津市应用基础及前沿技术研究计划(批准号:08JCZDJC 22200),国家科技计划配套项目(批准号:07QTPTJC29500)资助的课题.

[†] E-mail: zlp_wan@yahoo.com.cn

cm^2 , 衬底温度为 $200^\circ C$, 反应室气压为 0.75 Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$). 为分析方便, 我们在考虑反应气体分子组成的基础上分别对反应气体浓度进行了定义, 即硅锗浓度 $(S+G)C = ([Si_2H_6] \times 2 + [GeF_4]) / ([H_2] + [Si_2H_6] \times 2 + [GeF_4])$; 氟化锗浓度 $GC = [GeF_4] / ([Si_2H_6] \times 2 + [GeF_4])$. 实验中 $(S+G)C$ 为 2.0% 和 3.5% , GC 为 5.4% . 稀释气体 H_2 流量保持 200 sccm 不变, 通过改变 He 流量来调节 He/ H_2 气体混合比例.

等离子体辉光在线监测采用 PR650 光谱光度计, 测量波长范围为 $380\text{--}780 \text{ nm}$. 在石英玻璃观察窗和 PR650 探头之间采用合适的黑色圆筒套住, 以减小测量环境中杂散射光对测量结果的影响. 样品的厚度采用光学多道分析仪 (OMA) 测试. 样品的微结构采用 X 射线衍射法测试, 所采用的仪器型号为 Rigaku D/MAX 2500 型, 采用的源是 $CuK\alpha$ 线, 其波长是 0.15405 nm . 此外, 采用共面电极结构, 通过 Keithly 617 测试材料的光、暗电导率, 其中光电导测试所用的光强为 $AM1.5$.

3. 结果与讨论

3.1. 光发射光谱 (OES)

为了了解在稀释气体中加入氦气后, 硅锗薄膜沉积过程中等离子体内各基团的变化情况, 本文通过 PR650 光谱光度计分别对两个不同 $(S+G)C$ 系列的薄膜沉积进行光发射光谱在线监测, 观测薄膜沉积过程中生长前驱物的变化.

在 OES 中, 通常 288 nm 对应为 Si^* 的峰, 而 414 nm 为 SiH^* 峰, 303 nm 为 Ge^* 峰, 390 nm 为 GeH^* 峰, $H\beta^*$ 在 486 nm 附近, 而 $H\alpha^*$ (H_2) 峰在 656 nm 附近^[17]. 由于 PR650 的测量范围在 $380\text{--}780 \text{ nm}$, 所以分析主要集中在 GeH^* (390 nm), SiH^* (416 nm), $H\beta^*$ (486 nm) 和 $H\alpha^*$ (656 nm) 这几个峰. 峰值的相对强度可以代表等离子体中各生长基团的相对数量.

图 1 是 $(S+G)C$ 分别为 2.0% (图 1(a)) 和 3.5% (图 1(b)) 时, 等离子体中的 $H\alpha^*$, SiH^* 和 GeH^* 发光峰强度随稀释气体中氦比例变化的关系曲线图. 随着稀释气体中 He 比例的不断增大, 在两个 $(S+G)C$ 系列的等离子体中, 原子氢 $H\alpha^*$ 的数量都有增加的趋势, 而生长前驱物 SiH^* 和 GeH^* 数量的变化较小. 当 $(S+G)C = 2.0\%$ 时, 最大原子氢数量出现

