

# $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 等离子体气相生长硅薄膜的动力学模型\*

文书堂<sup>1)2)†</sup> 张红卫<sup>2)3)</sup> 张丽伟<sup>1)</sup> 陈改荣<sup>1)</sup> 卢景霄<sup>2)</sup>

1) (新乡学院化学与化工学院, 新乡 453003)

2) (郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

3) (郑州师专物理系, 郑州 450005)

(2009 年 6 月 5 日收到; 2010 年 3 月 5 日收到修改稿)

在化学气相沉积微晶硅薄膜过程中, 为了降低成本, 必须提高生长速率, 但薄膜的微观结构和光电性能则随之降低, 原因是成膜先驱物在薄膜表面上的扩散长度降低了. 本文利用量子化学的反应动力学理论建立有关成膜先驱物  $\text{SiH}_3$  和  $\text{H}$  的反应平衡方程, 求解薄膜生长速率和成膜先驱物的扩散长度, 并找出影响生长速率与扩散长度的微观参数, 发现生长速率不仅与流向衬底的  $\text{SiH}_3$  的通量密度有关, 而且与  $\text{H}$  的通量密度有关;  $\text{SiH}_3$  的扩散长度与衬底温度和薄膜表面的硅氢键的形态有关, 当薄面表面被  $\text{Si}-\text{H}$  覆盖时,  $\text{SiH}_3$  扩散长度较大, 当薄面表面被  $\text{Si}-3\text{H}$  覆盖时, 扩散长度较小, 当薄面表面被悬键覆盖时, 扩散长度趋于零.

**关键词:** 等离子体化学气相沉积, 薄膜生长机理, 扩散长度

**PACC:** 6855, 8110

## 1. 引 言

非晶/微晶硅叠层电池比非晶硅电池具有更高的效率和稳定性, 为了实现该电池的低成本产业化生产, 关键技术之一就是实现微晶硅薄膜的高速生长. 但是高速生长时, 微晶硅薄膜的微观结构和光电性能对沉积条件极为敏感, 国内南开大学、中科院半导体所和郑州大学等单位已经对高速沉积材料的可控性进行了较为详细的研究, 但有关硅膜生长、缺陷产生机理的研究相对较少, 建立简化的沉积模型, 采用数值模拟求解, 对分析薄膜生长机理有着很大的帮助. 模拟薄膜高速生长的方法主要有连续方程理论和随机数值模拟. 前者主要有速率方程和连续性台阶演变动力学理论, 后者主要有动力学蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法. 由于 Monte Carlo 方法计算量相对较小, 可模拟的时间尺度和空间尺度较大, 因而被广泛采用. 目前 Monte Carlo 方法主要用来模拟金属或半导体薄膜外延生长<sup>[1-4]</sup>, 也逐渐用来模拟化学气相沉积 (CVD) 或溅射过程中非晶硅薄膜生长<sup>[5-8]</sup>. 在模拟 CVD 制备非晶硅薄膜时, 该方法考虑了等离子体气相反应过程中  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$  等多种基元及气相反应, 但

忽略了多种基元在薄膜表面的反应, 把参与成膜的基元的数量用黏附系数代替进行简化. 参与成膜反应的是原子基团  $\text{SiH}_3$ , 该原子基团在薄膜表面的反应过程很复杂, 量子化学在处理该过程中显示出了突出的优点, 可以根据不同反应过程的反应活化阈值区分不同的反应过程.

等离子体化学气相沉积过程可以简单描述如下: 等离子体中的电子碰撞  $\text{SiH}_4$  分子, 把  $\text{SiH}_4$  中的电子激发到各种激发态, 这些激发态经过弛豫时间后分别解离为  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$  等自由基, 这些分子和自由基在浓度梯度的作用下向周围扩散形成粒子流, 到达衬底的  $\text{SiH}_3$  等自由基会在薄膜表面发生各种反应并与表面硅原子形成化学键而成膜. 等离子体中存在  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{SiH}_2$ ,  $\text{Si}_2\text{H}_5$  等多种成膜先驱物, 目前国内普遍认为  $\text{SiH}_3$  是主要的成膜先驱物<sup>[9-11]</sup>. 本文通过建立反应平衡方程式并进行数值求解, 研究了主要成膜先驱物  $\text{SiH}_3$  和对晶化影响很大的  $\text{H}$  在薄膜表面上的反应机理和硅薄膜的生长机理.

## 2. 表面扩散模型

在薄膜生长过程中, 表面可能存在以下几种形

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

† E-mail: wensstnn@163.com

态:硅原子(Si)有一个未成对电子(悬键),Si结合两个氢原子(H)Si—2H,Si结合一个氢原子(H)Si—H,Si上物理吸附着原子基团SiH<sub>3</sub>.到达薄膜表面的SiH<sub>3</sub>可能发生如下反应:直接与悬键结合;脱去表面H,生成硅烷分子,并在表面留下一个悬键;通过氢键物理吸附在Si上,并在表面进行扩散,在扩散的过程中可能脱去H,也可能与表面的悬键结合.在稳定生长的条件下,表面Si的总的化学键数目不变,活性位置百分比的和为1<sup>[9]</sup>,覆盖在Si表面的Si—H,Si—2H,SiH<sub>3</sub>和悬键不变.下面针对上述平衡建立方程.

### 2.1. 表面原子的价态平衡

假设薄膜生长表面有 $N$ 个Si,这 $N$ 个表面Si一共有 $4N$ 个化学键.这 $4N$ 个化学键包括悬键( $N_0$ 个)、硅氢键( $N_h$ 个)和硅硅键( $N_{Si}$ 个).Si—Si键可能存在的方式有两种:与体Si成键和与表面Si成键.每个Si至少有一个键与体Si成键,否则将被认为与薄膜脱离.这样表面Si只剩下 $3N$ 个键可能以其他方式成键.每个表面Si—Si键( $N_5$ )因为被两个Si共同拥有,因此应当当作两个键计算.假定由于某一Si上存在悬键,除悬键和体Si—Si键以外,剩余两个键可能是Si—H键或者表面Si—Si键,由于悬键很容易与SiH<sub>3</sub>发生反应,其他键可认为不参与反应.因此每个悬键应当当作三个键进行计算.因此有如下价键平衡方程:

$$3N = 3N_0 + N_h + 2N_5. \quad (1)$$

在沉积过程中,表面会存在 $N_4$ 个物理吸附的SiH<sub>3</sub>自由基,假定被覆盖的Si的键不参加反应,该Si提供的化学键不计入总的化学键内,因此将会失去 $4N_4$ 个化学键.但是被吸附的SiH<sub>3</sub>与Si的相互作用可以提供3个Si—H键参与反应,则价键平衡方程为

$$3N = 3N_0 + N_h + 2N_5 + 3N_4. \quad (2)$$

(2)式两边同除以 $4N$ ,得

$$0.75\theta_0 + \theta_h + 2\theta_5 + 0.75\theta_4 = 0.75, \quad (3)$$

其中 $\theta_0 = N_0/N$ , $\theta_4 = N_4/N$ ,分别代表带有悬键的Si和物理吸附SiH<sub>3</sub>的Si占表面Si的百分比(每个表面Si的一个悬键或者一个物理吸附的SiH<sub>3</sub>被称为一个活性位置,又叫活性位置百分比). $\theta_h = N_h/4N$ , $\theta_5 = N_5/4N$ ,分别代表Si—H键和表面Si—Si键占总键数的百分比(价键百分比).这样价键平衡方程总共包含了四种不同的化学键,入射的自由基与这些化学键进行反应,而早期模型<sup>[12,13]</sup>只考虑了它们

与“活性位置”进行反应.

