

氢化硅薄膜的晶化机理研究^{*}

李世彬 吴志明[†] 李 伟 于军胜 蒋亚东[‡] 廖乃镔

(电子科技大学光电信息学院电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2008 年 2 月 2 日收到, 2008 年 5 月 5 日收到修改稿)

采用 PECVD 工艺制备了非晶、微晶和多形硅薄膜, 研究了电极间热梯度对氢化硅薄膜结构的影响. 根据拉曼光谱得到了微晶硅的晶化率, 并在椭偏仪中用 BEMA 模型验证了其准确性. 根据理论模型研究了热梯度对微晶和多形硅薄膜沉积机理的影响. 研究薄膜厚度对晶化率的影响表明微晶薄膜底端和表面之间存在晶化梯度, 而多形硅薄膜中无晶化梯度存在. 采用 Tauc-Lorentz 模型拟合得到薄膜的结构参数表明非晶硅薄膜的致密度和有序度低, 而多形硅和微晶硅薄膜的有序度、致密度相近, 且明显高于非晶硅.

关键词: 氢化硅, 晶化, 热梯度, 结构

PACC: 6470K, 7865K, 7155F

1. 引 言

等离子体化学气相沉积(PECVD)工艺生长氢化硅薄膜已经在微电子工业中得到广泛应用, 同时 PECVD 生长的氢化硅薄膜的晶化机理一直是研究热点^[1-3]. 尽管人们已在实验和理论上对微晶硅($\mu\text{-Si:H}$)的晶化机理进行了大量的研究, 但至今仍然没有统一的定论^[4]. 多形硅(pm-Si:H)是介于非晶与微晶硅薄膜之间的另一种硅薄膜形态^[5-7]. 调节 PECVD 工艺条件至硅烷等离子体中产生粉末的临界状态, 我们已经成功地制备了多形硅薄膜^[3]. 和非晶硅薄膜相比, 多形硅具有更好的电学特性和稳定性. 由光照而导致的非晶硅薄膜电学特性退化是其在太阳能电池应用上的最大障碍. 虽然采用双结和三结方法在很大程度降低了非晶硅的这种退化, 但是顶层非晶硅薄膜的性能退化仍然限制着太阳能电池的效率提高. 能够代替非晶硅薄膜在太阳能电池中应用的材料不仅应具有和非晶硅相同的光学特性, 而且还应有和微晶硅相同的迁移和稳定特性. 为了得到符合这一要求的材料, 许多科研工作者在调节 PECVD 工艺条件上作了很多尝试. 人们在接近硅的晶化条件下制备出的硅薄膜称为类晶硅或者次晶

硅. 在硅烷等离子体接近粉末产生条件下制备的硅薄膜则是一种由纳米结构的晶体和团簇嵌入非晶硅形成多形硅薄膜^[6]. 一般认为, 在高浓度氢稀释条件下制备硅薄膜时, 当类晶硅薄膜生长厚度超过 10 nm 时得到的则是微晶硅, 而多形硅薄膜的结构则与薄膜厚度的变化无关.

椭偏光谱法用于表征非晶和微晶硅薄膜光学和结构特性的有效手段. 椭偏光谱表征薄膜特性的关键是选择合适的拟合模型. 对于非晶硅薄膜, 采用 FB 模型拟合具有很高的测量准确度. 将具有一定结晶度的硅薄膜看成不同组分的复合材料, 而表现出的光学性质是其所有组分综合作用的结果. 采用 Bruggeman 有效介质近似模型(Bruggeman effective medium approximation, BEMA)进行椭偏光谱拟合是计算具有一定结晶度硅材料结构特性的有效方法^[8,9]. 而 Tauc-Lorentz 散射模型则是拟合光学特性的常用方法. 本文采用拉曼光谱法测量得到微晶硅的晶化率, BEMA 模型拟合得到微晶和多形硅的晶化率、氢含量等薄膜的结构特性, 采用 Tauc-Lorentz 模型测量薄膜光学特性, 并比较微晶和多形硅薄膜的结构差异和光学特性差异, 并从理论角度研究 PECVD 电极间热梯度对硅薄膜的晶化机理的影响^[10].