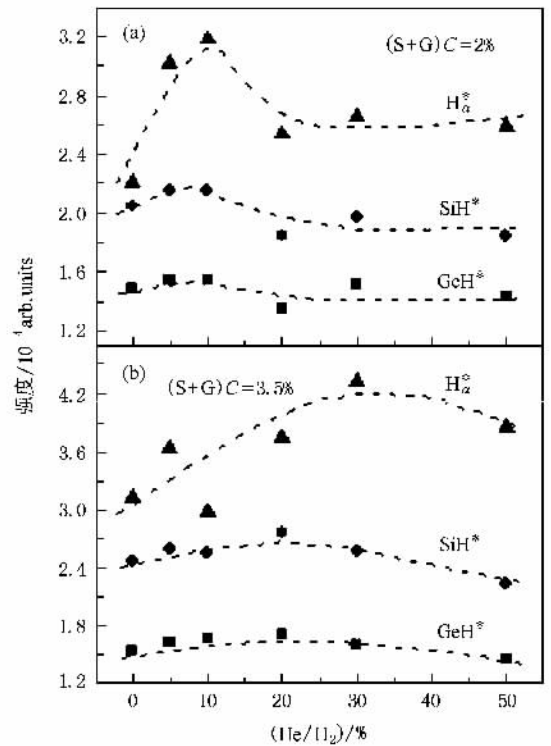


图 1 $(S+G)C = 2.0\%$ 和 3.5% 时, 等离子体中的 $H\alpha^*$, SiH^* 和 GeH^* 发光峰随稀释气体中氦比例增加的变化 (其中虚线是对变化趋势的拟合)

在 He/ H_2 值为 10% 附近, 而 $(S+G)C = 3.5\%$ 时, 原子氢数量最大出现在 He/ H_2 值为 30% 附近.

光发射光谱中 $H\alpha^*$ 与 SiH^* 的峰强比可用于衡量材料的晶化程度^[18, 19], 如果比值大, 则表明样品中晶态成分多. 对于硅锗合金, 需要同时考虑与 Si 和 Ge 相关的前驱物变化, 通过 $H\alpha^*/SiH^*$ 和 $H\alpha^*/GeH^*$ 的值来表征材料的晶化程度. 图 2 是当 $(S+G)C = 2.0\%$ 和 3.5% 时, 等离子体中的 $H\alpha^*/SiH^*$ (图 2(a)) 和 $H\alpha^*/GeH^*$ (图 2(b)) 随着 He 在稀释气体中比例变化的关系图. 对应不同的 $(S+G)C$ (2.0% 和 3.5%) 系列样品, 在低 He 流量的情况下, 随着 He 在载流气体中比例的不断增大, 两个系列的 $H\alpha^*/SiH^*$ 和 $H\alpha^*/GeH^*$ 值都呈上升的趋势, 表明载流气体中加入 He 有助于硅锗薄膜的晶化. 随着 He/ H_2 进一步增大, 两种 $(S+G)C$ 系列样品的变化趋势是不同的. $(S+G)C = 2.0\%$ 时, $H\alpha^*/SiH^*$ 和 $H\alpha^*/GeH^*$ 在 He/ H_2 为 10% 时达到一个极值; 而当 $(S+G)C = 3.5\%$ 时, $H\alpha^*/SiH^*$ 和 $H\alpha^*/GeH^*$ 随着 He/ H_2 值增长继续增大, 且在 He/ H_2 为 30% 时达最大并趋向于饱和.

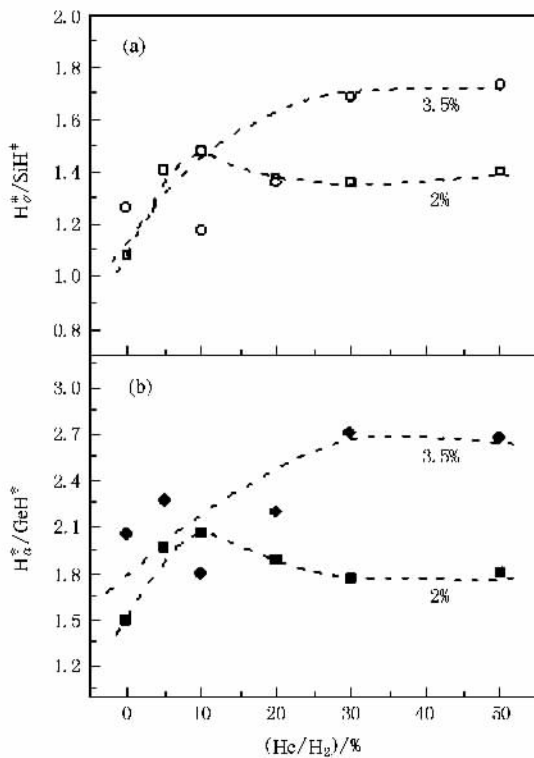


图2 (S+G)C = 2.0%和3.5%时,等离子中的 H_{β}^*/SiH^* 和 H_{α}^*/GeH^* 值随氦在稀释气体中比例变化的关系(其中虚线是对变化趋势的拟合)