### 2.2. 表面原子的活性位置平衡

活性位置平衡方程是为了描述与特定位置有关的反应而建立的,比如表面H的复合,必须是两个相邻的氢才能发生.表面Si上可能覆盖的悬键、Si—H键、Si—2H键、Si—3H键和物理吸附的SiH<sub>3</sub>的活性位置百分比分别为 $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$ ,它们之和为1,即

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 = 1. \quad (4)$$

在上述式子中一共有七个变量: $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5$ 和 $\theta_h$ .其中,总氢的价键百分比 $\theta_h$ 与Si—H,Si—2H,Si—3H的活性位置百分比有如下关系:

$$0.25\theta_1 + 0.5\theta_2 + 0.75\theta_3 = \theta_h. \quad (5)$$

上式说明如果Si原子都被Si—H覆盖,那么总氢的价键百分比正好等于Si—H活性位置百分比的四分之一.这些变量除了受到上述方程约束以外,还要受到反应平衡方程的约束.

### 2.3. 表面反应过程

表面反应过程包含入射的SiH<sub>3</sub>、物理吸附并扩散的SiH<sub>3</sub>和入射的H在薄膜表面发生的各种反应:入射SiH<sub>3</sub>与悬键结合、插入弱Si—Si键或者直接脱H;SiH<sub>3</sub>在覆盖着H的表面上进行物理吸附,这种≡Si—H—Si≡结构在300℃以下能够稳定存在,同时能够使SiH<sub>3</sub>在表面进行扩散;扩散的SiH<sub>3</sub>与悬键、硅氢键进行反应;入射的H脱去物理吸附的SiH<sub>3</sub>或者插入弱Si—Si键.

这些反应可以分为两类:通过Eley-Rideal机理进行反应和通过Langmuir-Hinshelwood机理进行反应.Eley-Rideal机理是入射粒子直接与表面活性位置/键进行反应,该反应的反应产物可以由以下三个量的乘积得到:反应概率 $S$ ,入射粒子通量( $\varphi_{Si}/\varphi_H$ )和活化位置百分比( $\theta_x$ ).Langmuir-Hinshelwood机理是表面H和SiH<sub>3</sub>等基团之间的反应,该反应的反应产物可以由以下两个量的乘积得到:反应速率常数和参与反应的两种基团的活性位置百分比的乘积 $\theta_x \cdot \theta_y$ ,其中 $V = A \exp(-E/k_B T)$ , $k_B$ 为玻尔兹曼常数, $h$ 为普朗克常数, $E$ 为反应活化势垒, $T$ 为衬底温度(K).表1给出了SiH<sub>3</sub>和H所参与的反应过程及反应速率;表2给出了反应过程所用到的参数.需要指出的是,表中L,M,N过程中的参数 $f$ 为修正系数<sup>[14-20]</sup>.

表 1 SiH<sub>3</sub> 和 H 参与的薄膜表面的反应过程及其反应速率<sup>[14]</sup>

反应过程	反应方程	描述	反应速率
A	$\equiv\text{Si}- + \text{SiH}_{3(g)} \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{SiH}_3$	入射 SiH <sub>3</sub> 化学吸附到悬键上	$S_0 \varphi_{\text{Si}} \theta_0$
B	$\equiv(\text{SiH}_x) + \text{SiH}_{3(g)} \rightarrow \equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3$	入射 SiH <sub>3</sub> 物理吸附到薄膜表面	$S_1 \varphi_{\text{Si}} \theta_x$
C	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 + \text{SiH}_{3(g)} \rightarrow \equiv(\text{SiH}_x) + \text{Si}_2\text{H}_6$	入射 SiH <sub>3</sub> 脱去物理吸附的 SiH <sub>3</sub>	$S_2 \varphi_{\text{Si}} \theta_4$
D	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 + \text{H}_{(g)} \rightarrow \equiv(\text{SiH}_x) + \text{SiH}_4$	入射 H 脱去物理吸附的 SiH <sub>3</sub>	$S'_2 \varphi_{\text{H}} \theta_4$
E	$\equiv(\text{SiH}_x) + \text{SiH}_{3(g)} \rightarrow \equiv(\text{SiH}_{x-1}) + \text{SiH}_{4(g)}$	入射 SiH <sub>3</sub> 脱去物理吸附的 SiH <sub>3</sub>	$V_{a1} \cdot \varphi_{\text{Si}} \cdot \theta_x$
F	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 \rightarrow \equiv(\text{SiH}_x) + \text{SiH}_{3(g)}$	物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 自发脱离	$V_{d1} \cdot \theta_4$
G	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 \rightarrow \equiv(\text{SiH}_{x-1}) + \text{SiH}_{4(g)}$	物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 脱氢	$V_{a3} \cdot \theta_4 \cdot \theta_x$
H	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 + \equiv\text{Si}- \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{H}_x + \equiv\text{SiSiH}$	物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 扩散到悬键上	$V_{hx} \cdot \theta_4 \cdot \theta_0$
I	$\equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 + \equiv\text{SiH}_y \rightarrow \equiv\text{SiH}_x + \equiv(\text{SiH}_y)\text{SiH}_3$	物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 在表面的跳跃	$V_{hy} \cdot \theta_4 \cdot \theta_1$
J	$2 \equiv(\text{SiH}_x)\text{SiH}_3 \rightarrow 2 \equiv\text{SiH}_x + \text{Si}_2\text{H}_{6(g)}$	两个物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 反应脱去	$V_{d2} \cdot \theta_4 \cdot \theta_4$
K	$\equiv(\text{SiH}_x) + \equiv(\text{SiH}_y) \rightarrow \equiv(\text{SiH}_{x-1}) - (\text{SiH}_{y-1}) + \text{H}_{2(g)}$	两个表面 H 反应生成 Si—Si 键	$V_{pxy} \cdot \theta_x \cdot \theta_y$
L	$\equiv\text{Si}-\text{Si} \equiv + \text{SiH}_{3(g)} \rightarrow \equiv\text{SiSiH}_3 + \equiv\text{Si}-$	SiH <sub>3</sub> 插入弱 Si—Si 键	$f \cdot V_{i1} \cdot \varphi_{\text{Si}} \cdot \theta_5$
M	$\text{H}_x\text{Si}-\text{Si} \equiv + \text{H}_{(g)} \rightarrow \text{H}_{x+1}\text{Si} + \equiv\text{Si}-$	H 插入弱 Si—Si 键	$f \cdot V'_{i1} \cdot \varphi_{\text{H}} \cdot \theta_5$
N	$\equiv\text{Si}-\text{Si} \equiv + \text{H}_3\text{Si}(\text{SiH}_x) \rightarrow 2 \equiv\text{SiSiH}_x + \equiv\text{Si}-$	物理吸附的 SiH <sub>3</sub> 插入弱 Si—Si 键	$f \cdot V_{i3} \cdot \theta_4 \cdot \theta_5$
O	$\equiv(\text{SiH}_x) + \equiv(\text{SiH}_y) \rightarrow 2 \equiv(\text{SiH}_y) + \text{H}_{2(g)}$	两个表面 H 反应生成悬键	$V_{r1} \cdot \theta_x \cdot \theta_y$

注: 表中  $V_{a1}, V_{a2}$  下角标 a 表示该参数与脱氢 (abstraction) 过程有关, 1, 2 表示两种脱氢过程;  $V_{d1}, V_{d2}$  下角标 d 表示该参数与 SiH<sub>3</sub> 脱去 (desorption) 有关, 1, 2 表示两种脱 SiH<sub>3</sub> 过程;  $V_h, V_{hx}$  下角标 h 表示该参数与 SiH<sub>3</sub> 在表面跳跃 (hopping) 有关, h 表示跳到悬键上,  $x = 1, 2, 3$  分别表示跳到 Si—H, Si—2H, Si—3H 上;  $V_{pxy}$  下角标 p 表示该参数与形成 Si—Si 键 (position) 有关,  $xy$  可取 11, 12, 13 等分别表示 Si—H 与 Si—H, Si—H 与 Si—2H, Si—H 与 Si—3H 等复生成 Si—Si 键;  $V_{i1}, V'_{i1}$  中下角标 i 表示该参数与插入反应 (insertion) 有关,  $V_{i1}, V'_{i1}$  分别表示 SiH<sub>3</sub> 和 H 插入弱 Si—Si 键;  $V_{r1}$  中下角标 r 表示该参数与较远距离的 H 复合 (recombination) 有关。

