

# 高速沉积微晶硅薄膜光发射谱的研究\*

韩晓艳† 耿新华 侯国付 张晓丹 李贵君 袁育杰 魏长春 孙建 张德坤 赵颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2008 年 2 月 14 日收到, 2008 年 7 月 15 日收到修改稿)

采用 PR650 光谱光度计对高速沉积微晶硅薄膜的生长过程进行了在线监测研究, 并对所对应的材料进行了 Raman 谱和红外吸收谱 (FTIR) 的测试. 结果表明, 能反映材料晶化程度的  $I_{\text{SiH}^*} / I_{\text{H}^*}$  比值在沉积时间为 100 s 之内有下降的趋势, 且反应气体总流量  $T_0$  越小下降趋势越明显. 这与拉曼散射光谱对材料的结构测试结果一致. 沉积 5 min 时  $I_{\text{H}^*} / I_{\text{H}^*}$  的强度比值表明氢等离子体中的电子温度随  $T_0$  的增加先减小后增加. 相对应的红外吸收谱 (FTIR) 表明材料的微结构因子  $R$  先减小后增加, 即氢等离子体的电子温度变化对材料质量有较大的影响.

关键词: 高速沉积, 微晶硅薄膜, 电子温度

PACC: 8630J, 8115H, 7360F

## 1. 引 言

近年来, 薄膜微晶硅太阳能电池以其低成本、高转换效率和高稳定性的优点引起了国内外科研人员的广泛关注<sup>[1-3]</sup>. 由于微晶硅是一种间接带隙半导体材料, 为了充分的吸收太阳光就需要薄膜厚度大于  $1 \mu\text{m}$ . 因此提高生长速率对于微晶硅薄膜光伏电池生产成本的降低至关重要<sup>[4-6]</sup>. 很多研究表明超高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 结合高压是高速生长微晶硅薄膜的有效方法<sup>[7,8]</sup>, 而高的压力下需要高功率分解气体来提高生长速率, 产生的高能离子对薄膜表面的轰击会形成缺陷并抑制晶化生长<sup>[9]</sup>, 因此提高薄膜质量及改善薄膜的纵向不均匀性成为研究热点. 据文献 [10, 11] 报道, 提高反应气体总流量可以提高高速沉积微晶硅薄膜的纵向均匀性和电池的效率.

本文利用光发射谱 (OES) 对不同反应气体总流量下的等离子体辉光随时间的变化进行了在线检测, 并对相应的材料进行了 Raman 谱及红外吸收谱 (FTIR) 的测试, 得到了等离子体中各基团的变化与材料特性之间的关系, 并得到在其他工艺条件一定时的最佳反应气体总流量.

## 2. 实 验

本文所有样品都是在多功能 Cluster 沉积系统<sup>[11]</sup>中制备. 采用的 VHF 频率均为 70 MHz, 气压 1.6 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 功率 75 W, 反应气体总流量在 100—500 sccm (standard-state cubic centimeter per minute, sccm) 间变化. 材料的衬底为用浓度 5% 的 HF 水溶液腐蚀成绒面的 Eagle2000 玻璃.

等离子体辉光监测采用波长范围为 380—780 nm 的 PR650 光谱光度计. 拉曼测试采用的是 Renishaw RM2000 型拉曼测试仪, 光源是 514 nm 的 Ar 离子激光器. 采用 Nicotel 公司 Magna-560E. S. P 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测量, 测试范围为 400—4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 3. 结果及讨论

图 1 所示为  $\mu\text{c-Si:H}$  薄膜沉积过程中典型的光发射谱原位测试结果. 一般而言, 对于  $\text{SiH}_4$  放电等离子体辉光, 其 OES 测试结果因设备系统, 工艺条件以及所用测试设备的差别而不尽相同, 但是测试结果中几个特征峰的位置大致相同. 由图 1 可知, 这

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB202602, 2006CB202603), 国家自然科学基金 (批准号: 60506003) 和国家科技计划配套项目 (批准号: D7Q1PTJC29500) 资助的课题.

