

氢稀释对高速生长纳米晶硅薄膜晶化特性的影响*

邱胜桦^{1)†} 陈城钊¹⁾ 刘翠青¹⁾ 吴燕丹¹⁾ 李平¹⁾ 林璇英^{1)‡} 黄 2) 余楚迎²⁾

1) 韩山师范学院物理与电子工程系, 潮州 521041)

2) 汕头大学物理系, 汕头 515063)

(2008 年 4 月 10 日收到, 2008 年 7 月 3 日收到修改稿)

以 SiH_4 与 H_2 为气源, 采用射频等离子体增强化学气相沉积技术, 在较高的压强(230 Pa)下, 研究氢稀释率对纳米晶硅薄膜的生长速率和晶化特性的影响. 实验表明, 薄膜的晶化率, 晶粒尺寸随着氢稀释率的提高而增加, 当氢稀释率为 99%, 薄膜的晶化率接近 70%. 而沉积速率却随着氢稀释率的减小而增加, 当氢稀释率从 99% 减小到 95% 时, 薄膜的沉积速率由 0.3 nm/s 增加至 0.8 nm/s.

关键词: 纳米晶硅薄膜, 氢稀释, 晶化率, 硅烷

PACC: 7830, 7360F, 6470K, 8140

1. 引 言

近年来在硅基光电薄膜制备中常用的方法有射频等离子体增强化学气相沉积法(RF-PECVD)、甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)、电子回旋共振化学气相沉积(ECR-CVD)、热丝化学气相沉积(HW-CVD)和脉冲调制射频等离子体增强化学气相沉积(PM-RFPECVD)^[1-5]等. 而用 RF-PECVD 方法制备的薄膜比用其他方法制备的要好得多, 比如有较低的隙态密度和较大的光电导等, 而且容易实现非晶半导体的掺杂效应, 制造出薄膜太阳能电池和薄膜晶体管等电子器件.

用高氢稀释硅烷, 采用 RF-PECVD 技术进行薄膜制备, 在低温下($< 300^\circ\text{C}$)可以制备氢化微晶硅($\mu\text{C-Si:H}$). 在这种方法中, 氢起到非常重要的作用, 一方面, 氢能够钝化非晶硅薄膜中大量存在的悬挂键, 断开弱的 Si-Si 键, 降低薄膜缺陷态密度, 提高薄膜的稳定性, 改善薄膜的光电性能. 另一方面, 大量的活性 H 与沉积到表面的 SiH_n ($n = 1-3$) 发生的放热反应放出大量的热量, 提高了表面的有效温度, 增强了化学退火效应, 从而极大地促进低温晶化. 但传统采用的低温、低压($< 70 \text{ Pa}$)的 RF-PECVD 技术制备的氢化微晶硅薄膜, 沉积速率很低(0.2—

0.5 \AA/s), 这样低的沉积速率影响了生产效率, 因而难以形成大规模生产, 不适合推广应用. 为了提高沉积速率, 必须加大射频辉光放电的激励功率, 然而, 大的激励功率可能造成高能量的离子对薄膜生长表面的轰击, 影响材料的质量. 为了解决这一矛盾, 我们采用高的反应气压($> 130 \text{ Pa}$), 匹配比较高的激励功率密度($> 1 \text{ W/cm}^2$), 这样既可加快等离子体区 SiH_4 的分解速度, 同时增加原子氢的密度, 降低等离子体中电子温度, 从而降低离子对薄膜生长表面的轰击能量. 在我们实验室, 用常规的 13.56 MHz 的 RF-PECVD 系统, 在高氢稀释(氢稀释率 $> 95\%$)条件下, 可以制备出沉积速率达 8 \AA/s , 晶化率大于 60% 的纳米晶硅薄膜. 本文用 Raman 谱、原子力显微镜、傅里叶红外透射谱、UV-8500 紫外可见分光光度计等有效分析工具分析了氢稀释率对纳米晶硅薄膜晶化特性和沉积速率的影响, 讨论氢在纳米晶硅薄膜形成和生长中的作用.

2. 实验方法

用等离子体化学气相沉积法制备薄膜已有详细报道^[6,7]. 本实验所用 PECVD 薄膜沉积系统(PECVD-350)为中国科学院沈阳科学仪器厂研制, 如图 1 所示. 反应室内电极面积约 100 cm^2 , 上下电

* 韩山师范学院基金(批准号: FC200508)资助的课题.