表 2 反应过程 E—O 中的反应速率常数的参数 A 和 E

反应过程	参数 A	参数 E/eV
E	$A_{a1} = 0.25$	$E_{a1} = 0.4$
F	$A_{d1} = k_B T/h$	$E_{d1} = 0.7$
G	$A_{a3} = 0.1 k_B T/h$	$E_{a3} = 0.4$
H	$A_h = k_B T/h$	$E_h = 0.3$
I <sub>1</sub>	$A_{h1} = k_B T/h$	$E_{h1} = 0.2$
I <sub>2</sub>	$A_{h2} = k_B T/h$	$E_{h2} = 0.3$
I <sub>3</sub>	$A_{h3} = k_B T/h$	$E_{h3} = 0.3$
J	$A_{d2} = k_B T/h$	$E_{d2} = 0.7$
K <sub>11</sub>	$A_{p11} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p11} = 0.6$
K <sub>12</sub>	$A_{p12} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p12} = 0.45$
K <sub>13</sub>	$A_{p13} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p13} = 0.35$
K <sub>22</sub>	$A_{p22} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p22} = 0.3$
K <sub>23</sub>	$A_{p23} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p23} = 0.25$
K <sub>33</sub>	$A_{p33} = 10^{-10} k_B T/h$	$E_{p33} = 0.2$
L	$A_{i1} = 0.25$	$E_{i1} = 0.5$
M	$A'_{i1} = 1$	$E'_{i1} = 0.5$
N	$A_{i3} = k_B T/h$	$E_{i3} = 0.7$
O	$A_{r1} = k_B T/h$	$E_{r1} = 1.9$

首先考虑表 1 中的反应 A—E, 这些反应是入射的 SiH<sub>3</sub> 和 H 直接与活性位置/键进行反应. 分子动力学模拟结果认为当入射 SiH<sub>3</sub> 悬键指向薄膜表面时更容易发生反应<sup>[20]</sup>. SiH<sub>3</sub> 可以直接与悬键进行反应生成 Si—3H 键 (反应 A), 该反应的反应活化势垒为 0, 由于 SiH<sub>3</sub> 上的悬键占 SiH<sub>3</sub> (正四面体) 的总面积约 1/4, 因此该反应的反应概率  $S_0$  为 0.25; SiH<sub>3</sub> 也可能被物理吸附到表面 Si 上 (反应 B), 不考虑 SiH<sub>3</sub> 在 Si 上的不同结合形态, 反应概率  $S_1$  仍为 0.25; SiH<sub>3</sub> 也可能与表面物理吸附的 SiH<sub>3</sub> 发生反应, 脱去 SiH<sub>3</sub> 生成 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (反应 C), 这个反应的概率  $S_2$  为 0.1. 同样入射的 H 也可以在薄膜表面发生反应, 脱去 SiH<sub>3</sub> (反应 D), 这个反应的概率  $S'_2$  为 0.25. SiH<sub>3</sub> 也可能直接脱去薄膜表面上的 H, 生成 SiH<sub>4</sub> (反应 E), 该反应为 Langmuir-Hinshelwood 反应机理, 反应活化势垒为 0.4 eV, 该反应的反应概率为 0.25.

SiH<sub>3</sub> 一旦吸附到 Si 上, 会发生以下几种反应: 从表面自发脱去 (反应 F); 脱去 H (反应 G); 跳跃到悬键上 (反应 H); 从一个硅氢键跳到另一个硅氢键上 (反应 I). 当 SiH<sub>3</sub> 化学吸附到悬键上时, 会产生

两个硅氢键:一个是  $\text{SiH}_3$  物理吸附时覆盖的硅氢键,另一个是化学吸附增加的硅氢键.  $\text{SiH}_3$  在硅氢键上的跳跃在表面扩散模型中非常重要,  $\text{SiH}_3$  在表面的跳跃速率取决于硅氢键的构成,跳跃势垒在  $\text{Si}-\text{H}$  上取  $0.2 \text{ eV}$ , 在  $\text{Si}-2\text{H}$ ,  $\text{Si}-3\text{H}$  上取  $0.3 \text{ eV}$ <sup>[21]</sup>. 两个相邻的  $\text{SiH}_3$  可能会复合生成  $\text{Si}_2\text{H}_6$  (反应 J). 表面的硅氢基团也可能会复合生成  $\text{Si}-\text{Si}$  键 (反应 K).  $\text{Si}-3\text{H}$  相对于  $\text{Si}-\text{H}$  具有较低的复合势垒,因为  $\text{Si}-3\text{H}$  附近  $\text{Si}-\text{Si}$  键数量较少,更有利于这些键的重构. 取  $E_{33} \sim 0.20 \text{ eV}$ ,  $E_{32} \sim 0.25 \text{ eV}$ ,  $E_{22} \sim 0.3 \text{ eV}$ ,  $E_{31} \sim 0.35 \text{ eV}$ ,  $E_{21} \sim 0.45 \text{ eV}$ ,  $E_{11} \sim 0.6 \text{ eV}$ <sup>[22]</sup>. 在薄膜沉积时薄膜内部存在应力使得约有 10%<sup>[20]</sup> 的  $\text{Si}-\text{Si}$  键作用很弱,入射的  $\text{SiH}_3$  和  $\text{H}$  可能会插入这些弱硅硅键 (反应 L, M),  $\text{SiH}_3$  也可能跳跃插入这些弱硅硅键 (反应 N), 对此 Gupta<sup>[14]</sup> 引入了修正系数  $f$ . 距离较远的硅氢键可能复合生成悬键 (反应 O).

## 2.4. 悬键、硅氢键和物理吸附的 $\text{SiH}_3$ 反应平衡方程

### 2.4.1. 悬键平衡

悬键可以由以下几个反应产生:入射  $\text{SiH}_3$  脱去  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-2\text{H}$  和  $\text{Si}-3\text{H}$  中的氢原子 (反应 E); 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  脱去硅氢键中的氢原子 (反应 G);  $\text{SiH}_3$  插入弱硅硅键形成  $\text{Si}-\text{Si}$  键和悬键 (反应 L); 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  插入悬键 (反应 N); 表面  $\text{H}$  的复合 (反应 O). 悬键也可以通过下述反应消除:化学吸附  $\text{SiH}_3$  (反应 A); 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  扩散到悬键而变为化学吸附 (反应 H). 考虑到平衡生长时悬键不变,反应生成与反应消除的悬键之和为 0. 悬键反应平衡方程如下:

$$\begin{aligned} & V_{a1}\varphi_{\text{Si}}\theta_{\text{HT}} + V_{a3}\theta_4\theta_{\text{HT}} + (V_{i1}\varphi_{\text{Si}} \\ & + V_{i3}\theta_4)f\theta_5 + 2V_{r1}\theta_{\text{HT}}\theta_{\text{HT}} - S_0\varphi_{\text{Si}}\theta_0 \\ & - V_{h4}\theta_0 + V'_{i1}\varphi_{\text{H}}f\theta_5 - S'_2\varphi_{\text{H}}\theta_4 = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

式中  $\theta_{\text{HT}}$  为  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-2\text{H}$  和  $\text{Si}-3\text{H}$  的总和,有

$$\theta_{\text{HT}} = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3. \quad (7)$$

### 2.4.2. 物理吸附的 $\text{SiH}_3$ 平衡

物理吸附的  $\text{SiH}_3$  由入射的  $\text{SiH}_3$  物理吸附而产生 (反应 B). 它可以通过以下几个途径脱去:与入射的  $\text{SiH}_3$  脱去 (反应 C); 与入射  $\text{H}$  脱去 (反应 D); 与表面  $\text{H}$  反应脱去 (反应 G); 热激发自动脱去 (反应 F); 两个物理吸附的  $\text{SiH}_3$  复合脱去 (反应 J); 插入弱硅硅键消失 (反应 L); 化学吸附到悬键上 (反