† E-mail: hxy2006@mail.nankai.edu.cn

些特征峰分别为对应于  $\text{SiH}^*$  ( $\sim 412 \text{ nm}$ ) 的发光峰、对应于  $\text{H}_\beta^*$  ( $\sim 486 \text{ nm}$ ) 及  $\text{H}_\alpha^*$  ( $\sim 656 \text{ nm}$ ) 的发光峰等<sup>[12]</sup>. 很多研究结果表明,  $I_{[\text{SiH}^*]}/I_{[\text{H}_\beta^*]}$  的比值与材料的晶化程度有关, 比值越小材料的晶化程度越高<sup>[13-16]</sup>. 图 2 给出了不同反应气体总流量  $T_n$  下,  $\text{H}_\beta^*$  与  $\text{SiH}^*$  峰的强度及  $I_{[\text{SiH}^*]}/I_{[\text{H}_\beta^*]}$  的比值随沉积时间的变化曲线. 可以看到, 随时间增加  $\text{H}_\beta^*$  峰的强度在辉光初始阶段有不同程度的增加, 随  $T_n$  增加  $\text{H}_\beta^*$  峰的强度增强的趋势减小, 而  $\text{SiH}^*$  峰的强度随时间并没有明显变化. 这使得  $I_{[\text{SiH}^*]}/I_{[\text{H}_\beta^*]}$  的比值在辉光初始阶段随沉积时间有所降低, 且随  $T_n$  增加降低的程度减小, 也就是说对应材料的纵向结构不均匀性应该是随  $T_n$  的增加而逐渐得到改善. 为了验证这一点, 对该系列材料做了不同厚度的 Raman 谱测试, 结果见图 3.

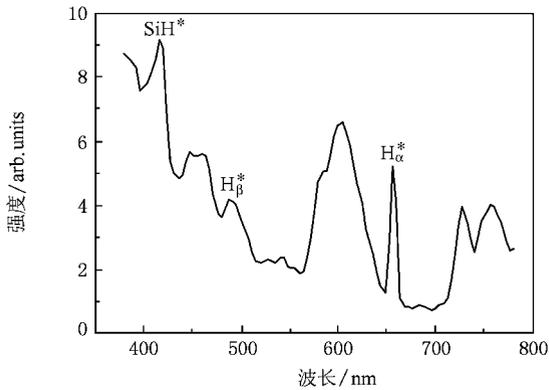


图 1 典型  $\text{SiH}_4$  等离子体辉光的 OES 谱

Raman 测试采用  $514 \text{ nm}$  的  $\text{Ar}^+$  激光器, 对微晶硅薄膜的探测深度为  $150 \text{ nm}$ . 晶化率 ( $X_c$ ) 由高斯三峰拟合计算得到<sup>[11]</sup>. 由图 3 可以看到, 在材料厚度为  $200 \text{ nm}$  时, 晶化率随  $T_n$  的增加而逐渐增加而后饱和, 在厚度为  $500 \text{ nm}$  时, 晶化率随  $T_n$  的增加而逐渐减小, 这使得材料纵向结构的演变程度随  $T_n$  的增加而降低, 这与 OES 的测试结果一致.

很多研究结果表明沉积  $5 \text{ min}$  后等离子体的强度变化与材料的特性有直接的关系<sup>[3,9]</sup>. 因此对  $5 \text{ min}$  时的 OES 谱进行了分析, 图 4 给出了  $I_{[\text{H}_\beta^*]}/I_{[\text{H}_\alpha^*]}$  的比值随  $T_n$  的变化曲线. 可以看到, 随流量增加  $I_{[\text{H}_\beta^*]}/I_{[\text{H}_\alpha^*]}$  的比值先减小后增加, 而  $I_{[\text{H}_\beta^*]}/I_{[\text{H}_\alpha^*]}$  的比值与氢等离子体的电子温度成正比关系<sup>[15]</sup>, 即氢等离子体的电子温度随  $T_n$  的增加先减

