

退火对 Ge 诱导晶化多晶 Si 薄膜结晶特性的影响*

康昆勇 邓书康[†] 申兰先 孙启利 郝瑞亭 化麒麟
唐润生 杨培志 李明

(可再生能源材料先进技术与制备教育部重点实验室, 太阳能研究所, 云南师范大学, 昆明 650092)

(2012 年 2 月 17 日收到; 2012 年 4 月 5 日收到修改稿)

本文采用磁控溅射法, 衬底温度 500 °C 下在硅衬底上分别制备具有 Ge 埋层的 a-Si/Ge 薄膜和 a-Si 薄膜, 并进行后续退火, 采用 Raman 光谱、X 射线衍射、原子力显微镜及场发射扫描电镜等对所制薄膜样品进行结构表征. 结果表明, Ge 有诱导非晶硅晶化的作用, 并得出以下重要结论: 衬底温度为 500 °C 时生长的 a-Si/Ge 薄膜, 经 600 °C 退火 5 h Ge 诱导非晶硅薄膜的晶化率为 44%, 在相同的退火时间下退火温度提高到 700 °C, 晶化率达 54%. 相同条件下, 无 Ge 埋层的 a-Si 薄膜经 800 °C 退火 5 h 薄膜实现晶化, 晶化率为 46%. 通过 Ge 埋层诱导晶化可在相同的条件下生长的非晶硅薄膜的晶化温度降低约 200 °C. Ge 诱导晶化多晶 Si 薄膜在 Si(200) 方向具有高度择优取向, 且在此方向对应的晶粒尺寸约为 76 nm. 通过 Ge 诱导晶化制备多晶 Si 薄膜有望成为制备高质量多晶 Si 薄膜的一条有效途径.

关键词: 多晶硅薄膜, 非晶硅, 诱导晶化

PACS: 81.05.Gc, 68.55.ag, 68.37.Og

1 引言

多晶硅薄膜^[1-4]同时具有单晶硅高迁移率、光照稳定性^[5]及非晶硅大面积低成本制备^[6]的优点, 在薄膜太阳能电池、薄膜晶体管(TFT)以及微电子集成电路等方面具有广泛应用前景. 因此, 尽管硅材料价格近年持续下降, 对多晶硅薄膜材料的基础研究和应用始终是光伏科学和光电信息领域里一个研究热点. 一般地, 多晶 Si 薄膜的制备方法主要有固相晶化^[7,8]、快速热退火(RTA)^[9]、激光晶化^[10]、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[11,12]、金属诱导^[13,14]等. 固相晶化法虽然可以得到较大颗粒尺寸的多晶 Si 薄膜, 但其晶化时间较长且晶化温度高; RTA 法制备的多晶硅晶粒尺寸小, 晶体内部晶界密度大, 材料缺陷密度高, 而且属于高温退火方法, 不适合以玻璃为衬底制备多晶硅薄膜; 激光晶化法设备昂贵, 从而

使薄膜制造成本较高; PECVD 法制备多晶硅晶粒尺寸小, 一般不超过 50 nm, 晶内缺陷多, 晶界多; 金属诱导法可使非晶 Si 薄膜在 600 °C 以下在较短时间内实现晶化, 所制备的薄膜具有多晶硅薄膜均匀性高, 成本低等优点, 但同时薄膜会受到诱导金属的污染, 从而导致器件性能变坏. 由于 Ge 与 Si 之间的物理性质极为相似, 通过 Ge 诱导制备多晶 Si 薄膜可减少残留金属原子对薄膜污染, 制备出高性能半导体器件^[15,16]. 磁控溅射由于成膜速率高, 基片温度低, 膜的黏附性好, 可实现大面积镀膜, 因此探索采用磁控溅射及后续退火制备 Ge 诱导晶化高质量多晶 Si 薄膜, 对研究和开发高效率低成本多晶 Si 薄膜太阳能电池及其他 Si 电子器件具有一定的科学意义. 在我们的前期工作中发现^[17], 采用磁控溅射, 当溅射温度为 800 °C 时, Ge 埋层可原位诱导 a-Si 薄膜晶化. 本文将进一步探索在一定的薄膜生长温度条件下, 后续退火对 Ge 诱导晶化多晶 Si 薄膜晶化特性的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 50902119, 61176127) 和国家国际科技合作专项项目(批准号: 2011DFA62380) 资助的课题.