应 H). 考虑到平衡生长时,物理吸附的  $\text{SiH}_3$  不变,反应生成与反应消除的物理吸附的  $\text{SiH}_3$  之和为 0. 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  反应平衡方程如下:

$$\begin{aligned} & S_1\varphi_{\text{Si}}\theta_{\text{HT}} - S_2\varphi_{\text{Si}}\theta_4 - V_{a3}\theta_4\theta_{\text{HT}} \\ & - V_{d1}\theta_4 - 2V_{d2}\theta_4\theta_4 - V_{i3}\theta_4f\theta_5 \\ & - V_{h4}\theta_0 + V'_{i1}\varphi_{\text{H}}f\theta_5 = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

在以下 2.4.3 和 2.4.4 两节中用到的薄膜表面的  $\text{H}$  参与的表面反应过程有自发脱氢、表面氢复合脱氢、入射的自由基脱氢 (包括  $\text{SiH}_3$  和  $\text{H}$ ), 入射的  $\text{H}$  脱氢所需要的活化势垒较低<sup>[12,13,23-28]</sup>,  $\text{SiH}_3$  脱去表面  $\text{H}$  的活化势垒较高,大约为  $0.1 \text{ eV}$ <sup>[29-31]</sup>. 这些反应会生成悬键,悬键可以与入射的和表面扩散的自由基进行反应,也可能直接转化为体缺陷. 在硅膜中,缺陷与硅氢键的构成联系密切<sup>[32]</sup>,电子/空穴迁移率也与  $\text{H}$  含量和硅氢键构成关系密切.

### 2.4.3. 表面 $\text{Si}-\text{H}$ 平衡

$\text{Si}-\text{H}$  可以通过以下两个途径产生:两个  $\text{Si}-2\text{H}$  可以复合生成两个  $\text{Si}-\text{H}$  ( $K_{22}$ ),  $\text{Si}-2\text{H}$  与  $\text{Si}-3\text{H}$  复合 ( $K_{23}$ ).  $\text{Si}-\text{H}$  可以通过以下两个途径消失:  $\text{Si}-\text{H}$  与  $\text{Si}-3\text{H}$  复合 ( $K_{13}$ ), 两个  $\text{Si}-\text{H}$  复合 ( $K_{11}$ ). 同时物理吸附的  $\text{SiH}_3$  的脱去或反应也可以产生或者消除  $\text{Si}-\text{H}$ :从  $\text{Si}-\text{H}$  自发脱去  $\text{SiH}_3$  (反应 F); 与入射  $\text{SiH}_3$  反应 (反应 C); 与入射  $\text{H}$  反应 (反应 D); 与表面  $\text{H}$  复合 (反应 G); 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  变为化学吸附 (反应 H). 考虑到平衡生长时  $\text{Si}-\text{H}$  不变,反应生成与反应消除的  $\text{Si}-\text{H}$  之和为 0.  $\text{Si}-\text{H}$  反应平衡方程如下:

$$\begin{aligned} & S_2\varphi_{\text{Si}}\theta_4 \frac{\theta_1}{\theta_{\text{HT}}} - S_1\varphi_{\text{Si}}\theta_1 - V_{a1}\varphi_{\text{Si}}\theta_1 - V_{a3}\theta_4\theta_1 \\ & + V_{d1}\theta_4 \frac{\theta_1}{\theta_{\text{HT}}} + V_{p23}\theta_2\theta_3 + 2V_{p22}\theta_2\theta_2 \\ & - V_{p13}\theta_1\theta_3 - V_{p13}\theta_1\theta_3 - 2V_{p11}\theta_1\theta_1 - V_{r1}\theta_1\theta_{\text{HT}} \\ & + V_{h4}\theta_0 \frac{\theta_1}{\theta_{\text{HT}}} + V'_{i1}\varphi_{\text{H}}f\theta_5 = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

### 2.4.4. 表面 $\text{Si}-2\text{H}$ 平衡

$\text{Si}-2\text{H}$  可以通过以下两个途径产生:两个  $\text{Si}-3\text{H}$  复合,  $\text{Si}-3\text{H}$  与  $\text{Si}-\text{H}$  复合.  $\text{Si}-2\text{H}$  可以通过以下两个途径消失:两个  $\text{Si}-2\text{H}$  复合,  $\text{Si}-\text{H}$  和  $\text{Si}-2\text{H}$  复合. 同时物理吸附的  $\text{SiH}_3$  的脱去或反应可能产生或者消除  $\text{Si}-2\text{H}$ :从  $\text{Si}-2\text{H}$  自发脱去  $\text{SiH}_3$  (反应 F), 与入射  $\text{SiH}_3$  反应 (反应 C), 与入射  $\text{H}$  反应 (反应 D), 与表面  $\text{H}$  复合 (反应 G), 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  变为化学吸附 (反应 H). 考虑到平衡生长时  $\text{Si}-2\text{H}$  不变,反应生成与反应消除的  $\text{Si}-2\text{H}$

之和为 0. Si—2H 反应平衡方程如下:

$$\begin{aligned} S_2 \varphi_{\text{Si}} \theta_4 \frac{\theta_2}{\theta_{\text{HT}}} - S_1 \varphi_{\text{Si}} \theta_2 - V_{\text{a1}} \varphi_{\text{Si}} \theta_2 - V_{\text{a1}} \varphi_{\text{Si}} \theta_2 \\ + V_{\text{d1}} \theta_4 \frac{\theta_2}{\theta_{\text{HT}}} + 2V_{\text{p33}} \theta_3 \theta_3 - 2V_{\text{p22}} \theta_2 \theta_2 \\ + V_{\text{p13}} \theta_1 \theta_3 - V_{\text{p12}} \theta_1 \theta_2 - V_{\text{r1}} \theta_2 \theta_{\text{HT}} \\ + V_{\text{h}} \theta_0 \theta_4 \frac{\theta_2}{\theta_{\text{HT}}} + V'_{\text{il}} \varphi_{\text{H}} f \theta_2 \theta_5 = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

### 3. 数值模拟结果与讨论

#### 3.1. 生长速率、总反应概率、黏附系数和扩散长度的定义

首先,定义宏观的生长速率,只要 SiH<sub>3</sub> 和表面 Si 发生反应生成 Si—Si 键,那么硅膜就生长一个 Si—Si 键的厚度. 这些反应包括入射 SiH<sub>3</sub> 的化学吸附、插入反应、物理吸附的 SiH<sub>3</sub> 扩散过程中的化学吸附和插入反应. 因此生长速率定义为

$$R_{\text{G}} = a (s_0 \varphi_{\text{Si}} \theta_0 + V_0 \varphi_{\text{Si}} f \theta_5 + V_{\text{h}} \theta_0 \theta_4 + V_{\text{is}} \theta_4 f \theta_5), \quad (11)$$

其中  $a$  为硅的晶格常数.

其次,定义模型中几个重要的微观参量:总反应概率( $s$ )、黏附系数( $\beta$ )和扩散长度( $L_{\text{d}}$ ) (本文仍采用文献[14]的定义),有

$$\begin{aligned} s = s_0 \theta_0 + V_{\text{il}} f \theta_5 + s_1 \theta_{\text{HT}} \\ \times \frac{V_{\text{a3}} \theta_{\text{HT}} + V_{\text{h}} \theta_0 + V_{\text{d2}} \theta_4 + V_{\text{is}} f \theta_5 + s_2 \varphi_{\text{Si}}}{V_{\text{a3}} \theta_{\text{HT}} + V_{\text{d1}} + V_{\text{h}} \theta_0 + V_{\text{d2}} \theta_4 + V_{\text{is}} f \theta_5 + s_2 \varphi_{\text{Si}}}, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} \beta = s_0 \theta_0 + V_{\text{il}} f \theta_5 + s_1 \theta_{\text{HT}} \\ \times \frac{V_{\text{h}} \theta_0 + V_{\text{is}} f \theta_5}{V_{\text{a3}} \theta_{\text{HT}} + V_{\text{d1}} + V_{\text{h}} \theta_0 + V_{\text{d2}} \theta_4 + V_{\text{is}} f \theta_5 + s_2 \varphi_{\text{Si}}}, \end{aligned} \quad (13)$$

$$L_{\text{D}} = d \sqrt{\frac{(V_{\text{h1}} \theta_1 + V_{\text{h2}} \theta_2 + V_{\text{h3}} \theta_3) \theta_1}{V_{\text{a3}} \theta_{\text{HT}} + V_{\text{d}} + V_{\text{h}} \theta_0 + V_{\text{d2}} \theta_4 + V_{\text{is}} f \theta_5 + S_2 \varphi_{\text{Si}}}}. \quad (14)$$

在 2.1—2.4 节中一共有七个关于  $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4, \theta_5, \theta_{\text{h}}$  的非线性方程组,我们用 Matlab 编程进行数值模拟,其模拟结果将在 3.2,3.3 节中给出.