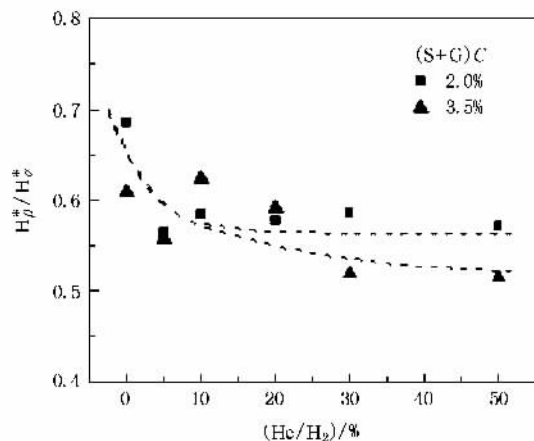


图3 (S+G)C = 2.0%和3.5%时,等离子中的 H_{β}^*/H_{α}^* 值随氦在氢稀释中比例的变化(其中虚线是对变化趋势的拟合)

通常 Si^*/SiH^* 和 H_{β}^*/H_{α}^* 的强度比值可分别用来分析硅烷等离子体和氢等离子体中的电子温度^[20]. 由于 PR650 光谱范围限制,无法监测 288 nm 附近的 Si 峰,因此这里只分析氢等离子体中的电子温度. 图3是 (S+G)C 为 2.0%和 3.5%时等离子体

中的 H_{β}^*/H_{α}^* 值随着 He 在稀释气体中比例变化的关系图. 随着 He 在载流气体中比例的不断增加,两个 (S+G)C 系列的 H_{β}^*/H_{α}^* 值都呈下降的趋势,这表明等离子体中薄膜生长表面附近的电子温度在逐渐降低,能有效地减少离子对薄膜生长表面的轰击,有利于薄膜生长. 利用 AFM 也观测到了稀释气体中加入 He 后,薄膜的表面生长晶粒圆润且排列更加致密^[21].

3.2. X 射线衍射谱 (XRD)

通过对不同 He/H₂ 稀释下等离子体的 OES 监测,发现位于薄膜生长表面附近的生长前驱物发生了变化,由此也会引起的微晶硅锗内部结构发生相应的变化. 我们对样品作了 XRD,测试结果如图 4 (a)所示.

材料中每一个晶粒正常聚集后都会形成一个结晶学的取向,如果把所有的晶粒看作是一个整体的话,那么每个晶粒的方向可能是随机分布的,也可能在某一特殊方向上聚集成团簇. 如果聚集成团簇,那么此时的样品在微结构上则显示出择优取向,也就是说晶粒的方向不是随机分布的^[22]. 从图 4 (a)中可以很明显地看出样品的晶化特性. 图中在 20°—30° 衍射角之间的宽谱是玻璃衬底的信息,而在 28.4°, 47.2°和 56.1°处的三个峰分别代表硅锗薄膜的 <111>, <220> 和 <311> 三个晶向. 比较不同 He/H₂ 条件下生长的硅锗薄膜, <220> 晶向的强度变化较明显,且在 He/H₂ = 10% 时,相对强度最强. 这个结果与 OES 监测得到的在 (S+G)C = 2.0%, He/H₂ = 10% 时的 H_{α}^*/SiH^* 和 H_{α}^*/GeH^* 峰强比值最大相对应. 这说明等离子中原子氢数量的增加促进了晶粒在纵向方向的生长. 也就是说等离子中的原子氢比例越大,相应地材料的 <220> 晶向择优生长越明显.

<220> 晶向的晶粒呈柱状结构^[23],生长方向垂直于衬底表面. 研究表明, <220> 择优生长的薄膜适合作为硅基薄膜太阳能电池的吸收层^[24],但如果晶粒过大会造成纵向晶粒开裂,使薄膜中出现空洞,这对于载流子的有效收集又是不利的. 结晶学绒面可以有效地考察薄膜的各晶向之间的相对强度,通常用 $I_{<220>}/I_{<111>}$ 和 $I_{<311>}/I_{<111>}$ 的比值来表征^[22]. 图 4 (b)是样品的结晶学绒面随 He/H₂ 的变化. 从图中我们可以看出,随着 He/H₂ 增大, $I_{<220>}/I_{<111>}$ 发生了变化,而 $I_{<311>}/I_{<111>}$ 几乎未发生任何变化. 当

He/H₂ = 10% 时样品的 <220> 晶向择优生长明显, $I_{<220>} / I_{<111>}$ 值为 1.23, 不足以造成薄膜在纵向方向发生劈裂^[25], 适宜用于微晶硅锗薄膜太阳能电池吸收层的研究.