[†] E-mail: skdeng@126.com

2 实验

采用磁控溅射于衬底温度 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 在 Si 衬底上分别制备具有 Ge 埋层的 a-Si/Ge 薄膜和 a-Si 薄膜. 衬底经过丙酮超声清洗 10 min, 无水乙醇超声清洗 20 min, 去离子水冲洗后用高纯氮气吹干放入生长室. 整个样品的生长过程在超高真空磁控溅射设备上完成, 本底真空度优于 $4.0 \times 10^{-4}\text{ Pa}$, 溅射压强 2.0 Pa , 占空比 68%, 工作气体为高纯 Ar(99.999%), 溅射靶材为直径 75 mm, 厚度 4mm 的高纯 Si 靶 (99.99%) 和高纯 Ge 靶 (99.99%), 溅射 Si 时靶间距为 60 mm, 射频功率为 250 W, 溅射时间为 120 min; 溅射 Ge 时靶间距为 80 mm, 直流功率为 100 W, 溅射时间为 30 min. 生长的薄膜在不同温度下真空退火. 采用 Raman 散射 (英国 Renishaw 公司共焦显微拉曼光谱仪), X 射线衍射 (XRD, 日本理学 TTRIII 型转靶多功能 X 射线衍射仪), 原子力显微镜 (AFM, 日本精工扫描探针显微镜) 及高分辨扫描电镜 (HFSEM, 日立 s-4800) 对所制样品进行结构表征.

3 结果与讨论

3.1 样品的 Raman 散射分析

图 1 所示为所制备的 a-Si 薄膜 (a) 和 a-Si/Ge 薄膜 (b) 于不同温度下真空退火 5 h 的 Raman 谱图, 入射光的功率为 30 mW. 从图 1(a) 中可以看出,

直接在 Si 衬底上沉积 a-Si 的薄膜样品, 在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 5 h, 样品的类光学声子峰 (TO 峰) 出现在约 514 cm^{-1} 处, 表现为典型的多晶 Si (poly-Si) 结构, 这是由于当退火温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, a-Si 薄膜中 Si 原子因获得足够能量, 故能较好地实现晶格重组, 从而实现 a-Si 薄膜的晶化. 而退火温度低于 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 薄膜为典型的非晶结构. 如图 1(b) 中所示, 具有 Ge 埋层的 a-Si/Ge 薄膜, 在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下退火 5 h Si 薄膜 TO 峰出现在约 514 cm^{-1} 处, 半峰宽 (FWHM) 约为 10.5 cm^{-1} . 当退火温度提高到 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时样品 TO 峰位几乎没有移动, 但相对强度增强且伴随 FWHM 变窄, 这是由于随退火温度增加, Si 薄膜的有序度增加的结果. 由此可见, 通过 Ge 诱导, a-Si 薄膜的晶化温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与前者相比降低达 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

为了更直观了解退火温度对 Ge 诱导晶化多晶硅薄膜晶化率的影响, 分别对 a-Si/Ge 薄膜 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火 5 h 的 Raman 谱进行洛伦兹分峰, 如图 2 所示, 根据公式

$$X_c = A_p / (A_a + A_p), \quad (1)$$

其中, X_c 代表晶化率, A_p , A_a 分别代表具有 poly-Si 特征峰和 a-Si 特征峰积分面积, 结果如表 1 所示. 表中 Peak "0" 代表 a-Si 特征峰, Peak "1" 代表 poly-Si 特征峰. 由此可见, 在 Ge 诱导作用下, 当退火温度从 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高至 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 对应样品的晶化率分别约为 44% 和 54%, 晶化率提高 10% 左右.