#### 3.2. 生长速率随温度和 SiH<sub>3</sub> 通量比的变化关系及其微观解释

以前研究认为 SiH<sub>3</sub> 的通量密度比 SiH<sub>2</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,

SiH<sub>3</sub><sup>+</sup>, Si<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 大 10—10<sup>3</sup> 倍,由此可以确定薄膜的主要成膜先驱物是 SiH<sub>3</sub><sup>[33,34]</sup>. 但以前的大多数文献一般只考虑等离子体中 SiH<sub>3</sub> 的体积浓度,这虽然能够解释一些实验现象,但不全面. 因此,我们提出影响薄膜生长速率的量取决于到达薄膜表面的粒子流的通量密度<sup>[10,11,35—37]</sup>. 下面定义 SiH<sub>3</sub> 的通量比为 SiH<sub>3</sub>/(SiH<sub>3</sub> + H),并根据 (11) 式计算薄膜的生长速率.

图 1 给出了在给定 SiH<sub>3</sub> 通量比的条件下,三个不同的 SiH<sub>3</sub> 通量密度的薄膜生长速率与温度的关系. 从图 1 中可以看出,在相同温度下到达薄膜表面的 SiH<sub>3</sub> 的通量密度越大,生长速率越大. 这与实验上的增加 SiH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> 流量能够增加速率是一致的. 在流量相同的条件下,生长速率在低温时没有明显改变,但在 500 °C 左右有明显增加,这同样与实验现象一致<sup>[10,11]</sup>.

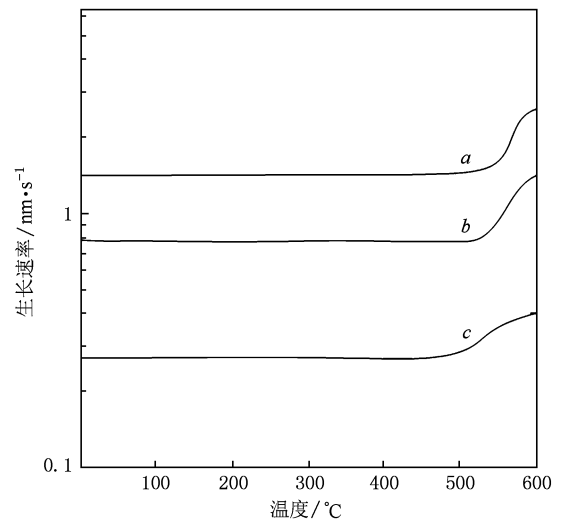


图 1 生长速率随温度的变化 SiH<sub>3</sub> 通量比为 4%, 曲线 a, b, c 分别代表 SiH<sub>3</sub> 的通量密度为  $3.3 \times 10^{18}$ ,  $1.7 \times 10^{18}$ ,  $6 \times 10^{17}$  m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

图 2 给出了三个不同的 SiH<sub>3</sub> 通量密度下,生长速率与 SiH<sub>3</sub> 通量比的关系. 由图 2 不难看出,尽管 SiH<sub>3</sub> 通量密度一定,但薄膜的生长速率随 SiH<sub>3</sub> 通量比的降低明显降低,这与实验上生长速率随硅烷浓度降低而降低的现象一致. 为了从微观上解释生长速率随温度和 SiH<sub>3</sub> 通量比的变化而变化,我们对 SiH<sub>3</sub> 的总反应概率和黏附系数进行数值模拟.

在本模型中考虑四种成膜方式,图 3 给出了它们对生长速率的贡献百分比及随温度的变化关系. 从图 3 可以看出在低温 550 °C 以下,对成膜贡献最

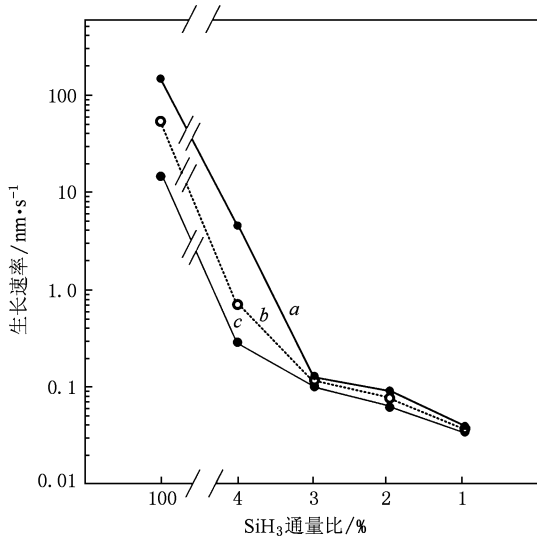


图2 生长速率随  $\text{SiH}_3$  通量比的变化 曲线  $a, b, c$  分别代表  $\text{SiH}_3$  的通量密度为  $3.3 \times 10^{18}, 1.7 \times 10^{18}, 6 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

大的是物理吸附的  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面扩散与悬键成键。其他几种成膜方式贡献很小,但在  $550^\circ\text{C}$  以上,入射  $\text{SiH}_3$  与悬键成键变为主导,这是因为在  $550^\circ\text{C}$  以上薄膜表面覆盖的 H 由于热激发几乎全部脱落,因而表面存在大量悬键。图 4 给出了悬键表面覆盖百分比随温度的变化。结合图 3 和图 4 可以看出当悬键大量存在时,大部分入射的  $\text{SiH}_3$  直接与悬键反应而成膜,生长速率有明显提高。

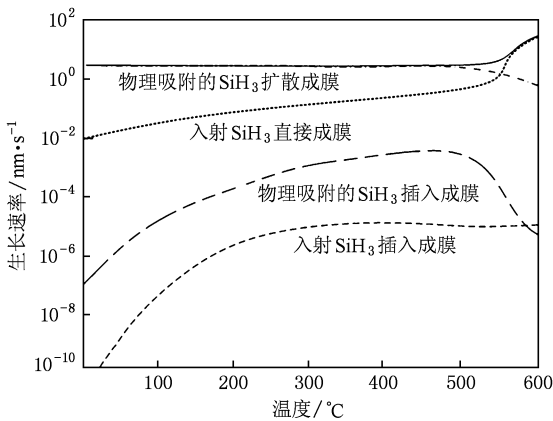


图3 四种反应对生长速率贡献的百分比  $\text{SiH}_3$  通量比为 4%,  $\text{SiH}_3$  通量密度为  $3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

在实验过程中,生长速率随硅烷浓度的降低而降低,随温度变化不明显,但在  $550^\circ\text{C}$  左右速度明显增加。一般认为生长速率随硅烷浓度的下降而下降是由于 H 的刻蚀作用,而对随温度增加而增加的现象,

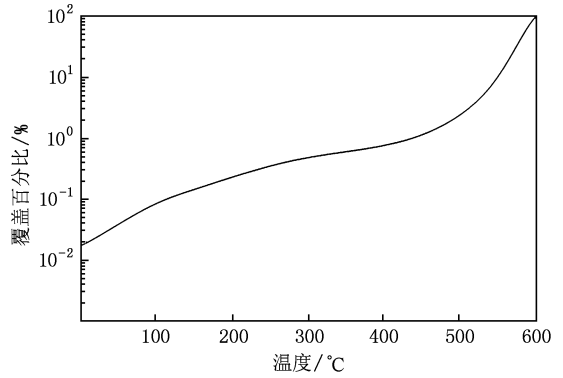


图4 悬键表面覆盖百分比随温度的变化  $\text{SiH}_3$  通量比为 4%,  $\text{SiH}_4$  的通量密度为  $3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