^{*} 教育部新世纪优秀人才计划(批准号: NCET-04-0896)资助的课题.

[†] E-mail: zmwu@uestc.edu.cn

[‡] E-mail: jiangyd@uestc.edu.cn

2. 实 验

2.1. 薄膜样品的制备

采用高浓度氢气稀释的 4% 硅烷为等离子体化学气相沉积 (PECVD) 工艺的反应气源, 当本底真空度达到 1.0×10^{-4} Pa 时, 薄膜沉积在厚度为 1.1 mm 的 K9 玻璃衬底上. 射频电源频率为 13.56 MHz, 反应时通入气体流量为 20 sccm. 非晶硅薄膜在较低的气体压强 (10 Pa) 和功率密度 (30 mW/cm^2) 下沉积, 而微晶与多形硅薄膜则在较高的工作气体压强 (60 Pa) 和功率密度 (150 mW/cm^2) 下沉积. 射频电极温度恒定在 150°C , 上下电极间热梯度如表 1 所示. 激光拉曼光谱仪型号为 RM2000, 光谱式椭圆仪型号为 SE850.

2.2. 椭圆测量理论模型

采用 SE850 光谱式椭圆仪, 在工作波长 280—820 nm, 入射与反射角均为 55° 时, 选择有效介质近似 (BEMA) 模型拟合非晶与微晶硅薄膜特性, 有效介质近似模型为

$$\frac{\epsilon - \epsilon_h}{\epsilon + Y\epsilon_h} = \sum_{j=1}^m f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_h}{\epsilon_j + Y\epsilon_h}. \quad (1)$$

当 $\epsilon_h = \epsilon$ 时则是 BEMA 模型, 该式适合于拟合不同组分的复合薄膜材料.

Tauc-Lorentz 模型是用于拟合多形硅薄膜的介电常数和结构特性, 其模型表达式为

$$\epsilon_{\text{iml}}(E) = \frac{A \cdot E_0 \cdot C \cdot (E - E_g)^2}{(E^2 - E_g)^2 + C^2 \cdot E^2} \cdot \frac{1}{E} \quad (E > E_g), \quad (2)$$

$$\epsilon_{\text{iml}}(E) = 0 \quad (E \leq E_g), \quad (3)$$

式中参数 A 和 C 分别表征薄膜的致密度和无序度, E_0 和 E_g 分别是共振能量和光学禁带宽度.

3. 结果与讨论

在其他工艺条件不变时改变 PECVD 设备的电极间距和衬底温度, 则电极间的热梯度变化如表 1 所示. 样品的拉曼光谱分析结果如图 1 所示. 在较低压强、功率密度和热梯度下沉积的样品 070714 的拉曼光谱峰在 480 cm^{-1} (I_a) 处. 非晶硅的高无序度使其定域态的震动密度改变而产生非晶峰. 而在较高

压强、功率密度 (热梯度为 $50, 60 \text{ K/cm}$) 条件下沉积的样品 070721 和 070722 在 520 cm^{-1} (I_c) 处有明显的晶化峰, 表明这两组样品是微晶硅. 虽然样品 070716 和微晶硅在相同的气体压强和功率密度下沉积, 但是其拉曼峰出现了明显的蓝移至 498 cm^{-1} . 在较低的拉曼光束功率下 (4.7 mW), 造成硅薄膜拉曼峰偏移至非晶和晶化峰之间的原因有两个: 薄膜的应力和纳米晶粒. 定义此偏移峰为 I_n , 则薄膜的晶化率 (χ_c) 可以由 $\chi_c = (I_c + I_n) / (I_a + I_c + I_n)$ 得到. 图 1 中的插图是样品 070722 的高斯分峰结果, 通过高斯拟合方法可以得到样品 070721 和 070722 的晶化率分别为 62% 和 54%. 对样品 070716 而言, 由于无法证实其实拉曼峰的偏移是否完全归因于纳米晶粒的嵌入, 因此需要用椭圆光谱来验证薄膜的晶化率.