进一步观察, 发现 $I_{<220>} / I_{<111>}$ 变化趋势和等离子体中 H_{α}^* / SiH^* 和 H_{α}^* / GeH^* (图 2 所示) 的变化趋势是相同的. 当 H_{α}^* / SiH^* 和 H_{α}^* / GeH^* 达最大值时, 材料的 $I_{<220>} / I_{<111>}$ 最强. 进一步证明了等离子体中原子氢的比例与 <220> 晶向择优生长变化的相关性.

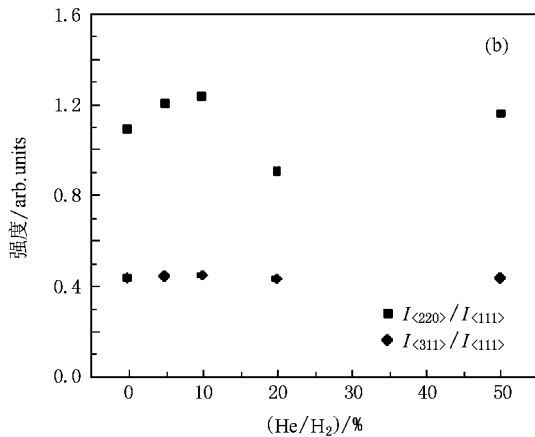
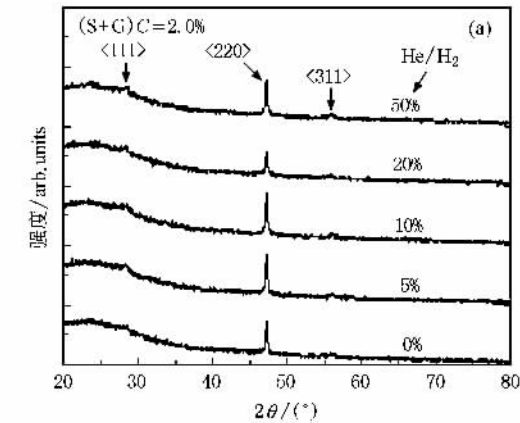


图 4 (a) 薄膜的 X 射线衍射谱随稀释气中氦所占比例的变化, (b) X 射线衍射不同晶向强度的比值随稀释气中氦所占比例的变化

3.3. 光、暗电导率

为了验证氦氢混合共稀释生长对硅锗薄膜微结构的改善作用, 我们对材料的光电特性进行了研究. 图 5 是两个不同 (S + G)C 系列薄膜的光、暗电导率随着 He 在稀释气体中比例变化的关系图. 随 He 载

流气体的增加, 两个 (S + G)C 系列样品的光电导率变化很小, 且没有减小. 这表明随着 He 在载流气体中比例的增加并没有引起光生载流子复合增加, 即薄膜中的缺陷态没有增加. 当 (S + G)C = 3.5% 时, 随着 He 在载流气体中比例的增加, 薄膜的光电导率有很小的增加趋势, 此结果与用 He 优化生长非晶硅锗^[14] 的研究结果相一致, 即亚稳态 He 原子有平衡等离子体的作用, 在一定程度上可以减少薄膜生长过程中形成的缺陷态, 以致减少光生载流子的复合, 所以光电导率有很小比例的增加. 在 (S + G)C = 3.5% 而且当 He/H₂ 增长至 30% 时, 光电导率增大至饱和, 这与 OES 中观察到的 H_{α}^* / SiH^* 值此时也出现增大至饱和的现象形成很好地符合.