象,通过观察图 3 和图 4 不难看出原因是由于薄膜表面覆盖有大量悬键而有利于入射的  $\text{SiH}_3$  直接吸附成膜。事实上,沉积速率与总反应概率  $s$  和黏附系数  $\beta$  这两个微观量有密切关系。

图 5 给出了总反应概率  $s$  和黏附系数  $\beta$  随温度的变化。 $\text{SiH}_3$  与薄膜表面总反应概率随温度保持不变,但  $\text{SiH}_3$  黏附到表面的概率在  $500^\circ\text{C}$  之后大大增加了。对比图 4 与图 5 可知生长速率随温度增加的主要原因是  $\text{SiH}_3$  黏附到薄膜表面的概率增加了。总反应概率  $s$  是指到达薄膜表面的  $\text{SiH}_3$  发生反应的百分比,一般情况下只有小于 50% 的  $\text{SiH}_3$  与薄膜发生反应<sup>[11,16,24]</sup>,其他  $\text{SiH}_3$  与薄膜碰撞返回等离子体中并不发生化学反应。发生的反应可以有两种(2.3 节有详细说明):反应 1 是与薄膜表面发生反应,但不生成 Si—Si 键。反应 2 是与薄膜表面反应,生成 Si—Si 键。黏附系数  $\beta$  是指到达薄膜表面的  $\text{SiH}_3$  发生反应并生成 Si—Si 键的百分比。在  $500^\circ\text{C}$  以下,薄膜表面被 H 覆盖,到达薄膜表面的  $\text{SiH}_3$  可能发生反应 1 和反应 2,总反应概率除了包含生成 Si—Si 键的反应 2,还包含没有生成 Si—Si 键的反应 1,因此  $\beta$  小于  $s$ 。而在  $600^\circ\text{C}$  以上,由于热激发薄膜表面 H 几乎不存在,到达薄膜表面的  $\text{SiH}_3$  主要发生反应 2,因此  $\beta$  等于  $s$ 。我们同时考察了总反应概率和黏附系数与  $\text{SiH}_3$  通量比的关系,如图 6 所示,在纯硅烷的条件下, $\beta$  和  $s$  都比较大,随着  $\text{SiH}_3$  通量比的减小,(即 H 通量比的增加), $\beta$  和  $s$  减小。因此,我们认为氢刻蚀作用的本质是由于 H 与物理吸附的  $\text{SiH}_3$  反应从而导致的黏附系数和总反应概率降低。综上所述,我们认为决定生长速率的微观因素除了  $\text{SiH}_3$  的通量密度外就是  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面的

黏附系数和总反应概率. 而实验参数如硅烷浓度、激发频率、功率密度、气压和气体流量主要影响到达衬底的  $\text{SiH}_3$  和  $\text{H}$  的通量密度, 而衬底温度和  $\text{SiH}_3$ ,  $\text{H}$  的通量密度则是影响  $\text{SiH}_3$  与薄膜的黏附系数和总反应概率.

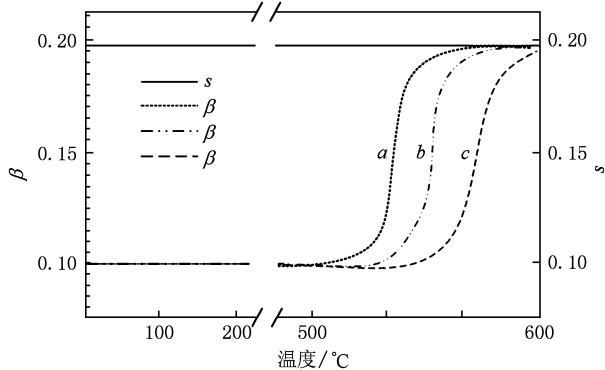


图5 总反应概率  $s$  和黏附系数  $\beta$  与温度的关系. 曲线  $a, b, c$  分别代表  $\text{SiH}_3$  的通量密度为  $6.0 \times 10^{17}, 1.7 \times 10^{18}, 3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

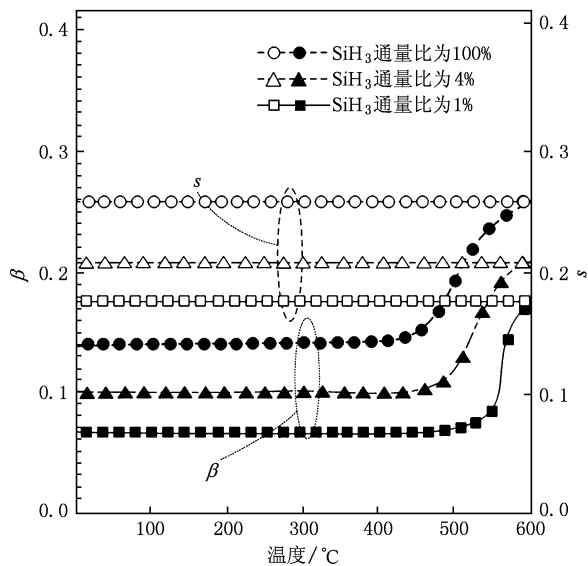


图6 不同  $\text{SiH}_3$  通量比下总反应概率和黏附系数与温度的关系  
 $\text{SiH}_3$  通量密度为  $3.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

### 3.3. 温度、 $\text{SiH}_3$ 通量密度和薄膜表面硅氢键形态对扩散长度的影响

与薄膜晶化关系密切的物理吸附  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面的扩散长度由(14)式给出. 一般认为扩散长度与衬底温度有关, 随着温度的上升, 扩散长度增加. 但温度并不是影响扩散长度的惟一因素, 到达薄膜表面的  $\text{SiH}_3$  的通量密度等也会对其产生影响. 图7

给出了表面扩散长度随温度和  $\text{SiH}_3$  通量密度的变化关系. 从图7可以看出, 扩散长度在高通量、低温或者高温下, 存在最小值, 在中温  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 低通量约  $10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  下存在最大值  $90 \text{ \AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ). 由图7可知, 在相同通量密度下, 扩散长度随着温度先增加后减小, 这与 Kondo 等<sup>[9]</sup> 得到的实验结果相似. 参照图7(b)可知, 不同通量密度下最大扩散长度对应的温度值并不相同, 这就说明了除了温度外  $\text{SiH}_3$  通量密度同样对扩散长度有影响. 在实验中同样发现了类似现象, 衬底温度相同, 低速沉积的薄膜比高速沉积的薄膜结晶好. 由图7可知, 其原因是  $\text{SiH}_3$  的扩散长度随着到达衬底的  $\text{SiH}_3$  的通量密度的增加而降低,  $\text{SiH}_3$  扩散长度降低, 使得落在表面的  $\text{SiH}_3$  不能扩散到具有最低能态的晶格格点上, 从而不能保证硅膜的有序生长. 由图7(b)可以看出, 在高速沉积下, 适当提高衬底温度有利于提高扩散长度, 从而有利于硅膜的有序生长. 为了进一步了解影响扩散长度的微观因素, 我们对薄膜表面硅氢键的形态进行了分析.

首先我们考察不同类型的硅氢键在表面的覆盖情况与温度和通量密度的关系. 在薄膜表面存在着  $\text{Si-H}$  键、 $\text{Si-2H}$  键和  $\text{Si-3H}$  键, 不同温度、不同  $\text{SiH}_3$  通量密度条件下, 这些不同类型的键所占的百分比也不相同. 通过数值模拟求解出  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ , 即为  $\text{Si-H}$  键、 $\text{Si-2H}$  键、 $\text{Si-3H}$  键的百分比, 分别参照图8, 9和10. 如图8所示,  $\text{Si-H}$  在高通量  $3.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 低温  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下, 存在最小值, 在中温  $250\text{--}400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、低通量约  $10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  下存在最大值. 如图9所示,  $\text{Si-2H}$  在高通量  $3.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 低温  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以下存在最小值, 在低温  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、低通量  $10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  下存在最大值. 如图10所示,  $\text{Si-3H}$  在高通量  $3.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 、低温  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下存在最大值, 在中高温  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以上、低通量  $1.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  下存在最小值. 综合图4, 8, 9和10可知, 在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  以下薄膜被  $\text{H}$  覆盖, 但在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 薄膜表面则存在大量悬键, 在  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  以上薄膜被悬键覆盖.