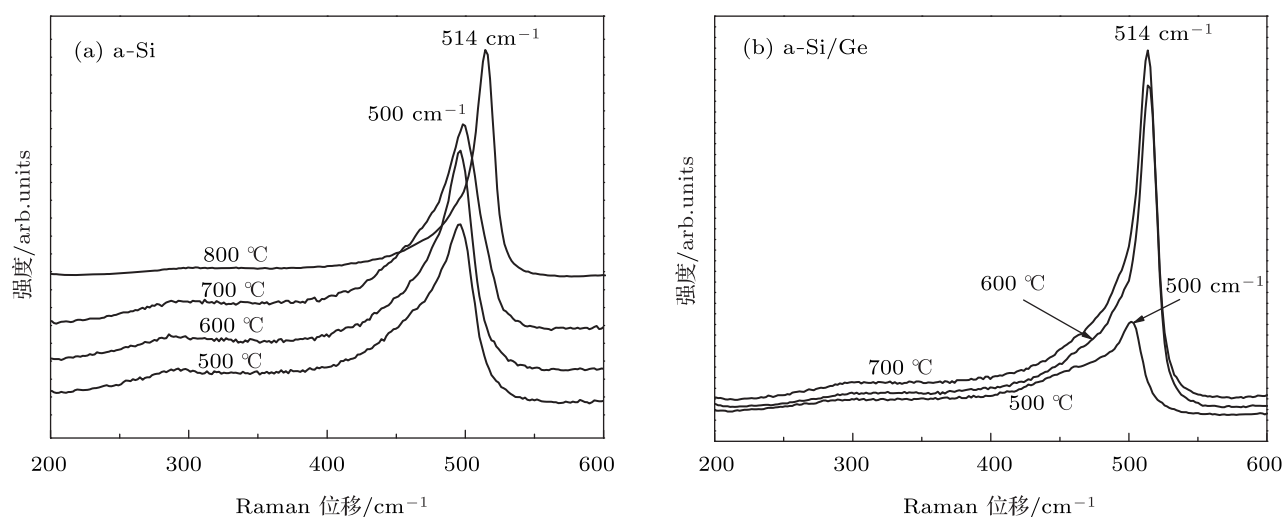


图 1 a-Si 薄膜 (a) 和 a-Si/Ge 薄膜 (b) 不同温度退火后 Raman 散射谱

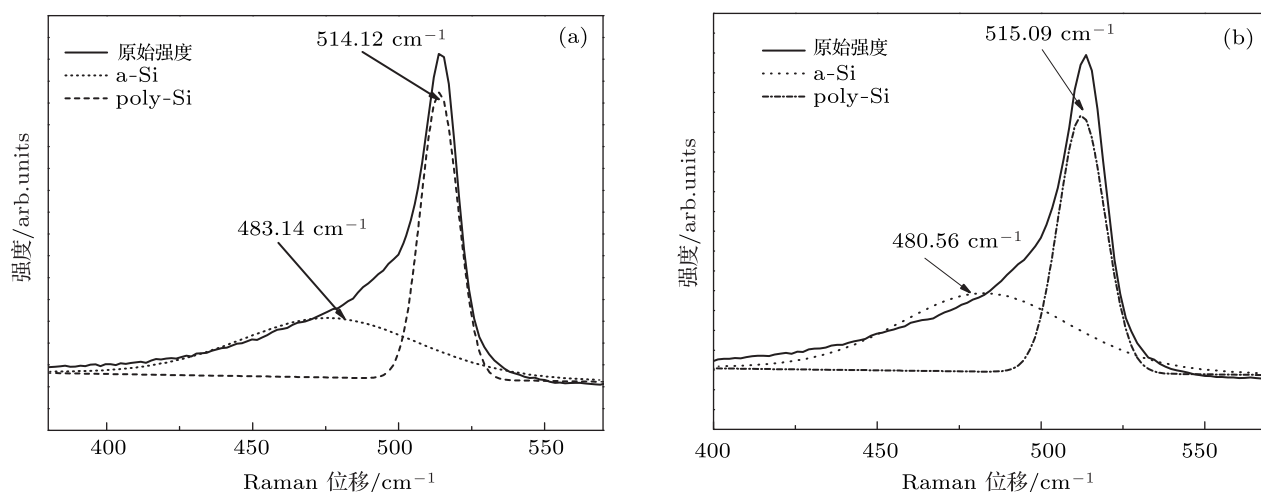


图2 a-Si/Ge 薄膜 600 °C (a) 和 700 °C (b) 退火 5 h 后的 Raman 分峰拟合曲线

表 1 a-Si/Ge 薄膜于 600 °C 和 700 °C 退火 5 h 样品分峰拟合结果

Peak	峰位/cm ⁻¹		积分面积/arb.units		半高宽/cm ⁻¹	
	600 °C	700 °C	600 °C	700 °C	600 °C	700 °C
0	483.138	480.563	251413.300	254061.000	57.029	40.916
1	514.124	515.091	193615.800	298783.600	15.030	13.642