† E-mail: qsh@hstc.edu.cn

极间距为 2.0 cm,上电极接射频功率源,衬底置于下电极上,采用 Corning7059 玻璃片和单晶 Si 片,反应室内背景真空度高于 2×10^{-4} Pa.

实验以 SiH_4/H_2 为源气体,气体总流量为 100sccm,氢稀释率 $R = \text{H}_2 / (\text{SiH}_4 + \text{H}_2)$ 在 95%—99% 范围内变化,反应气压 230 Pa,射频功率 70 W,衬底温度 200℃,沉积时间 1 h.

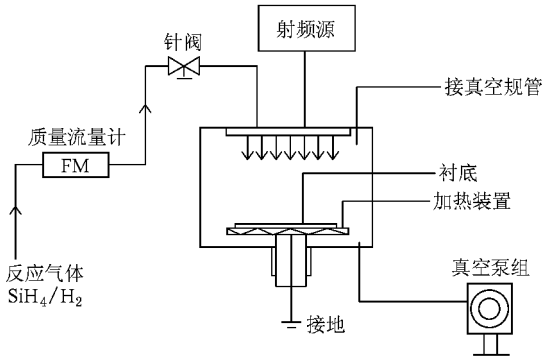


图 1 PECVD 薄膜沉积系统

对样品的测试,我们采用 Raman 谱(Labram I 型共焦显微 Raman 光谱仪分辨率 1.0 cm^{-1} , He-Ne 激光波长 632.8 nm, 聚集光斑直径为 $1 \mu\text{m}$)估算薄膜晶化率;用 Digital Instrument 公司的原子力显微镜(AFM)观察薄膜表面形貌、估计晶粒大小;用 Nicolet SR750 型傅里叶变换红外透射谱(FTIR)分析薄膜中的 Si—H 键合模式及氢含量;用 UV-8500 紫外可见分光光度计透射谱计算薄膜厚度,估算薄膜沉积速率. 结合上面的测试结果讨论氢稀释对纳米晶硅薄膜材料的晶化特性和沉积速率的影响.

3. 结果分析

3.1. 氢稀释对薄膜晶化特性的影响

Raman 光谱是分析硅基薄膜晶化特性常用的有效方法之一^[8-11]. 图 2 为不同氢稀释浓度(95%—99%)下所制备样品的 Raman 散射谱. 可以看出,随着氢稀释浓度的增加,Raman 散射谱的 TO 声子振动峰从 508.5 cm^{-1} 移动至 517.5 cm^{-1} . 氢稀释率为 95% 和 96% 的谱线在 480 cm^{-1} (非晶硅特征峰)处有一明显的“肩膀”,而且谱线对称性较差,说明样品含有较多的非晶成分,但随着稀释率的提高,此处“肩膀”明显减弱,谱线逐渐尖锐,对称性提高,半高宽逐渐减小,波峰逐渐靠近 520 cm^{-1} 处的晶体硅特征峰,

这说明随着氢稀释率的提高,薄膜的非晶硅成分逐步减少,而晶体成分逐渐增加,晶化率得到了提高.

薄膜的晶化率的估算可通过高斯拟合 Raman 散射峰的方法得到. 将散射峰分解为波数分别为 480 cm^{-1} , 510 cm^{-1} , 520 cm^{-1} 的三个峰,根据公式^[12,13]

$$X_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}} \times 100\%$$

估算薄膜的晶化率. 式中 I_{520} , I_{510} 和 I_{480} 分别表示样品在 Raman 散射谱中波数为 520 cm^{-1} 附近的晶态峰、波数为 510 cm^{-1} 附近的小晶粒散射峰和波数为 480 cm^{-1} 附近的非晶峰的积分强度. 经计算得到当氢稀释率从 95% 提高到 99%, 薄膜的晶化率从 30% 提高到 70%. 图 3 为氢稀释率为 99% 的高斯拟合结果.

