

# 微晶硅薄膜高速沉积及电学性质的研究\*

申陈海 卢景霄† 陈永生

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2008 年 12 月 15 日收到 2009 年 2 月 13 日收到修改稿)

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术在高功率密度和高压强条件下,通过改变硅烷浓度和气体总流量对薄膜沉积参数进行了两因素优化,最终在硅烷浓度为 4.5%,气体总流量为 100 sccm 条件下,获得沉积速率 1.42 nm/s,电导激活能 0.47 eV 的优质硅薄膜,同时,通过单因素优化制备出沉积速率为 2.1 nm/s 的微晶硅薄膜.利用晶粒间势垒模型和费米能级统计偏移模型对薄膜的电学特性和传导行为分别进行了研究分析,同时初步分析了“后氧化”对薄膜电学性能的影响.

关键词:  $\mu\text{c-Si:H}$ , 甚高频等离子体增强化学气相沉积, 高速沉积, 电学特性

PACC: 8115H, 7360F, 7125

## 1. 引 言

近年来,在薄膜太阳能电池领域,氢化微晶硅薄膜( $\mu\text{c-Si:H}$ )被认为是最有前途的材料之一<sup>[1]</sup>.与非晶硅相比,微晶硅几乎不存在光致衰退现象(S-W 现象),但是其沉积速率往往较小,同时由于微晶硅薄膜作为间接带隙半导体材料,光吸收系数较小,作为电池有源层需要 1—3  $\mu\text{m}$  的厚度.为了降低生产成本,就需要极大地提高薄膜的沉积速率.

当前,为了提高微晶硅薄膜的沉积速率,国际上一些相关研究机构通过改进电极结构或设计新的等离子源的方法,已经极大地提升了薄膜的沉积速率.但不同的方法各有利弊,甚高频等离子体增强化学气相沉积技术(VHF-PECVD)仍然是制备优质微晶硅薄膜最有效的方法之一.与此同时,许多研究机构对薄膜电学性能也进行了大量的研究.为了解释微晶硅薄膜的电学传导行为和电学输送机制,已经发展了很多模型.但是由于微晶硅材料结构的复杂性导致研究难度加大,至今很多模型仍存在争议.

本文采用电容耦合 VHF-PECVD 技术制备了大量微晶硅薄膜,研究了功率密度、硅烷浓度和气体总流量对薄膜沉积速率和结晶状况的影响,同时利用晶粒间势垒模型和费米能级统计偏移模型对薄膜的电学特性和传导行为分别进行了研究分析.

## 2. 实 验

所有样品均在平行板电容方式耦合的 VHF-PECVD 系统的本征室制备.设定激发频率为 75 MHz,温度为 220  $^{\circ}\text{C}$ ,极板间距为 1.0 cm,衬底采用载玻片(实验中发现可有效减少薄膜剥落现象的发生).在保持以上参数不变的情况下,通过改变功率密度、硅烷浓度[ $\text{SiH}_4$ ] [ $\text{SiH}_4 + \text{H}_2$ ]和气体总流量的大小制备了一系列微晶硅薄膜.用分光光度计(日本岛津 UV-3150)测量薄膜的厚度;用拉曼谱仪(Renishaw 2000)表征材料的结晶状况;电导率由 Keithley 6517 繁用表在室温下采用共面电极测得,电导激活能由 Keithley 6517 繁用表在降温过程测得.并对材料的拉曼谱进行了三峰高斯拟合,用积分强度比  $X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{510} + I_{520} + I_{480})$  来估算材料的晶化率.式中  $I_{520}$  是晶硅的特征峰强度,  $I_{480}$  是非晶硅的特征峰强度,  $I_{510}$  一般被认为是小晶粒散射产生的.