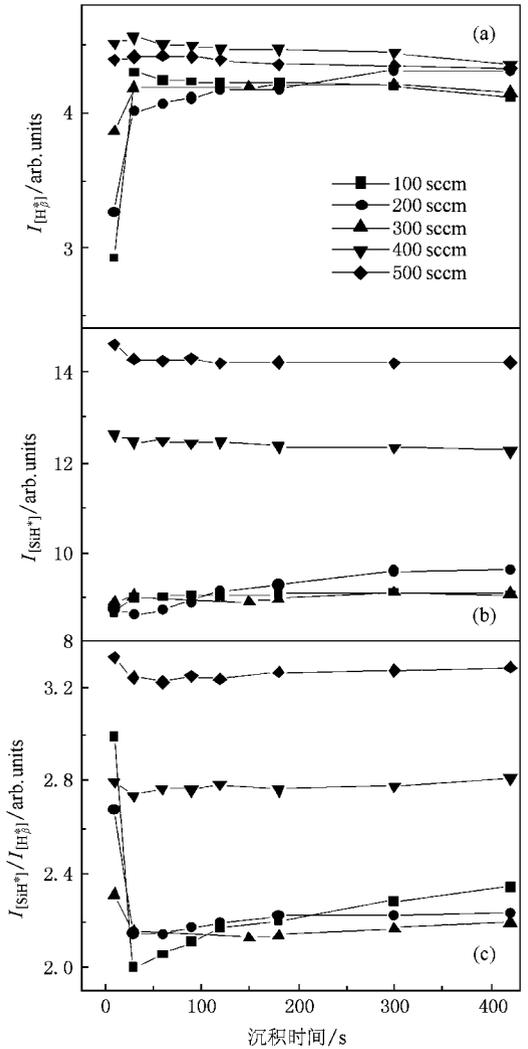


图 2 不同  $T_n$  下  $\text{H}_\beta^*$  强度 (a),  $\text{SiH}^*$  强度 (b) 和  $\text{SiH}^*$  强度与  $\text{H}_\beta^*$  强度比值 (c) 随时间的变化曲线

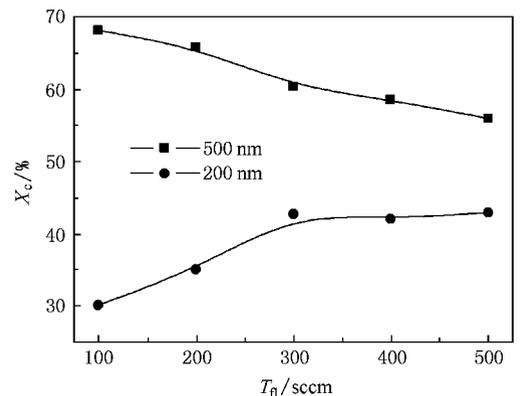


图 3 不同厚度下材料的晶化率随气体总流量的变化

小后增加. 为了分析  $I_{[\text{H}_\beta^*]}/I_{[\text{H}_\alpha^*]}$  比值的变化与材料

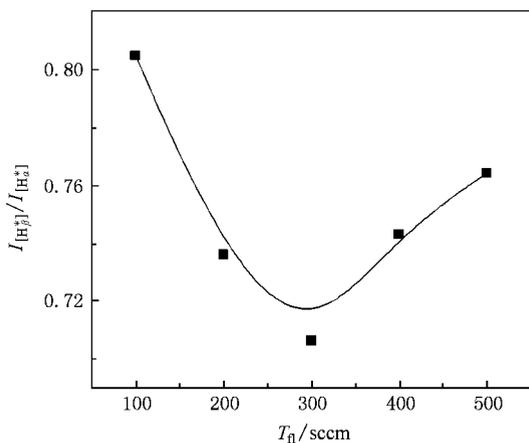


图4  $I_{[\text{SiH}_3^*]}/I_{[\text{SiH}_2^*]}$  的比值随气体总流量的变化曲线

微结构的关系,对该系列材料进行了 FTIR 的测试.