对比图7, 8, 9和10中的等高线图不难发现, 扩散长度的变化趋势与  $\text{Si-H}$  的变化趋势最相似, 当薄膜表面被  $\text{Si-H}$  覆盖时, 扩散长度较大. 当  $\text{SiH}_3$  通量密度大于  $2.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 在  $300\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$  之间,  $\text{Si-2H}$  有较大的表面覆盖百分比, 而  $\text{Si-H}$  的表面覆盖百分比比较小, 扩散长度比较小. 当  $\text{SiH}_3$  通

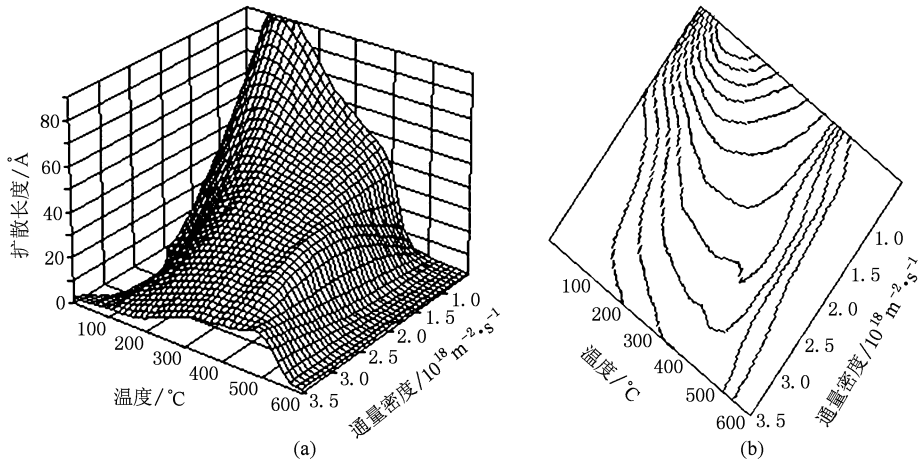


图7  $\text{SiH}_3$  表面扩散长度与  $\text{SiH}_3$  通量密度和温度的关系 (a) 三维立体图, (b) 对应的等高线图

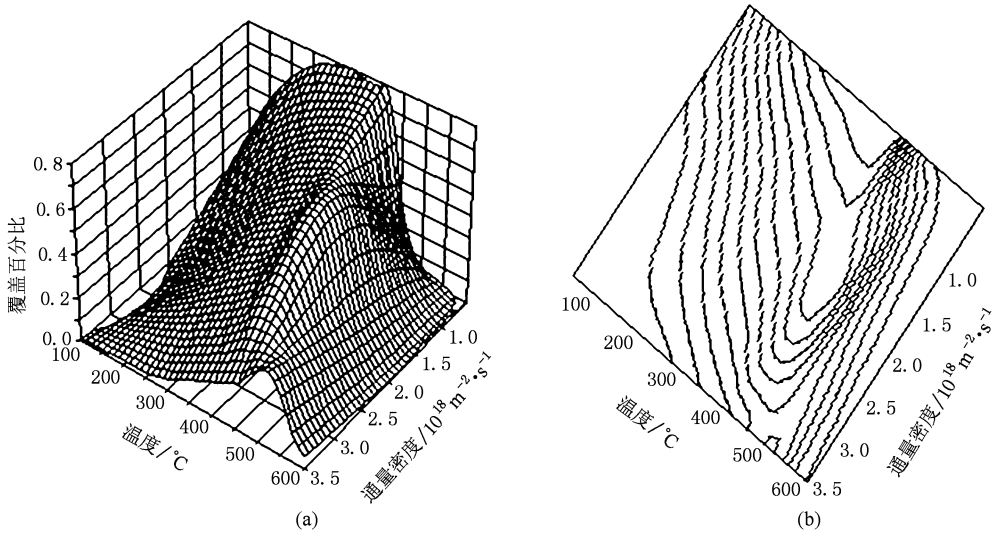


图8 Si—H 表面覆盖百分比与温度和  $\text{SiH}_3$  通量密度的关系 (a) 三维立体图, (b) 对应的等高线图

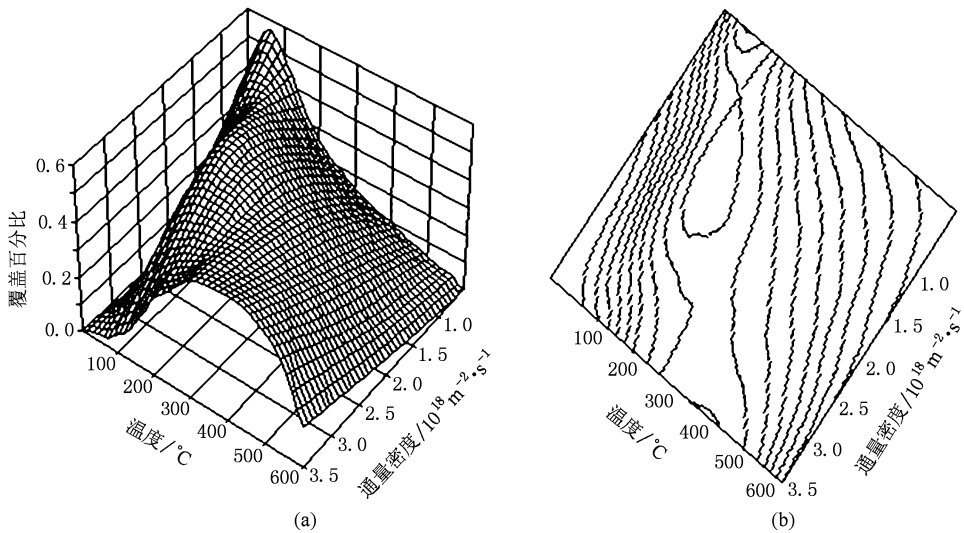


图9 Si—2H 表面覆盖百分比与温度和  $\text{SiH}_3$  通量密度的关系 (a) 三维立体图, (b) 对应的等高线图



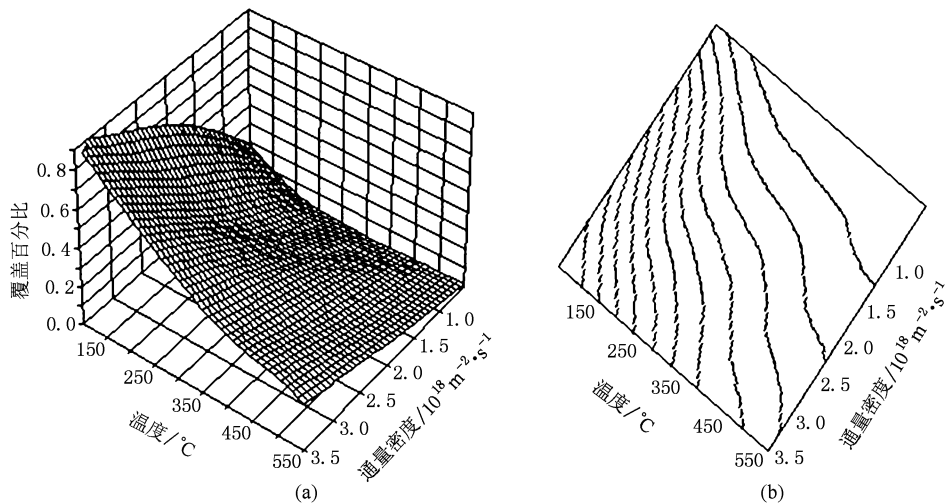


图 10 Si—3H 表面覆盖百分比与温度和  $\text{SiH}_3$  通量密度的关系 (a) 三维立体图, (b) 对应的等高线图

量密度达到  $3.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 薄膜表面主要被 Si—3H 覆盖, 成膜先驱物在表面的扩散长度很低, 这是导致高速沉积下薄膜的晶化率降低的一个重要原因.