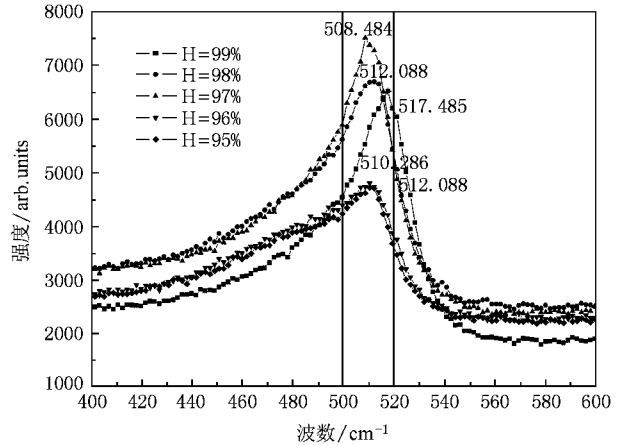


图 2 样品在不同氢稀释率条件下的 Raman 谱

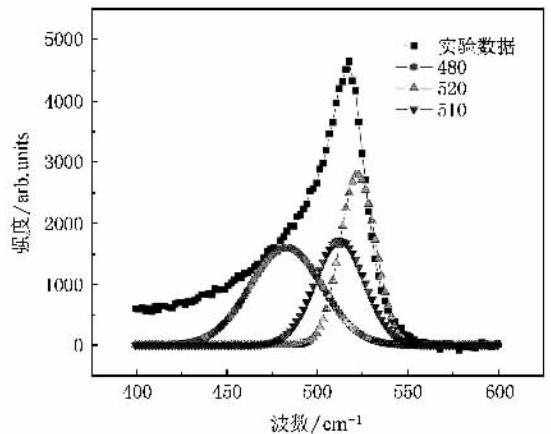


图 3 氢稀释率为 99% 高斯拟合结果

薄膜晶粒的大小可由下式估算:

$$d = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega} \right)^{1/2},$$

式中 d 表示晶粒的平均半径, $\Delta\omega$ 为本征纳米晶硅晶态峰与单晶硅的 TO 模峰的波数之差, B 为常数, 通常取值 $2.21 \text{ nm}^2/\text{cm}$. 根据上式估算得到薄膜晶粒大小随着氢稀释率的增加从 2.8 nm 逐渐长大到 5.9 nm , 即薄膜晶粒呈现出小纳米晶粒状态.

图 4 为氢稀释率为 99% 和 97% 的样品的 AFM 表面形貌图. 可以看出两图的晶体团簇(大小介于

$100\text{--}200 \text{ nm}$ 之间)分布都比较均匀, 但稀释率为 97% 的晶体团簇显然比稀释率 99% 的晶体团簇大, 这说明降低氢稀释率有利于晶体团簇的快速生长. 但是由上面晶粒大小的估算可知, 97% 稀释率的晶粒 (2.8 nm) 比 99% 稀释率的晶粒 (5.9 nm) 要小. 由此说明, AFM 所观察到的晶体团簇实际上是由大量呈现晶相的小晶粒集合在一起的集合物, 并未生长成大晶粒.