硅基薄膜中的氢以及其他元素,例如氧和碳等的含量与键合结构可以通过红外吸收谱来研究.与  $\text{SiH}_x$  键的几个振动模式相关的几个吸收带,如在  $640\text{ cm}^{-1}$  附近的摇摆模,  $870\text{ cm}^{-1}$  附近的弯曲模及  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  附近的伸展模,都可以清楚地观察到.在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近我们可以看到  $\text{SiO}$  键的吸收峰.  $\text{SiH}_x$  键位于  $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$  的伸展模依赖于氢原子的键合环境,如果氢原子位于致密的网格中,  $\text{SiH}_x$  键的伸展模将产生位于  $\sim 2000\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,如果氢原子位于空洞的内表面或者晶界,  $\text{SiH}_x$  键的伸展模将导致位于  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰<sup>[17]</sup>.因此,  $2100\text{ cm}^{-1}$  峰的吸收强度占伸展模总吸收强度的比例的大小可以看成衡量薄膜是否致密的参数,这个参数通常被称为微结构因子( $R$ ),人们在计算微结构因子时,通常将伸展模吸收带分解成在  $2000$  与  $2100\text{ cm}^{-1}$  附近的两个高斯峰,假若这两个高斯峰的积分强度分别为  $I_{2000}$  与  $I_{2100}$ ,微结构因子  $R$  可以表达为

$$R = \frac{I_{2100}}{I_{2100} + I_{2000}}. \quad (1)$$

图5给出了不同  $T_n$  下制备的微晶硅薄膜的红外吸收谱,并同时给出了材料的微结构因子  $R$  随  $T_n$  的变化.可以看到,在  $1100\text{ cm}^{-1}$  附近的  $\text{SiO}$  键吸收峰只有在  $100\text{ sccm}$  时可以观察到,这说明  $100\text{ sccm}$  时材料的质量较差;为了更好地认识材料特性,图中给出了微结构因子  $R$  随  $T_n$  的变化,可以看到随  $T_n$

增加,  $R$  先减小后增加,即材料的致密性先增加后减小.

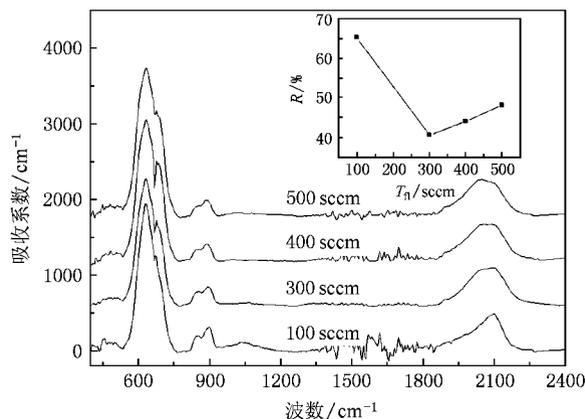


图5 不同  $T_n$  下制备的微晶硅薄膜的 FTIR 光谱.内插图微结构因子  $R$  随  $T_n$  的变化

比较图4和图5发现,  $I_{[\text{SiH}_3^*]}/I_{[\text{SiH}_2^*]}$  比值与  $R$  随  $T_n$  的变化趋势相同,即当氢等离子体温度较低时材料具有较高的质量.与  $\text{SiH}_3$  相比  $\text{SiH}_2$  的产生需要更高的能量,即电子温度升高更有利于  $\text{SiH}_2$  的生成,这样生成高硅烷聚合物的速率升高使材料的质量下降<sup>[18]</sup>.

## 4. 结 论

本文采用 PR650 光谱光度计对高速沉积微晶硅薄膜的生长过程进行了在线监测研究,并对所对应的材料进行了 Raman 谱和红外吸收谱(FTIR)的测试.实验结果表明:能反映材料晶化程度的  $I_{[\text{SiH}^*]}/I_{[\text{SiH}_2^*]}$  比值在沉积时间为  $100\text{ s}$  之内有下降的趋势,且反应气体总流量  $T_n$  越小下降趋势越明显,这与拉曼散射光谱对材料的结构测试结果一致.沉积  $5\text{ min}$  时  $I_{[\text{SiH}_3^*]}/I_{[\text{SiH}_2^*]}$  的强度比值表明氢等离子体中的电子温度随  $T_n$  的增加先减小后增加,相对应的红外吸收谱(FTIR)结果表明材料的微结构因子  $R$  先减小后增加,即氢等离子体中的电子温度变化对材料质量有较大的影响.在  $T_n$  为  $300\text{ sccm}$  时微晶硅材料具有较好的纵向均匀性,较高的晶化率及较高的致密性.即在其他工艺条件相同的情况下,较高质量的微晶硅薄膜应该在合适的  $T_n$  下制备得到.