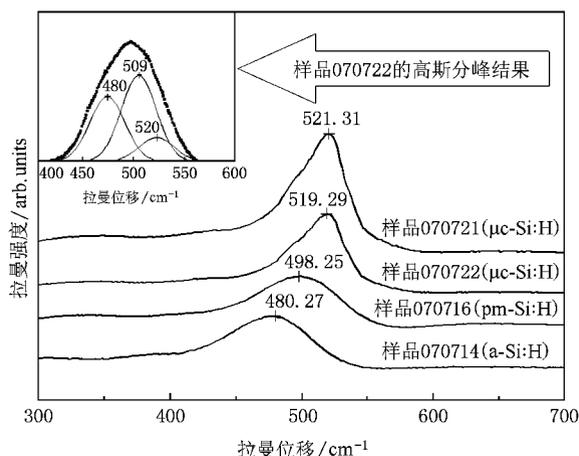


图 1 不同硅薄膜的拉曼表征结果

在紫外和可见光范围内, 椭圆光谱是表征硅薄膜的结构和光学特性的有效手段. 在椭圆光谱仪中采用 BEMA 模型拟合可以得到薄膜的厚度、氢含量、晶化率和空隙密度. 如表 1 所示, 由椭圆光谱得到的微晶硅薄膜的晶化率和拉曼光谱结果一致. 而椭圆光谱得到的多形硅晶化率 (12%) 和拉曼光谱得到的结果 (35%) 有较大差异. 这表明拉曼和椭圆光谱对微晶硅的晶化率表征都是准确的, 而对多形硅而言, 由于其薄膜结构很不均匀^[11], 拉曼光谱的偏移在很大程度上归因于薄膜中有较大应力, 因此我们认为椭圆光谱对多形硅晶化率的表征结果是准确的.

如表 1 所示, 在 40 K/cm 热梯度下沉积的多形硅薄膜不仅氢含量最高 (17%), 而且几乎没有孔隙. 非晶硅具有 4.7% 的空隙率和 10% 的氢含量, 通常非晶硅薄膜中氢含量越高, 其质量密度越低, 而多形硅薄膜的氢化量和质量密度成正比. 在 50 和 60

K/cm热梯度下沉积微晶硅薄膜的晶化率分别为55%和63%。为了验证微晶硅与多形硅薄膜的晶化机理是否相同,采用样品070722和070716的薄膜样品制备工艺,改变沉积时间使薄膜厚度发生变化而分别制备了一组微晶和多形硅薄膜样品,并用椭圆仪表征了不同厚度的薄膜样品的晶化率。如图2所示,微

表1 电极间热梯度对薄膜微结构的影响,其中 χ_c 为体积晶化率;Void为孔隙率;H为氢含量; T_s 为衬底温度; d 为电极间距; ∇T 为电极间热温度梯度

样品	$\chi_c/\%$	Void/ $\%$	H/ $\%$	T_s/K	d/cm	$\nabla T/(K/cm)$	材料
070714	0	4.7	10	473	2	25	a-Si:H
070716	12	0	17	503	2	40	pm-Si:H
070721	63	3.5	8	523	2	50	μ c-Si:H
070722	55	2.8	6	573	2.5	60	μ c-Si:H