## 3. 结果讨论与分析

### 3.1. 微晶硅薄膜的高速生长

目前,为了提高微晶硅薄膜的沉积速率,最常采用的方法是利用高压耗尽机制(HPD),在利用高压

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

† 通讯联系人, E-mail: jlxu@zzu.edu.cn

耗尽时,或者说在高沉积气压下,即使采用高的氢气稀释率,或者低功率密度, $\text{SiH}_4$ 的耗尽程度仍然大于50%,因此,在高沉积气压条件下提高功率密度对沉积速率的提高作用不明显<sup>[2]</sup>.要想进一步提高沉积速率,可行的办法是提供足够的可供分解的硅烷,实验中常采用提高硅烷浓度或提高气体总流量的方法.我们因而采用硅烷浓度-气体总流量双因素相图<sup>[3]</sup>对沉积参数进行了优化.

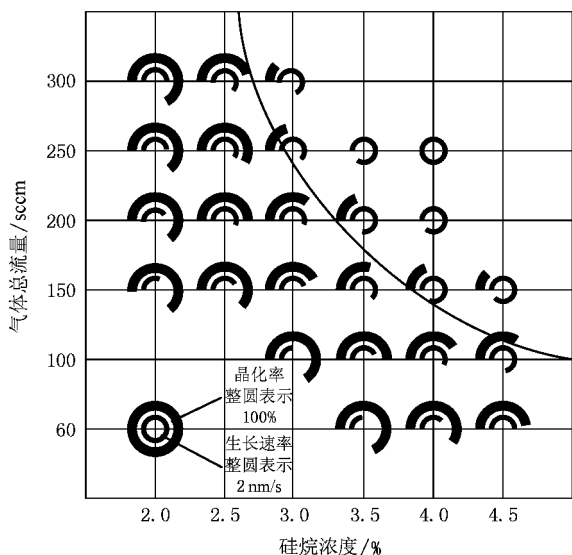


图1 硅烷浓度-气体总流量双因素相图

图1所示是功率密度 $0.60 \text{ W/cm}^2$ 、沉积气压 $500 \text{ Pa}$ 、间距 $1.0 \text{ cm}$ 条件下的硅烷浓度-气体总流量双因素相图.图中用同心扇形环表示生长速率和晶化率,内环表示生长速率(一整圈表示 $2 \text{ nm/s}$ 的生长速率),外环表示晶化率(一整圈表示100%的晶化率).图中黑色弧线表示非晶和微晶的分界线.

从图中可以看出随硅烷浓度和气体总流量的加大,沉积速率逐渐增大,晶化率逐渐减小,这主要是由于等离子体中可用于分解的硅烷分子增加所致.从图中对比 $(4.5\%, 100 \text{ sccm})$ 和 $(2.5\%, 300 \text{ sccm})$ 可以看出,在功率密度较大和沉积压强较高的情况下,采用较高的硅烷浓度,只需要较小的气体总流量就可以获得较高的沉积速率和满意的晶化率,且气体利用率明显较高.这是由于气体总流量减小,居留时间增加,气体分解利用更充分所致.因此为了提高气体利用率,可以采用更高的硅烷浓度和更小的气体流量来沉积薄膜.我们对在硅烷浓度为 $4.5\%$ ,气体总流量为 $100 \text{ sccm}$ 条件下沉积的薄膜测量得到,此条件下沉积速率为 $1.42 \text{ nm/s}$ ,晶化率为 $35\%$ ,暗电

导为 $8.7 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,电导激活能为 $0.47 \text{ eV}$ .

虽然在高沉积气压条件下功率密度的提高对沉积速率的提高作用不明显,但是,由于功率密度的提升而导致电子温度的提升对原子氢的产生极为有利,有利于生成微晶硅薄膜和优化薄膜质量<sup>[4]</sup>.图2所示为沉积压强为 $600 \text{ Pa}$ 、硅烷浓度为 $4.0\%$ 、气体总流量为 $200 \text{ sccm}$ 条件下制备的一系列样品的沉积速率和晶化率与功率密度的关系图.从图中可以看出功率密度的提高对微晶硅沉积速率的提高作用不太明显;在功率密度为 $0.675 \text{ W/cm}^2$ 时,达到硅烷耗尽,此条件下沉积速率为 $2.1 \text{ nm/s}$ ,晶化率为 $46\%$ ,电导激活能为 $0.43 \text{ eV}$ .沉积速率与双因素相图中的沉积速率相比有明显的提高,这是因为我们提高了气体总流量,同时提高了沉积压强来增加气体居留时间,由两者共同作用所致.