3.2 样品的 X 射线衍射分析

为了对所制备的多晶薄膜的结晶特性及诱导机理有更进一步的了解, 将所制备的多晶 Si 薄膜进行 XRD 分析. 图 3 所示为 a-Si/Ge 薄膜在 500 °C 和 600 °C 下退火 5 h 的 XRD 谱图及 Ge 的标准衍射峰, “S”表示 Si 衬底 (400) 衍射峰. 其中, 插图为样品的 XRD 局部放大谱图. 从图中可清楚看到 600 °C 退火 5 h 后, 除 Ge(111), Ge(220), Ge(311), Ge(331), 和 Ge(400) 等晶化了的 Ge 层衍射峰和 Si 衬底衍射峰外, 在 $2\theta = 33^\circ$ 附近出现了唯一较强的 Si(200) 衍射峰, 未发现采用 Al 诱导等方法 [18–21] 制备的多晶硅薄膜在 Si(111), Si(220), Si(311), Si(331) 等晶面的衍射峰. 在本文中相同的衍射条件下, 500 °C 退火 5 h 样品的 XRD 图谱中除 Si 衬底和 Ge 的衍射峰外, 并未出现 Si(200) 及 Si 的其他衍射峰, 说明其中的 Si 薄膜为非晶结构, 这与 Raman 散射的结果一致. 此外在块体 Si 中, Si(400) 二次衍射峰也出现在 Si(200) 衍射峰处 [22], 其理论相对强度为 $I_{200}/I_{400} \approx 5.18 \times 10^{-4}$. 在本文中实际相对强度 $I_{200}/I_{400} \approx 2.91 \times 10^{-2}$, 实际相对强度比理论相对强度大两个数量级, 远大于 Si(400) 与其二次衍射峰 Si(200) 的理论相对强度, 说明图 3 中 600 °C 退火的样品 Si(200) 衍射峰并非 Si (400) 的二次衍

射峰, 而且在相同的 X 射线衍射条件下, 500 °C 退火的样品 XRD 中也未出现 Si (400) 的二次衍射峰. 因此退火温度 600 °C 的样品在 $2\theta = 33^\circ$ 附近出现的衍射峰为 a-Si 薄膜晶化后 Si(200) 晶面的衍射峰.

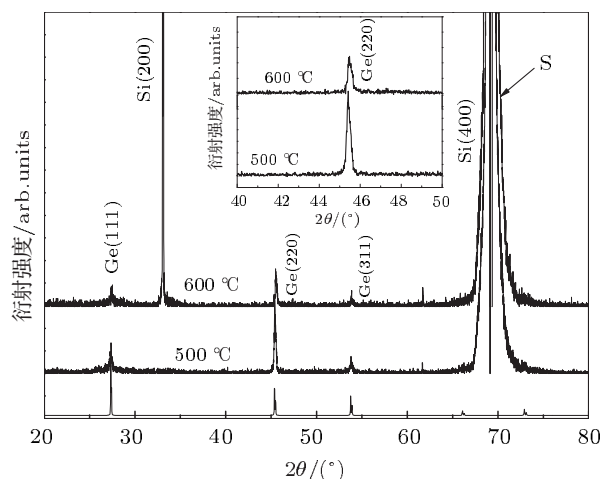


图 3 a-Si/Ge 薄膜不同温度退火后 XRD 谱图 (插图为局部放大图)

在 Si 块体材料中, 当晶面指数 H, K, L 全为偶数, 且满足 $H + K + L = 4n + 2$ 时, 将满足消光条件, 故在块体材料的 XRD 中不出现 Si(200) 晶面衍射峰, 在采用其他方法生长的 Si 薄膜中, 也很少见 Si(200) 衍射峰, 本工作中只出现很强的 Si(200)

峰,可能是由于薄膜不满足消光条件,且所制备的多晶 Si 薄膜在 Si(200) 晶面具有高度取向所致.

我们前期研究表明^[17],衬底温度为 800 °C 时,Ge 诱导晶化制备的 Poly-Si 生长态样品中除观察到薄膜较弱的 Si(200) 衍射峰外,还出现了 Si(111), Si(220), Si(311) 等晶面衍射峰.由此说明,在本工作中,经 600 °C 退火 5 h Ge 诱导晶化制备的 Poly-Si 薄膜在 Si(200) 方向具有很强择优生长特性.

根据 Debye-Scherrer 公式

$$D_{hkl} = k\lambda/\beta \cos \theta, \quad (2)$$

其中, D_{hkl} 为沿垂直于晶面 (hkl) 方向的晶粒直径, k 为 Scherrer 常数 (0.89), λ 为入射 X 射线波长 (CuK α , $\lambda = 0.15406$ nm), θ 为布拉格衍射角 (°), β 为衍射峰的半高峰宽 (rad), 计算出多晶 Si 薄膜在 (200) 方向的晶粒尺寸约 $D_{200} = 75.63$ nm.