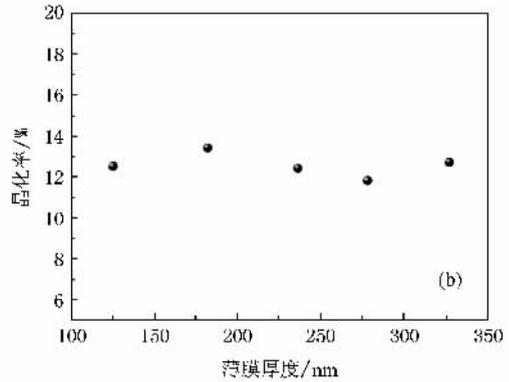
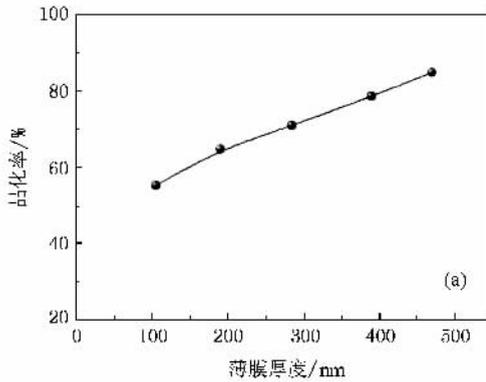


图2 薄膜厚度和晶化率关系 (a)微晶硅薄膜;(b)多形硅薄膜

电极间热梯度作用在等离子体颗粒上的热迁移力在薄膜沉积过程中起着关键作用。PECVD辉光放电过程中,作用在裂解后的各种离子上的力之间存在的关系为

$$\sum F = F_G + F_E + F_+ + F_V + F_T, \quad (4)$$

式中 F_G 、 F_E 、 F_+ 、 F_V 和 F_T 分别为重力,作用在带电离子上的静电力,离子拖拽力,气体间黏性拖拽力和热迁移力。由于PECVD电极间产生的纳米颗粒尺寸非常小,所以假设它们全部是中性且重量忽略不计。因此,如图3所示,只需考虑作用在纳米颗粒上的两种力:气体间黏性拖拽力 F_T 和热迁移力 F_T ,由此得到方程

$$\begin{aligned} \sum F &\sim F_T + F_V \\ &= 32/15(r_p)^2/v_{om}K_T\nabla T + 1.86n_o m_o v_{om}\pi\mu_o \\ &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

在此方程中 r_p 为纳米颗粒半径, v_{om} 代表反应气体间的平均热传导速率, n_o 和 m_o 是气体密度和质量,

晶硅薄膜的晶化率随薄膜厚度增加而明显增加,而多形硅晶化率却不受薄膜厚度变化的影响。微晶硅的晶化率随厚度变化规律证明在微晶硅薄膜底部和表面之间存在晶化梯度,即底部晶化率低,而薄膜表层晶化率高。多形硅薄膜在薄膜底部和表面之间的晶化率一致。这是表明二者晶化机理有明显的差异。

K_T 为反应气源热导率的转移部分, ∇T 为电极间热梯度。由于 F_V 和 F_T 两种力都受 $(r_p)^2$ 大小的影响,所以方程 $\sum F = 0$ 和颗粒大小无关。在反应过程中的恒定速率下,方程 $\sum F = 0$ 只取决于热梯度 ∇T 。根据我们的实验结果,当热梯度等于和大于50 K/cm时, F_T 大于 F_V ,则在反应过程中产生的纳米晶粒被热迁移力推离薄膜表面,被没有反应完的残余带走,所以不会得到多形硅。此时如果有足够高浓度氢气参与反应而裂解出大量氢离子,根据硅微晶化的刻蚀模型,这些在薄膜表面高速运动的氢原子能够断裂薄膜生长表面结合较弱的Si—Si键,取代其中一个Si原子,使得这个Si原子去和另一个处于非晶态(有悬挂键)的硅原子键合。这样原子间便形成了更具刚性和更稳定的Si—Si键,即是硅的微晶化过程。刻蚀模型的一个很重要过程是氢原子在薄膜表面移动(刻蚀)硅原子后使得硅原子间形成刚性的晶态结构。氢化多形硅是调节PECVD工艺条件至硅烷等

离子体即将产生粉末时,在等离子体中形成的硅纳米颗粒,这些纳米颗粒随薄膜的生长,嵌入非晶硅的非晶网格中而形成多形硅薄膜.