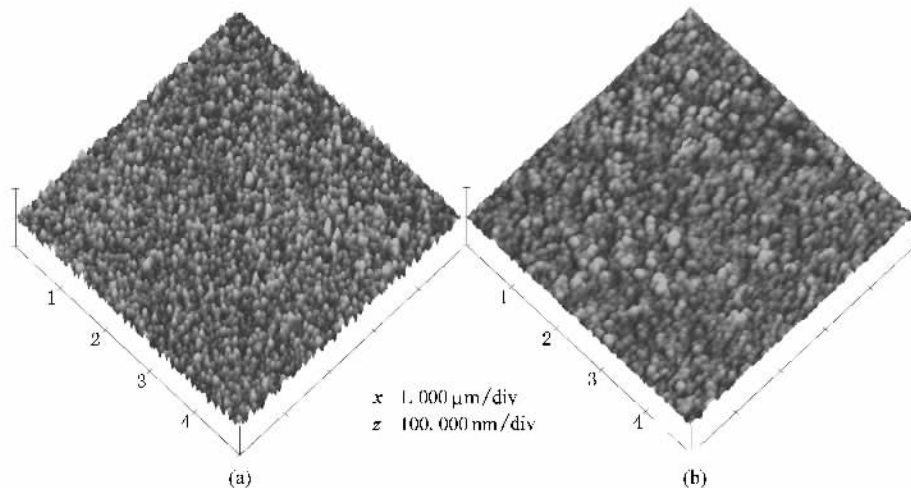


图 4 不同氢稀释率的 AFM 图 (a) 99%; (b) 97%

结合上面的讨论, 我们发现提高氢稀释率有利于薄膜晶化率的提高, 促进了薄膜从非晶相结构向晶相结构转变, 但随氢稀释率的降低, 即意味着硅烷浓度的提高, 在其他条件相同的制备环境下, 被分解的硅烷分子就比较多, 从而导致大量 SiH_n 中性基团迅速地沉积到衬底表面, 由于大量的晶相与非晶相基团集合在一起生长, 因而能形成较大的晶体团簇. 结合图 1 的 Raman 谱分析, 可以发现稀释率为 97% 的 Raman 散射峰位于接近 510 cm^{-1} 小晶粒散射峰的 508.5 cm^{-1} 处, 而且波峰比较尖锐, 可以判断薄膜晶粒基本上呈现小晶相结构.

图 5 为本系列样品扣除硅本底信号的傅里叶红外变换透射谱. 图中三个明显的波峰分别对应 Si—H 键的摇摆模 ($630\text{--}640 \text{ cm}^{-1}$), 弯曲模 ($880\text{--}890 \text{ cm}^{-1}$), 伸缩模 ($2000\text{--}2090 \text{ cm}^{-1}$)^[4]. 几个波峰的程度都随着氢稀释率的增加而逐渐减弱. 根据非晶硅薄膜红外吸收谱吸收峰的程度正比于薄膜中 H 的含量, 可知随着氢稀释率的增加薄膜中的氢含量逐渐减少, 这说明在沉积过程中高能量的氢原子能够钝化薄膜中的悬挂键, 断开弱的 Si—Si, Si—H 键, 有

利于晶格的弛豫和晶化, 这与前面我们提出的提高氢稀释率有利于薄膜晶化率的提高相符合.

由图 5 的红外透射谱可看出谱线在 1050 cm^{-1} (Si—O 特征峰), 780 cm^{-1} (Si—C 特征峰) 和 930 cm^{-1} (Si—N 特征峰) 处不存在明显的波峰, 说明薄膜中没有明显包含氧、碳和氮等影响薄膜质量的有害杂质.

3.2. 氢稀释对薄膜沉积速率的影响

采用 UV-8500 紫外可见分光光度计得到的薄膜透射谱, 根据干涉原理可得到薄膜厚度的计算公式

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4n_2(\lambda_2 - \lambda_1)},$$

式中 n_2 为薄膜折射率, λ_1, λ_2 为干涉条纹相邻峰值和谷值的对应的波长.

经计算得到随着氢稀释率从 95% 增加到 99%, 薄膜的厚度从 2800 nm 减小至 900 nm , 相对应的沉积速率由 0.8 nm/s 减小至 0.25 nm/s . 氢稀释率的提高虽然提升了晶化率, 但却降低了沉积速率. 这是因为在相同的沉积条件下随着氢稀释率的提高, 反

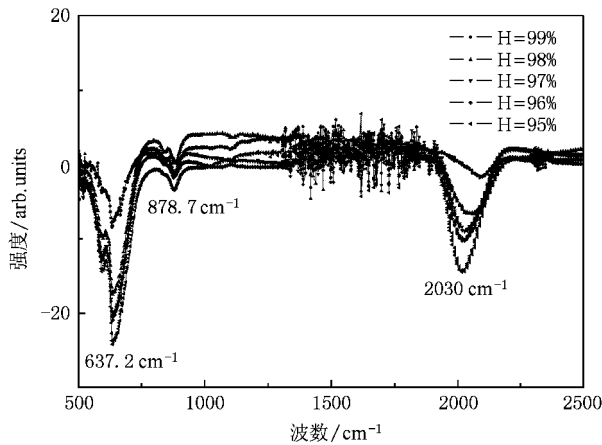


图 5 样品在不同氢稀释率条件下的傅里叶红外变换谱

应室内硅烷的浓度降低,在射频的作用下反应室内被分解的 SiH_n 活性基团浓度相应降低,沉积到衬底表面的活性基团减少,自然导致了薄膜生长速率的降低。由于沉积速率的下降使刚刚沉积至薄膜表面的非晶相基团有足够的时间与活性 H 基结合形成稳定的晶相结构。与此同时,表面上的 H 基能钝化