- [ 1 ] Hou G F , Xue J M , Sun J , Guo Q C , 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 ] Kondo M , Matsui T , Nasuno Y 2006 *Thin Solid Films* **501** 243
- [ 3 ] 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** 1899 ( 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** 1899 ]
- [ 4 ] Shah A , Torres P , Tschamer R , Wyrsh N , Keppner H 1999 *Science* **285** 692
- [ 5 ] Suzuki S , Kondo M , Matsuda A 2002 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **74** 489
- [ 6 ] Madan A , Morrison S 1998 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **55** 127
- [ 7 ] Matsui T , Kondo M , Matsuda A 2003 *Photovoltaic Energy Conversion* **3** 1570
- [ 8 ] Graf U , Meier J , Kroll U , Bailat J , Droz C , Vallat-Sauvain E , Shah A 2003 *Thin Solid Films* **427** 37
- [ 9 ] Matsuda A 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59&60** 767
- [ 10 ] van den Donker M N , Schmitz Appenzeller R W , Rech B , MKessels W M , van de Sanden M C M 2006 *Thin Solid Films* **511—512** 562
- [ 11 ] Guo Q C , 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 ]
- [ 12 ] Fukuda Y , Sakuma Y , Fukai C , Fujimura Y , Azuma K , Shirai H 2001 *Thin Solid Films* **386** 256
- [ 13 ] Guo L , Kondo M , Fukawa M , Saitoh K , Matsuda A 1998 *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1116
- [ 14 ] Mai Y , Klein S , Carius R , Stiebig H , Houben L , Geng X , Finger F 2006 *J. Non-Cryst. Solids* **352** 1859
- [ 15 ] Kosku N , Kurisu F , Takegoshi M , Takahashi H , Miyazaki S 2003 *Thin Solid Films* **435** 39
- [ 16 ] Tabuchi T , Takashiri M , Mizukami H 2003 *Surf. Coat. Technol.* **173** 243
- [ 17 ] Wagner H , Beyer W 1983 *Solid State Comm.* **48** 585
- [ 18 ] Takai M , Nishimoto T , Kondo M , Matsuda A 2001 *Thin Solid Films* **390** 83

## An optical emission spectroscopy study on the high rate growth of microcrystalline silicon films<sup>\*</sup>

Han Xiao-Yan<sup>†</sup> Geng Xin-Hua Hou Guo-Fu Zhang Xiao-Dan Li Gui-Jun Yuan Yu-Jie  
Wei Chang-Chun Sun Jian Zhang De-Kun Zhao Ying

( Institute of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique , Key Laboratory of Photo-Electronics Thin Film Devices and Technique ,  
Key Laboratory of Photo-Electronics Information Science and Technology of Ministry of Education , Nankai University , Tianjin 300071 , China )

( Received 14 February 2008 ; revised manuscript received 15 July 2008 )

### Abstract

The growth process of microcrystalline silicon thin films deposited at high growth rate was monitored online by optical emission spectroscopy. The properties of the material were studied by Raman and FTIR spectroscopy. The results indicated that the  $I_{\text{SiH}^+} / I_{\text{H}\beta^+}$  ratio decreased during the process , particularly at low total gas flows , which was consistent with the Raman results. The  $I_{\text{H}\beta^+} / I_{\text{H}\alpha^+}$  ratio detected after the plasma glowed for 5 minutes showed that the electronic temperature first decreased then increased with the increasing  $F_{\text{total}}$ . The FTIR spectra showed that the microstructure defect fraction  $R$  first decreased then increased with increasing  $F_{\text{total}}$ . This means that the electronic temperature in hydrogen plasma plays an important role in determining the properties of the microcrystalline silicon thin films.

**Keywords :** high rate growth , microcrystalline silicon thin films , electron temperature

**PACC :** 8630J , 8115H , 7360F

<sup>\*</sup> Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant Nos. 2006CB202602 2006CB202603 ) , the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60506003 ) , and the Tianjin Assistant Foundation for the National Basic Research Program of China ( Grant No. 07QPTJC29500 ) .

<sup>†</sup> E-mail : hxy2006@mail.nankai.edu.cn