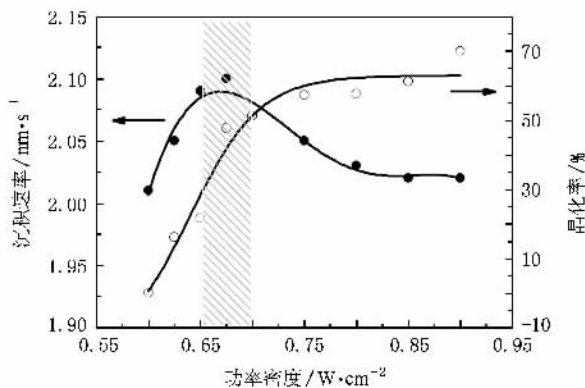


图2 沉积速率和晶化率随功率密度的变化

因此,在高压条件下,可以通过调整硅烷浓度和气体总流量来获得高的沉积速率,同时保证功率密度足够高以生成微晶硅.然后可以通过调节功率密度来优化薄膜质量.

### 3.2. 薄膜的电学特性

为了研究沉积薄膜的质量,分别对流量为 $150 \text{ sccm}$ 的浓度变化系列和浓度为 $3.5\%$ 流量变化系列的样品做了电导率和电导激活能 $E_a$ 的测量.激活能的测量在真空氛围中进行,先把温度升温到 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,退火 $30 \text{ min}$ ,然后在降温过程记录电导随温度的变化,最终绘出 $\ln \sigma_d - 1000/T$ 图像,并对其线性拟合,由斜率可计算出样品的激活能.

影响样品电学特性的因素可分为内因和外因.内因是薄膜能带结构.许多研究相继都给出了微晶硅薄膜的能带结构示意图<sup>[5,6]</sup>,微晶硅能带结构被认

为是由大量的非晶/晶硅异质结组成. 由于非晶和晶硅的带隙不同, 在两者的交界面上能带发生了弯曲, 晶粒间界处形成势垒<sup>[7,8]</sup>. 由此分析得出微晶硅薄膜的电学特性主要由晶粒、晶粒间界决定, 与具体的沉积参数无关.

外因是薄膜存在“后氧化”. 薄膜在沉积过程和存放过程中存在不同程度的氧渗入, 会导致本征微晶硅体现弱 n 型, 费米能级上移, 导致暗电导增大和电导激活能降低.