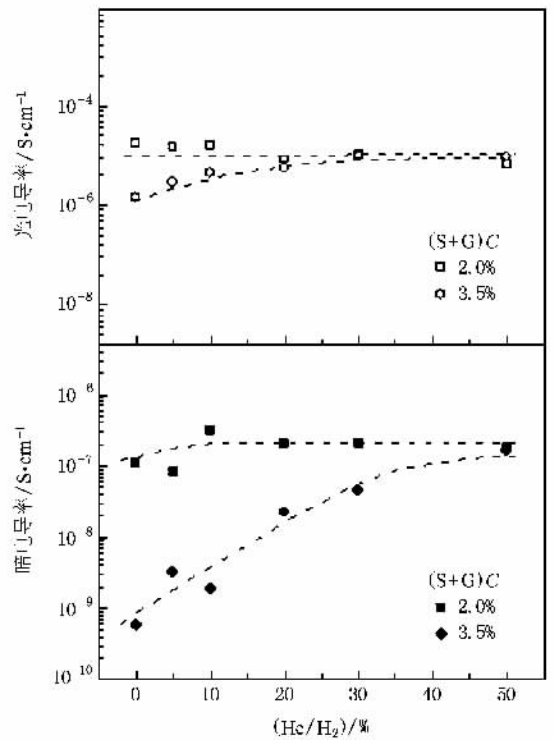


图 5 (S + G)C 分别为 2.0% 和 3.5% 两个系列的硅锗薄膜的光、暗电导率 (其中虚线是对变化趋势的拟合)

随着 He 在载流气体中比例的增加, 薄膜的暗电导率呈上升的趋势. 一方面, 可能是由于等离子体中原子氢比例的增加促进了薄膜晶化率的提高. 另一方面, 可能是由于 He 在稀释气体中比例增加造成薄膜的 Fermi 能级向导带方向移动, 类施主态增加^[14]. 随 He 载流气体的增加, 两个 (S + G)C 系列的薄膜有不同程度的晶化, 而且每个样品的光敏性 (光、暗电导率之比) 都保持在 10² 量级以上.

4. 结 论

本文以 H_2 和 He 混合气体为稀释气体,采用等离子辅助反应热 CVD 法生长微晶硅锗薄膜,通过 OES 谱在线等离子体监测研究了混合气体比例对等离子体中各基团的影响.与单纯的氢稀释相比,用 H_2 和 He 混合气体稀释的等离子体中的原子氢数量有所增加,而且不同反应气体浓度下等离子体中的最大原子氢比例对应着不同的最佳 He/ H_2 值(当 $(S$

$+ G)C = 2.0\%$ 时,最佳 He/ H_2 值为 10% ($(S + G)C = 3.5\%$ 时,最佳 He/ H_2 值为 30%).结构上,材料的 $\langle 220 \rangle$ 晶向生长与离子体中的原子氢比例相对应,原子氢比例越大, $\langle 220 \rangle$ 晶向择优生长越明显.随着 He/ H_2 比值增加,薄膜生长表面附近的电子温度降低,有利于薄膜的生长.在保持一定的光、暗电导率比的情况下,用 H_2 和 He 混合气体稀释制备出结晶学绒度适宜的微晶硅锗薄膜,适合用于薄膜太阳能电池的吸收层.