#### 4. 结 论

通过建立硅膜生长模型, 对薄膜生长速率以及  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面的扩散长度进行了数值模拟. 低  $\text{SiH}_3$  通量比下,  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面的黏附系数和总反应概率较低, 薄膜生长速率较低; 高  $\text{SiH}_3$  通量比下,

$\text{SiH}_3$  在薄膜表面的黏附系数和总反应概率较高, 薄膜生长速率较高. 当温度低于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 薄膜表面被 H 覆盖, 物理吸附的  $\text{SiH}_3$  在薄膜表面扩散并与悬键发生反应成膜. 低速沉积下, 薄膜表面被 Si—H 覆盖,  $\text{SiH}_3$  具有较大的扩散长度, 薄膜晶化率较高; 高速沉积下, 薄膜表面被 Si—3H 覆盖,  $\text{SiH}_3$  具有较小的扩散长度, 薄膜晶化率较低. 由此可见, 硅氢键的形态会影响  $\text{SiH}_3$  的表面扩散长度从而影响晶化率. 当温度大于  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 薄膜表面被悬键覆盖, 入射的  $\text{SiH}_3$  与悬键反应成膜,  $\text{SiH}_3$  的扩散长度趋于零, 薄膜不晶化.

- [1] Zhang Q Y, Ma T C, Pan Z Y, Tang J Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 297 (in Chinese) [张庆瑜、马腾才、潘正瑛、汤家镛 2000 物理学报 **49** 297]
- [2] Yang N, Chen G H, Zhang Y, Gong W B, Zhu H S 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2225 (in Chinese) [杨宁、陈光华、张阳、公维宾、朱鹤孙 2000 物理学报 **49** 2225]
- [3] Ma T B, Hu Y Z, Wang H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 480 (in Chinese) [马天宝、胡元中、王慧 2007 物理学报 **56** 480]
- [4] Liu Z L, Wei H L, Wang H W, Wang J Z 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1302 (in Chinese) [刘祖黎、魏合林、王汉文、王均震 1999 物理学报 **48** 1302]
- [5] Pflüger A, Schroder B, Bartaa H J 2003 *Thin Solid Films* **430** 73
- [6] Zhang P F, Zheng X P, He D Y 2003 *Sci. Chin. Ser. G* **33** 340 (in Chinese) [张佩峰、郑小平、贺德衍 2003 中国科学, G 辑 **33** 340]
- [7] Bogaerts A, Bleeker K, Kolev I, Madani M 2005 *Surf. Coat. Tech.* **200** 62
- [8] Hua G S, Lou Y M, Christofides P D 2008 *Chem. Eng. Sci.* **63** 1800
- [9] Nishimoto T, Takai M, Kondo M, Matsuda A 2000 *Proc. 28<sup>th</sup> IEEE PVSC* (Anchorage: IEEE Press) p876
- [10] Wen S T, Lu J X, Li Y X, Wang H Y, Zhang H W, Wen L W 2008 *Mod. Phys. Lett. B* **22** 1727
- [11] Wen S T, Zhang L W, Lu J X, Li Y X, Du Z Y 2008 *Korean J. Chem. Eng.* **25** 1539
- [12] Crandall J R, Luft W 1995 *Prog. Photovoltaics* **3** 315
- [13] Street R A 1991 *Hydrogenated Amorphous Silicon* (New York: Cambridge University Press) p229
- [14] Gupta A 2001 (Ph. D. Dissertation) (Raleigh: North Carolina State University)
- [15] Bray K R, Parsons G N 2001 *Phys. Rev. B* **65** 35311
- [16] Gupta A, Parsons G N 2000 *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** 1764
- [17] Robertson J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 2608
- [18] Kessels W M M, Smets A H, Marra D C, Aydil E S, Schram D C, Sanden M C M 2001 *Thin Solid Films* **383** 154

- [19] Doren D J 1996 *Advances in Chemical Physics* (New York: John Wiley & Sons Inc) p124
- [20] Ramalingam S, Maroudas D, Aydil E S 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2872
- [21] Dewarrat R, Robertson J 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299** 48
- [22] Keudell A, Abelson J R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5791
- [23] Dinger A, Lutterloh C, Kuppers J 1999 *Chem. Phys. Lett.* **311** 202
- [24] Buntin S A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 2066
- [25] Widdra W, Yi S I, Maboudian R, Briggs G A D, Weinberg W H 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2074
- [26] Koleske D D, Gates S M, Jackson B 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 3301
- [27] Koleske D D, Gates S M, Schultz J A 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5619
- [28] Sinniah K, Sherman M G, Lewis L B, Weinberg W H, Yates J T, Janda K C 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 5700
- [29] Ramalingam S, Maroudas D, Aydil E S, Walch S P 1998 *Surf. Sci.* **418** L8
- [30] Perrin I, Shiratani M, Kae-Nune P, Videtot H, Jolly J, Guillon J 1998 *J. Vac. Sci. Tech. A* **16** 278
- [31] Keudell A, Abelson J R 1999 *Phys. Rev. B* **59** 5791
- [32] Kitahar K, Murakami S, Hara A, Joshi C 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 19
- [33] Itabashi N, Nishiwaki N, Magane M, Goto T, Matsuda A, Yamada C, Hirota E 1990 *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** 585
- [34] Tachibana K, Mukai T, Harima H 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** L1208
- [35] Wen S T, Zhang L W, Lu J X, Feng X L, Guo X J, Shen C H, Xu Y H, Li B S 2008 *Int. J. Mod. Phys. B* **23** 1147
- [36] Gao X Y, Li R, Chen Y S, Lu J X, Liu P, Feng T H, Wang H J, Yang S E 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 98 (in Chinese) [ 郜小勇、李 瑞、陈永生、卢景霄、刘 萍、冯团辉、王红娟、杨仕娥 2006 物理学报 **55** 98 ]
- [37] Zhang X D, Zhao Y, Gao Y T, Chen F, Zhu F, Wei C C, Sun J, Geng X H, Xiong S Z 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6698 (in Chinese) [ 张晓丹、赵 颖、高艳涛、陈 飞、朱 锋、魏长春、孙 建、耿新华、熊绍珍 2006 物理学报 **55** 6698 ]

## A kinetic model for silicon film growth by silane/hydrogen glow discharge \*

Wen Shu-Tang<sup>1)2)†</sup> Zhang Hong-Wei<sup>2)3)</sup> Zhang Li-Wei<sup>1)</sup> Chen Gai-Rong<sup>1)</sup> Lu Jing-Xiao<sup>2)</sup>

1) (School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453003, China)

2) (Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

3) (Department of Physics, Zhengzhou Teachers College, Zhengzhou 450005, China)

(Received 5 June 2009; revised manuscript received 5 March 2010)

### Abstract

During the process of plasma enhanced chemical vapor deposition, the growth rate of microcrystalline silicon films must be improved to reduce manufacture cost. With the increase of growth rate, the photoelectrical properties of such films will be greatly decreased. The main cause is the diffusion length of the precursors on the film surface decreases. In this study, a quantitative kinetic model was developed and the reaction balance equations of SiH<sub>3</sub> and H were constructed, and the deposition rate, diffusion length and their influencing factors were obtained. We find that the deposition rate is determined by the fluxes of both SiH<sub>3</sub> and H. The diffusion length of precursors is determined by the substrate temperature and the configuration of the surface silicon-hydrogen bonds. The diffusion length has a higher value when the growing film surface is covered by mono-hydrides, it has a smaller value when covered by tri-hydride, and it has a value close to zero when covered by dangling bonds.

**Keywords:** plasma enhanced chemical vapor deposition, growth mechanism, diffusion length

**PACC:** 6855, 8110

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2006CB202601).

† E-mail: wenstnn@163.com