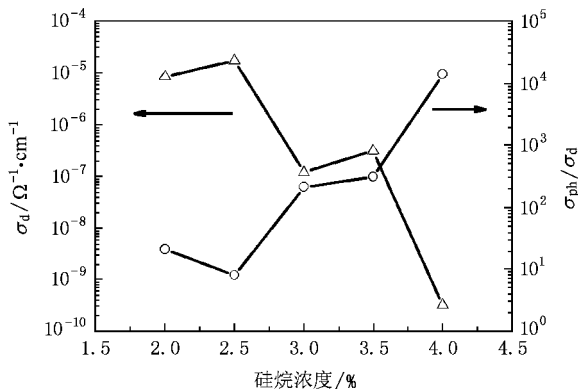


图 3 暗电导和光敏性对硅烷浓度变化图

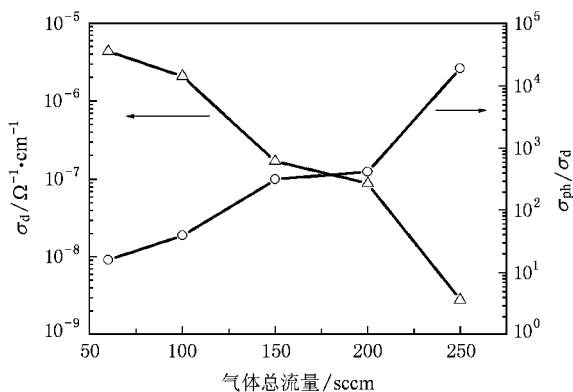


图 4 暗电导和光敏性对气体总流量变化图

图 3 给出气体总流量为 150 sccm, 不同硅烷浓度所制备的样品的暗电导  $\sigma_d$ 、光敏性 ( $\sigma_{ph}/\sigma_d$ ) 变化图. 图 4 给出硅烷浓度为 3.5%, 不同气体总流量所制备样品的图像. 从图中可以看出随硅烷浓度和气体总流量的提高, 暗电导呈降低趋势, 光敏性与之相反. 这主要是因为暗电导的变化主要取决于晶化率和晶粒尺寸的变化. 从图 1 中可知, 随硅烷浓度和气体总流量的提高, 晶化率逐渐减小. 同时我们对两个系列样品的 XRD 测量结果给出, 随硅烷浓度和气体总流量的提高, 平均晶粒尺寸从大约 30 nm 逐渐减

小, 直到变成非晶. 由晶粒间界势垒 (GBT) 模型可知, 随晶粒尺寸减小, 晶粒间界处形成的耗尽层宽度变大, 势垒高度变小, 耗尽层将延伸到晶粒中心, 因而导致暗电导减小, 激活能增大<sup>[9]</sup>. 有研究也表明<sup>[10]</sup> 随晶化率和晶粒尺寸的减小, 载流子扩散长度和寿命均将减少, 暗电导减小.

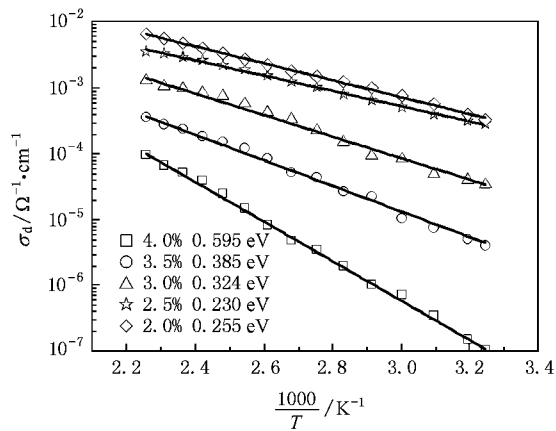


图 5 浓度系列的  $\ln\sigma_d - 1000/T$  图

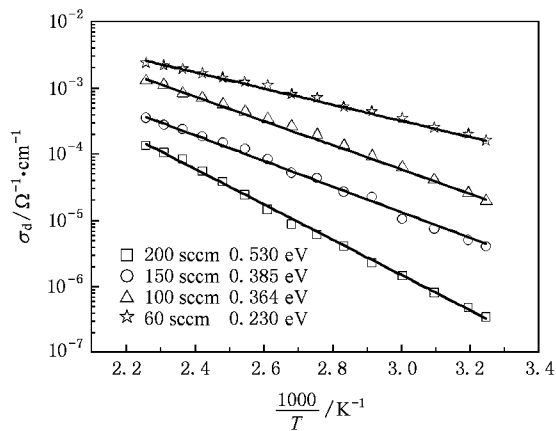


图 6 流量系列的  $\ln\sigma_d - 1000/T$  图

图 5 给出气体总流量为 150 sccm, 不同硅烷浓度所制备的五个样品的  $\ln\sigma_d - 1000/T$  图, 计算出的样品激活能在图中给出. 图 6 给出硅烷浓度为 3.5%, 不同气体总流量所制备样品的  $\ln\sigma_d - 1000/T$  图. 从图中可以看出随硅烷浓度和气体总流量的提高, 样品激活能呈增加趋势. 这也是由于晶化率和晶粒尺寸的减小所致.