图 3 插图中还可以看出,与退火 500 °C 样品相比,退火温度 600 °C 样品的 Ge 衍射峰相对强度有所减弱,峰形展宽且对称性变差,由此可以推断 Ge 诱导 Si 晶化时,在 a-Si/Ge 界面形成一定量的 SiGe 合金,从而使 Ge 的相对含量降低,故 Ge 衍射峰相对强度有所减弱;而且,由于 Si 和 Ge 的晶格常数分别为 5.43102 Å 和 5.64613 Å,在 Si, Ge 界面生成 GeSi 合金时,其晶格常数略小于 Ge 的晶格常数,相应地晶面间距减小,衍射峰将往高角度方向移动,导致 SiGe 合金衍射峰和 Ge 衍射峰相互叠加,从而衍射峰对称性变差.

4 Poly-Si 薄膜的表面及断面形貌分析

图 4 所示为 a-Si/Ge 薄膜经 600 °C 退火 5 h 的原子力显微镜形貌图 (a) 和断面场发射扫描电镜图 (b). 图 4(a) 所示在薄膜的外表面出现了大量的晶粒尺寸约 70 nm Si 晶粒,与采用 Debye-Scherrer 公式估算出的晶粒尺寸一致,从图 4(b) 中可知 Ge 层的厚度约为 450 nm, Si 层的厚度约为 1350 nm,通过溅射时间可计算在此生长条件下 Ge 层生长速率为 15 nm/min, Si 层的生长速率为 7.5 nm/min. 图中可以看到 Si 层与 Ge 层之间具有清晰的界面,未发现 Ge 扩散到 Si 层上表面现象,而用 Al 诱导制备多晶硅薄膜时,铝原子从膜的底层扩散到上表面形成微小铝晶粒^[23],说明 Ge 诱导晶化多晶 Si 薄

膜可减少诱导金属残留原子对薄膜的影响.

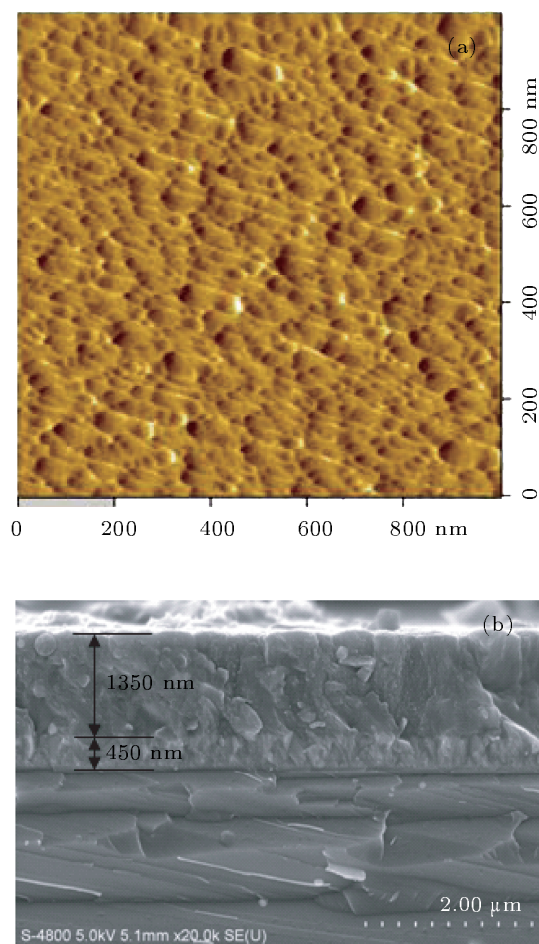


图 4 Ge 诱导晶化多晶 Si 薄膜的原子力显微镜表面形貌图 (a) 和断面场发射扫描电镜图 (b)

5 结论

本文采用磁控溅射经后续退火,通过 Ge 诱导晶化在 Si 衬底上成功制备 poly-Si 薄膜,采用 Raman 散射, XRD, AFM 及 FESEM 等对所制备薄膜样品进行结构表征,得到如下结论:

1. 生长温度为 500 °C 时,经 600 °C 退火 5 h, Ge 可诱导非晶 Si 薄膜晶化,晶粒尺寸约为 76 nm,晶化率为 44%.
2. 提高退火温度到 700 °C,晶化率达 54%. 相同条件下,无 Ge 填充层的 a-Si 薄膜经 800 °C 退火 5 h 薄膜实现晶化,晶化率为 46%,通过 Ge 填充层诱导晶化可使在相同条件下生长的非晶硅薄膜的晶化温度降低约 200 °C.
3. 600 °C 退火 5 h, Ge 诱导晶化多晶 Si 薄膜在 Si(200) 方向具有高度择优取向.