- [1] Bennett M , Catalano A , Rajan K , Arya R 1990 *Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conference* 1653
- [2] Banerjee A , Xu X , Yang J , Guha S 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2975
- [3] Yang J , Banerjee A , Glatfelter T , Sugiyama S , Guha S 1997 *Proc. IEEE Photovoltaic Specialists Conference* **26th** 563
- [4] Yang J , Yan B , Guha S 2005 *Thin Solid Films* **487** 162
- [5] Ganguly G , Ikeda T , Nishimiya T , Saitoh K , Kondo M , Matsuda A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 4224
- [6] Chen G , Deng J , Ding Y , Gao Z , He B , Ma Z , Song X , Zhang W , Zhu X 2006 *Chinese Physics* **15** 866
- [7] Shima M , Terakawa A , Isomura M , Tanaka M , Kiyama S , Tsuda S 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 84
- [8] Rath Jatindra K , Tichelaar F D , Schropp Ruud E I 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 553
- [9] Pearton S J , Corbett J W , Shi T S 1987 *Appl. Phys. A* **43** 153
- [10] Soukup R , Ianno N , Scott A , Christopher D , Exstrom L 2005 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **87** 87
- [11] Xu J , Miyazaki S , Hirose M 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **208** 277
- [12] Wang N , Dalal V 2006 *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 1937
- [13] Tsuo Y , Xu Y , Balberg I , Crandall R 1991 *Photovoltaic Specialists Conference , Conference Record of the 22-IEEE* 1334
- [14] Hazra S , Middya A , Ray S 1997 *Journal of Non-Crystalline Solids* **211** 22
- [15] Zhang J , Shimizu K , Zhao Y , Xue J , Geng X , Xiong S , Wu C , Hanna J 2006 *Journal of Non-Crystalline Solids* **352** 1275
- [16] Zhang L , Zhang J , Shang Z , Hu Z , Sun J , Zhao Y , Geng X 2007 *ISES Solar World Congress 2007* Springer Eds. : Goswami D and Zhao Y **III** 1252
- [17] Cicala G , Losurdo M , Capezzuto P , Bruno G 1992 *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 156
- [18] Fukuda Y , Sakuma Y , Fukai C , Fujimura Y , Azuma K , Shirai H 2001 *Thin Solids Films* **386** 256
- [19] Keppner H , Meier J , Torres P , Fischer D , Shah A 1999 *Appl. Phys. A* **69** 169
- [20] Takai M , Nishimoto T , Kondo M , Matsuda A 2001 *Thin Solid Films* **390** 83
- [21] Zhang L , Zhang J , Shang Z , Hu Z , Zhao Y , Geng X 2007 22th *European Photovoltaic Solar Energy Conference* 2122
- [22] Zhang X D , Zhao Y , Zhu F , Wei C C , Wu C Y , Gao Y T , Hou G F , Sun J , Geng X H , Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 [in Chinese] 张晓丹、赵颖、朱锋、魏长春、吴春亚、高艳涛、侯国付、孙建、耿新华、熊绍珍 2005 物理学报 **54** 445]
- [23] Wyrsh N , Torres P , Goerlitzer M , Vallat E , Kroll U , Shah A , Vanecek M 1999 *Solid State Phenomena* **67-68** 91
- [24] Matsui T , Tsukiji M , Saika H , Toyama T , Okamoto H 2000 *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Anchorage)* 825
- [25] Matsui T , Tsukiji M , Saika H , Toyama T , Okamoto H 2002 *Journal of Non-Crystalline Solid* **299-302** 1152

Investigation of microcrystalline silicon germanium prepared by hydrogen and helium gas mixture diluted VHFPA-RTCVD *

Zhang Li-Ping[†] Zhang Jian-Jun Zhang Xin Shang Ze-Ren Hu Zeng-Xin Zhang Ya-Ping Geng Xin-Hua Zhao Ying

(*Institute of Optoelectronics , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(*Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique , Nankai University Tianjin Key Laboratory of*

Photo-electronic Thin Film Devices and Technology Key Laboratory of Opto-electronic

Information Science and Technology , Chinese Ministry of Education , Tianjin 300071 , China)

(Received 29 January 2008 ; revised manuscript received 25 April 2008)

Abstract

H₂ and He gas mixture diluted very high frequency plasma assisted reactive thermal chemical vapor deposition (VHFPA-RTCVD) is used to prepare $\mu\text{c-SiGe}:\text{H}$ thin films , and the optical emission spectrum is used to in situ monitor the reacting plasma during the growing process . It is observed that H₂ and He gas mixture dilution is effective in increasing the number of H α^* and reducing the temperature of electrons in the plasma . X-ray diffraction (XRD) and photo- and dark-conductivity measurement show that by optimizing the fractions of H₂ and He in the mixture the defect states are reduced , which prompted the growth of $\langle 220 \rangle$ and improved the structure , and the optical-electronical properties of the film are enhanced .

Keywords : chemical vapor deposition , microcrystalline silicon germanium thin film , optical emission spectra , X-ray diffraction

PACC : 8115H , 7360F , 7280

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2006CB202602 and 2006CB202603) , International Cooperative Project of the Ministry of Science and Technology , China (Grant No. 2006DFA62390) , the Tianjin Research Foundation for Basic Research , China (Grant No. 08JCZDJC 22200) , and the Tianjin Assistant Foundation for the National Basic Research Program of China (Grant No. 07QTPJTJC29500) .

[†] E-mail : zlp_wan@yahoo.com.cn