### 3.3. 对薄膜激活能的进一步分析

图 5 和图 6 所用样品均为在样品袋中自然存放

四到六周后的硅薄膜样品,且样品在制备时所用衬底均是直接打开本征室腔门放入本征室.因而薄膜在制备时无意掺入的 O、N 等原子较多,同时存放时间较长造成后氧化现象加重,共同导致了样品激活能偏低.但后氧化对不同晶化率的样品影响程度不同,一般晶化率越高的样品致密性越差,越容易产生空洞和微裂纹,因而氧越容易渗入发生“后氧化”,从而导致激活能明显降低.这与由微结构所决定的能带结构所主导的激活能变化规律一致.我们分析认为,我们所制备的浓度和流量系列样品,由于存放时间较长,后氧化程度较重,所以激活能测量值较小.鉴于电学特性是由微观结构决定的,与具体沉积参数无关,我们用存放一到两周的两个功率变化系列样品的激活能与浓度和流量系列进行了对比.

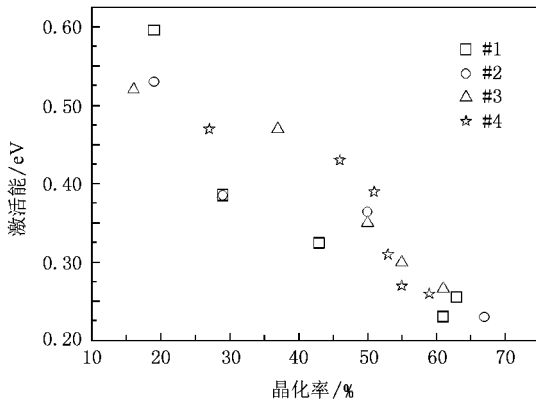


图7 激活能与晶化率的对应图

图7给出激活能和晶化率的对应图, #1和#2分别表示上面用到的浓度和流量系列,存放时间为四到六周. #3和#4是两个功率变化的系列,存放时间为一到两周,实验条件为:硅烷浓度4.0%、气体总流量200 sccm、沉积气压分别为550和600 Pa、功率密度变化在0.6—0.9 W/cm<sup>2</sup>之间.从图7中可以看出在晶化率为30%—50%的区间,存放时间较短样品(功率系列)的激活能比存放时间较长的样品大.这正好说明样品存放时间越短,后氧化程度越轻,表现为激活能较高.而在晶化率大于50%的区间,差别并不明显.这是由于晶化率越大,薄膜中空洞和微裂纹较多,极易被后氧化,因而激活能在较短的时间内发生了明显的衰减.也就是说晶化率大于50%的样品,在一周的时间内发生了明显的后氧化,然后趋于稳定,所以在此区间出现激活能差别不大的现象,而晶化率为30%—50%的样品,结构较致

密,后氧化发生得较缓慢,所以存放时间的不同导致此区间激活能出现明显的差别.张晓丹等<sup>[11]</sup>曾对制备的薄膜进行自然稳定性的跟踪实验,给出了光敏性和暗电导随时间的变化关系,在样品自然存放前一周的时间内,暗电导迅速增大,一周后变化较缓慢.考虑到激活能与暗电导变化规律相反,由此我们也可以得出激活能在前一周时间内减小速度较快,且晶化率越大,变化越明显.我们实验室曾用激活能为0.425 eV的微晶硅薄膜制备出转换效率为5.5%的单结太阳能电池<sup>[3]</sup>,与其他实验室相比,制备太阳能电池所用薄膜的激活能偏低,可能是由于测试设备的不同所致.在制备电池时由于本征微晶硅被p型和n型薄膜包围,可大大减小存放过程氧原子的渗入,降低后氧化的影响.如果去除后氧化对薄膜的影响,从图7可以给出能满足制备太阳能电池要求的微晶硅的晶化率区间为30%—50%,正好位于非晶向微晶转变的过渡带.