悬挂键,断开弱的 Si—Si 键,在薄膜表面留下强的 Si—Si 键,这有利于结构稳定的晶硅薄膜的形成与生长,从而提高了薄膜的晶化率。

4. 结 论

以 SiH_4/H_2 为气源,采用传统的 PECVD 沉积技术,在较高的压强(230 Pa)下,得到了优质的纳米晶硅薄膜。高氢稀释率有利于薄膜晶化率的提高,有利于薄膜从非晶相结构向晶相结构转变。随着氢稀释率的增加高能量的氢原子能够钝化薄膜中的悬挂键,断开弱的 Si—Si, Si—H 键,在薄膜表面留下强的 Si—Si 键,有利于晶格的弛豫和晶化,促进晶粒的有序排列,有利于结构稳定的晶硅薄膜的形成与生长,从而提高了薄膜的晶化率提高薄膜的稳定性,改善薄膜的光电性能。

感谢厦门大学固体表面物理与化学国家重点实验室的任斌教授在 Raman 谱和 AFM 测试方面的帮助;感谢汕头大学中心实验室徐严平老师在 FTIR 谱测试方面的帮助。

- [1] Matsumura H 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 4396
- [2] Lin K X, Lin X Y, Liang H Y, Chi L F, Yu C Y, Huang C J 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 863 (in Chinese) [林揆训、林璇英、梁厚蕴、池凌飞、余楚迎、黄创君 2002 物理学报 **51** 863]
- [3] Rath J K 2003 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **76** 431
- [4] Guo X X, Zhu M F, Liu J L, Han Y Q, Xu H Z *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 (in Chinese) [郭晓旭、朱美芳、刘金龙、韩一琴、许怀哲等 1998 物理学报 **47** 1542]
- [5] Graf U, Meier J, Kroll U, Bailat J, Droz C, Vallat-Sauvain E, Shah A 2003 *Thin Solid Films* **427** 37
- [6] Fukawa M 2001 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **66** 217
- [7] Guo L 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 1116
- [8] Lin X Y, Wang H, Yu Y, Lin K X 1994 *Chin Phys. Lett.* **11** 165
- [9] Lin X Y, Lin K X, Yu Y P, Wang H 1994 *IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 638
- [10] Lin X Y, Huang C J, Lin K X, Yu Y P, Yu C Y, Huang R 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1558 (in Chinese) [林璇英、黄创君、林揆训、余云鹏、余楚迎、黄锐 2004 物理学报 **53** 1558]
- [11] Lin X Y, Huang C J, Lin K X, Yu Y P, Yu C Y, Chi L F 2003 *Chin Phys. Lett.* **20** 1879
- [12] Jana M, Das D, Barua A K 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 407
- [13] Droz C, Vallat-Sauvain E, Bailat J 2004 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **81** 61
- [14] Luo Z, Lin X Y, Lin X H, Yu C Y, Lin K X, Yu Y P, Tan W F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 169 (in Chinese) [罗志、林璇英、林舜晖、余楚迎、林揆训、余云鹏、谭伟锋 2003 物理学报 **52** 169]



Effect of hydrogen dilution on crystalline properties of nano-crystalline silicon thin films in fast growth^{*}

Qiu Sheng-Hua^{1)†} Chen Cheng-Zhao¹⁾ Liu Cui-Qing¹⁾ Wu Yuan-Dan¹⁾ Li Ping¹⁾

Lin Xuan-Ying^{1)‡} Huang Chong²⁾ Yu Chu-Ying²⁾

¹ *Dept. of Physics and Engineering, Hanshan Normal University, Chaozhou 521041, China*

² *Dept. of Physics, Shantou University, Shantou 515063, China*

(Received 10 April 2008 ; revised manuscript received 3 July 2008)

Abstract

Nano-crystalline silicon films were prepared from SiH₄ diluted with hydrogen by plasma enhanced chemical vapor deposition at a pressure of 230 Pa. The effect of hydrogen dilution on their growth rate and crystalline properties were investigated. The experimental results indicate that the crystalline fraction and grain size increase with increasing hydrogen dilution ratio, and when the hydrogen dilution ratio increases to 99%, the crystalline fraction reaches 70%. The deposition rate decreases with increasing hydrogen dilution ratio, when the hydrogen dilution ratio decreases from 99% to 95%, the deposition rate of thin film increases from 0.3 nm/s to 0.8 nm/s.

Keywords : nano-crystalline silicon thin films, hydrogen dilution, crystalline fraction, SiH₄

PACC : 7830, 7360F, 6470K, 8140

^{*} Project supported by the Hanshan Normal University Foundation, China (Grant No. FC200508).

[†] E-mail : qsh@hstc.edu.cn