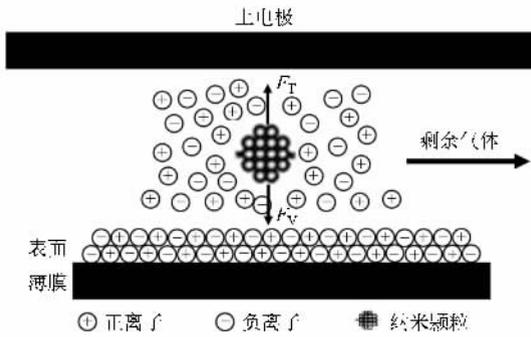


图 3 纳米颗粒的受力示意图

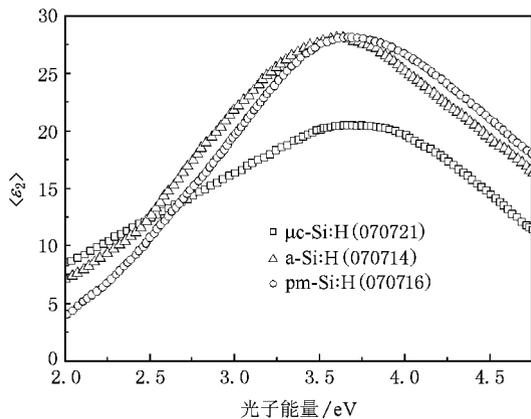


图 4 不同硅薄膜的介电常数虚部 ϵ_2

图 4 所示为椭偏光谱测得的非晶、微晶和多形硅薄膜的介电常数虚部 ϵ_2 。虽然微晶与多形硅薄膜的沉积工艺条件很相近,但是其介电常数虚部的形状却有很大差别。微晶硅的 ϵ_2 光谱上有两个明显的“肩”,虽然多形硅中有纳米颗粒嵌入,但它却有着和非晶硅相类似的介电常数虚部。相较非晶硅而言,多形硅的介电常数虚部的光谱特征峰向较高能量偏移,这应该是纳米颗粒的嵌入和它具有较高的氢含量造成的。表 2 所示为 Tauc-Lorentz 模型表征得到的非晶、微晶和多形三种硅薄膜的特性差异。非晶

硅薄膜的 C 参数值最大,表明其无序度最高, A 参数最小,表明其密度最小。由于非晶硅具有较多的结构缺陷,因此表征其共振能量的参数 E_0 的值最大。相反微晶硅具有最低的无序度,同时它的密度也高于非晶硅。多形硅具有和微晶硅相近的有序度和较少的缺陷。对薄膜厚度的椭偏表征结果还表明,由于纳米颗粒的嵌入,多形硅的沉积速率明显的高于微晶硅。

表 2 薄膜的 Tauc-Lorentz 模型表征结果,其中 r_d 为薄膜生长速率; E_g 为光学禁带宽度; E_0 为共振能量; A 为物理密度参量; C 为无序度参量^[8]

样品	r_d (Å/s)	E_g /eV	E_0	A	C	材料
070714	4	1.52	3.66	164.6	2.35	a-Si:H
070716	15	1.56	3.62	180.6	2.04	pm-Si:H
070722	11	1.58	3.62	183.6	1.97	$\mu\text{-Si-H}$

4. 结 论

比较拉曼和椭偏光谱表征的氢化硅晶化率表明,拉曼光谱仅适合测试微晶硅的晶化率,而椭偏光谱对微晶和多形两种硅薄膜晶化率表征都是准确的。微晶硅的晶化率随薄膜厚度增加而增加,但多形硅的晶化率不受薄膜厚度影响。在微晶硅薄膜底端和表面之间存在晶化梯度,即薄膜底端晶化率低,表面晶化率高,而多形硅薄膜中则不存在晶化梯度。同时实验结果表明,以高浓度氢稀释硅烷为反应气源制备的微晶硅薄膜符合氢离子刻蚀模型。根据和热梯度相关的理论模型分析表明,电极间热梯度等于或高于 50 K/cm 时,在较高的 PECVD 功率密度和气体压强下沉积薄膜为微晶硅薄膜,而低于此热梯度时沉积的则是多形硅薄膜。氢化硅薄膜的晶化率和结构差异也表现在它们的介电常数虚部不同。三类氢化硅薄膜中,非晶硅的致密度和有序度最低,非晶硅的氢含量和密度成反比,而在多形硅有着和微晶硅相近的有序度,而且它的致密度随氢含量增加而增大。