### 3.4. 薄膜电导率行为的分析

当温度高于室温时,不同制备条件下制备的具有不同微结构的微晶硅薄膜的 $\sigma_d(T)$ 都遵循Arrhenius型热激活行为,公式为

$$\sigma_d = \sigma_0 e^{-E_a/kT} \quad (1)$$

在测量 $\sigma_d$ 随温度变化过程中,电导率前因子 $\sigma_0$ 和 $E_a$ 之间也存在指数关系,这就是Meyer-Neldel规则(MNR),又称作补偿规律.公式可以表示为<sup>[12,13]</sup>

$$\sigma_0 = \sigma_{00} e^{GE_a} \quad (2)$$

式中, $G$ 和 $\sigma_{00}$ 是MN参数,Meyer-Neldel特征能 $E_{MN}$ 定义为 $G^{-1}$ .Kikuchi<sup>[13]</sup>曾用费米能级统计偏移模型对四面体非晶体系的MNR产生根源进行研究,研究认为 $G$ 主要取决于带隙态密度分布特征.Ram等<sup>[14]</sup>利用费米能级统计偏移模型对高晶化率的微晶硅所出现的MNR和反MNR现象进行了分析,发现对于高晶化率的微晶硅样品,可以根据大尺寸晶粒(70—80 nm)的体积分数( $F_{cl}$ )把样品分为A、B、C三种类型,并利用模型对其进行了分析.我们所制备的样品拉曼晶化率不超过70%,大部分位于非晶/微晶过渡带,且根据XRD测得最大平均晶粒尺寸在30 nm左右,所以认定我们所制备的样品不会出现C类( $F_{cl} > 50$ ),不会出现反MNR现象.

图8为 $\sigma_0$ 和 $E_a$ 之间的对应关系,图中空心圆表示流量和浓度系列,三角形表示其他实验条件下制备的样品.从中可以看出 $\ln \sigma_0$ 与 $E_a$ 之间近似满

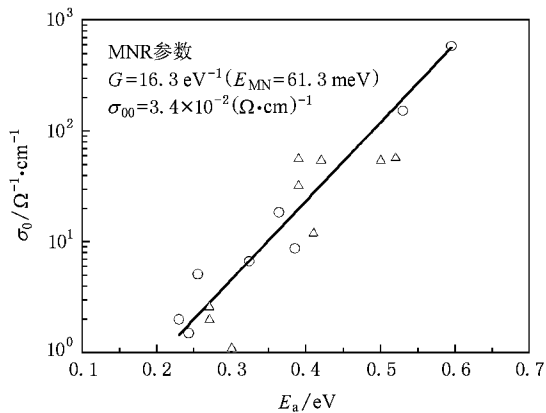


图 8 电导率前因子与电导激活能的关系

足线性关系,图中的斜线是对所有数据点用(2)式拟合所得,经过拟合得出  $G \approx 16.3 \text{ eV}^{-1}$  ( $E_{MN} \approx 61.3 \text{ meV}$ ),  $\sigma_{00} \approx 3.4 \times 10^{-2} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ . Yelon 等<sup>[12]</sup>在研究 MNR 时发现相似材料的  $G$  应该大致相同,但我们所得出的  $G$  值略小于参考文献 [14] 中得出的值,这可以用费米能级统计偏移模型来解释,因为我们的样品存放时间较长,后氧化现象较严重(可从样品  $E_a$  较小得出),也就是说样品中杂质缺陷增加,这导致导带尾的斜率增大,态密度分布在态密度最小值附近的斜率减小,从而导致  $G$  值变小。

## 4. 结 论

采用 VHF-PECVD 技术在高功率密度和高压强条件下,通过改变硅烷浓度和气体流量制备了一系列微晶硅薄膜.结果表明:在本文实验范围内,随硅烷浓度和气体总流量的增加沉积速率均单调增加,晶化率单调减小.在获得相同晶化率的前提下,利用高硅烷浓度时气体利用率较高.在硅烷浓度和气体总流量两因素沉积相图中得出优化条件为:硅烷浓度为 4.5%,气体总流量为 100 sccm.此条件下薄膜沉积速率为 1.42 nm/s,晶化率为 35%,暗电导为  $8.7 \times 10^{-8} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ,电导激活能为 0.47 eV(数据为重做该条件后测量所得).在沉积压强为 600 Pa 条件下,通过改变功率密度把沉积速率提升到了 2.1 nm/s.同时利用晶粒间界势垒模型和费米能级统计偏移模型对薄膜的电学特性和传导行为分别进行了研究分析,结果表明:随硅烷浓度和气体总流量的增加暗电导减小,电导激活能增大,符合太阳能电池有源层要求的薄膜位于从非晶向微晶转变的过渡带;位于非晶/微晶过渡带的薄膜也遵循 Meyer-Neldel 补偿率,并计算出所制备样品的 MNR 特征能  $E_{MN} \approx 61.3 \text{ meV}$ .

- [1] Geng X H 2006 *Proceeding of the 9th China Solar Photovoltaic Conference* Chengdu, November 3—7, p122 (in Chinese) [耿新华 2006 第九届中国太阳能光伏会议 成都, 11月3日—7日, 第122页]
- [2] van den Donker M N 2006 *Plasma Deposition of Microcrystalline Silicon Solar Cells: Looking Beyond the Glass* (Jülich: Zentralbibliothek, Verlag) p14
- [3] Guo X J, Lu J X, Chen Y S, Zhang Q F, Wen S T, Zheng W, Shen C H, Chen Q D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6002 (in Chinese) [郭学军、卢景霄、陈永生、张庆丰、文书堂、郑文、申陈海、陈庆东 2008 物理学报 **57** 6002]
- [4] Mai Y, Klein S, Geng X, Finger F 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 2839
- [5] Liu F, Zhu M, Feng Y, Han Y, Liu J, Kasoutand S, Vanderhaghen R 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299-302** 385
- [6] Xu G Y, Wang T M, He Y L, Ma Z X, Zheng G Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1798 (in Chinese) [徐刚毅、王天民、何宇亮、马

智训、郑国珍 2000 物理学报 **49** 1798]

- [7] Seto J Y W 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 5247
- [8] Lecomber P G, Willeke G, Spear W E 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** 795
- [9] Ram S K, Kumar S, Roca P, Cabarrocas I 2007 *Thin Solid Films* **515** 7469
- [10] Komuro S, Aoyagi Y, Segawa Y, Namba S, Masuyama A, Matsuda A, Tanaka K 1984 *J. Appl. Phys.* **56** 1658
- [11] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2005 *J. Vacuum Sci. Technol.* **25** 275 (in Chinese) [张晓丹、赵颖、高艳涛、朱锋、魏长春、孙建、耿新华、熊绍珍 2005 真空科学与技术学报 **25** 275]
- [12] Yelon A, Movaghar B, Branz H M 1992 *Phys. Rev. B* **46** 012244
- [13] Kikuchi M 1988 *J. Appl. Phys.* **64** 4997
- [14] Ram S K, Kumar S, Roca P, Cabarrocas I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045212

# High rate growth and electronic property of $\mu\text{c-Si:H}$ \*

Shen Chen-Hai Lu Jing-Xiao<sup>†</sup> Chen Yong-Sheng

(*Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, College of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China*)

(Received 15 December 2008; revised manuscript received 13 February 2009)

## Abstract

The deposition parameters of hydrogenated microcrystalline silicon ( $\mu\text{c-Si:H}$ ) films were optimized for two factors, the silane concentration and total flow rate, under high deposition power density and high deposition pressure by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD). The device-grade film with activation energy of 0.47 eV was finally prepared at a rate of 1.42 nm/s when the silane concentration was 4.5% and the total flow rate was 100 sccm. Meanwhile, the deposition rate of microcrystalline thin films has reached 2.1 nm/s under 600 Pa. We have researched the electronic property and the conductivity of thin films by use of grain boundary trapping model and statistical shift of Fermi level model respectively. Moreover, we analyzed the effect of post-oxygenation on the electronic performance of thin films.

**Keywords:**  $\mu\text{c-Si:H}$ , very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition, high rate deposition, electronic property

**PACC:** 8115H, 7360F, 7125

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

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: jxlu@zzu.edu.cn