[1] Hou G F, Xue J M, Sun J, Guo C Q, Zhang D K, Ren H Z, Zhao Y, Geng X H, Li Y G 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 1177 (in Chinese) [侯国付、薛俊明、孙建、郭群超、张德坤、任慧志、赵颖、耿新华、李乙钢 2007 物理学报 **56** 1177]

[2] Guo C Q, Geng X H, Sun J, Wei C C, Han X Y, Zhang X D, Zhao Y 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 2790 (in Chinese) [郭群超、耿新华、孙建、魏长春、韩晓艳、张晓丹、赵颖 2007 物理学报 **56** 2790]

- [3] Li S B , Wu Z M , Li W , Liao N M , Jiang Y D 2007 *Philosophical Magazine* **87** 5539
- [4] Strahm B , Howling A A , Sansonnens L , Hollenstein C , Kroll U , Meier J , Ellert C , Feitknech L , Ballif C 2007 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **91** 495
- [5] Nguyen-Tran T , Suendo S , Roca I Cabarrocas , Nittala L N , Bogle S N , Abelson J R 2006 *Journal of Applied Physics* **100** 094319-1
- [6] Roca i Cabarrocas P , Nguyen-Tran T , Djeridane Y , Abramov A , Johnson E , Patriarche G 2007 *Journal of Physics D : Applied Physics* **40** 2258
- [7] Fontcuberta i Morral A , Hofmeister H , Roca i Cabarrocas P 2002 *Journal of Non-crystalline Solids* **299-302** 284
- [8] Fontcuberta i Morral A , Roca i Cabarrocas P , Clerc C 2004 *Physical Review B* **69** 125307-1
- [9] Fontcuberta i Morral A , Roca i Cabarrocas P 2001 *Thin Solid Films* **383** 161
- [10] Perrin J , Molinès-Mata P , Belenguer P 1994 *Journal of Physics D : Applied Physics* **27** 2499
- [11] Raniero L , Pereira L , Zhang S B , Ferreira I , Águas H , Fortunato E , Martins R 2004 *Journal of Non-crystalline Solids* **338-340** 206

Study on crystallization mechanism of hydrogenated silicon film^{*}

Li Shi-Bin Wu Zhi-Ming[†] Li Wei Yu Jun-Sheng Jiang Ya-Dong[‡] Liao Nai-Man

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices , School of Optoelectronic Information ,
University of Electronic Science and Technology of China (UESTC) , Chengdu 610054 , China)

(Received 2 February 2008 ; revised manuscript received 5 May 2008)

Abstract

In this paper , amorphous , microcrystalline and polymorphous silicon films were prepared by plasma enhanced chemical deposition. Crystalline volume fraction of microcrystalline silicon was deduced from the Raman spectrum , and this fraction was validated using Bruggeman effective medium approximation (BEMA) model in spectroscopic ellipsometry measurement. The influence of thermal gradient on the deposition mechanism of microcrystalline and polymorphous silicon was investigated using a theoretical model. The dependence of crystalline volume fraction on film thickness shows there is a crystalline gradient between bottom and surface of microcrystalline film , and there is not such a gradient in polymorphous silicon film. Polymorphous and microcrystalline silicon have similar ordered state and density , which are significantly higher than those of amorphous silicon.

Keywords : hydrogenated silicon , crystalline , thermal gradient , microstructure

PACC : 6470K , 7865K , 7155F

^{*} Project supported by the New Century Education Talent of China Ministry of Education (Grant No. NCET-04-0896).

[†] Corresponding author. E-mail : zmwu@uestc.edu.cn ;

[‡] E-mail : jiangyd@uestc.edu.cn