4. Ge 诱导 Si 晶化时, 在 a-Si/Ge 界面形成 SiGe 合金, XRD 半峰宽展宽和衍射峰对称性变差.
5. 通过进一步优化制备工艺, 有望生长出具有

大晶粒尺寸的在 Si(200) 晶面高度取向的高质量多晶 Si 薄膜.

- [1] Izmajlowicz M A T, Flewitt A J, Milne W I 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7535
- [2] Haque M S, Naseem H A, Brown W D 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 7529
- [3] Chen J L, Shi W M, Jin J, Yang W G, Liao Y, Xu Y Y, Wang L J, Wei G P 2011 *Seventh International Conference on Thin Film Physics and Applications*, Shanghai, China, September 24—27, 2010 p1
- [4] Kuriyama H, Kiyama S, Noguchi S, Kuwahara T, Ishida S, Nohda T, Sano K, Iwata H, Kawata H, Osumi M, Tsuda S, Nakano S, Kuwano Y 1991 *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 3700
- [5] Zhu Z S, Lin X Y, Yu Y P, Lin K X, Qiu G M, Huang R, Yu C Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3805 (in Chinese) [祝祖送, 林璇英, 余云鹏, 林揆训, 邱桂明, 黄锐, 余楚迎 2005 物理学报 **54** 3805]
- [6] Lv B T, Zhao H, Zheng J, Jia Z B, ZOU B T 2002 *Semiconductor Technology* **27** 65 (in Chinese) [吕宝堂, 赵晖, 郑君, 贾兆滨, 邹邦涛 2002 半导体技术 **27** 65]
- [7] Park C D, Kim H Y, Cho M H, Jan K J, Lee J Y 2000 *Thin Solid Films* **359** 268
- [8] Liu G, Fonash S J 1989 *Appl. Phys. Lett.* **55** 660
- [9] Feng T J, Lv J X, Zhang Y X 2005 *Journal of Synthetic Crystals* **34** 353 (in Chinese) [冯团军, 卢景霄, 张宇翔 2005 人工晶体学报 **34** 353]
- [10] Ishigame S, Ozaki K, Sameshima T, Higashi S 2001 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **66** 381
- [11] Pan Y Q 2007 *Acta Optica Sinica* **36** 1097 (in Chinese) [潘永强 2007 光学学报 **36** 1097]
- [12] Qiu C W, Shi W Z, Huang Y Z 2003 *Chinese Journal of Liquid Crystals and Display* **18** 201 (in Chinese) [邱春文, 石旺舟, 黄羽中 2003 液晶与显示 **18** 201]
- [13] Dimova-Malinovska D, Angelov O, Sendova-Vassileva M, Kamenova M, Pivin J C, Pramatarova L 2004 *Vacuum* **76** 151
- [14] Li X X, Zohar Y, Wong M 2000 *Sens. Actuators.* **82** 281
- [15] Subramanian V, Saraswat K C 1998 *IEEE Trans. Electr. Dev.* **45** 1934
- [16] Subramanian V, Toita M, Ibrahim N R, Souri S J, Saraswat K 1999 *IEEE Electron Dev. Lett.* **20** 341
- [17] Deng S K, Kang K Y, Hao R T, Shen L X, Tian J, Tu J L, Liao H, Yang P Z 2011 *Journal of Optoelectronics. Laser* **22** 75 (in Chinese) [邓书康, 康昆勇, 郝瑞亭, 申兰先, 田晶, 涂洁磊, 廖华, 杨培志 2011 光电子·激光 **22** 75]
- [18] Wang C L, Fan D W, Liu H Z, Zhang F J, Xing D, Liu S H 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 752 (in Chinese) [王成龙, 范多旺, 刘红忠, 张福甲, 邢达, 刘颂豪 2009 光谱学与光谱分析 **29** 752]
- [19] Chen Y K, Lin Y X, Luo Z, Liang R S, Zhou F F 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 582 (in Chinese) [陈一匡, 林揆训, 罗志, 梁锐生, 周甫方 2004 物理学报 **53** 582]
- [20] Jiang B L, Li H T, Cai M L, Miao Q L, Yang B 2010 *Heat Treatment of Metals* **35** 33 (in Chinese) [蒋百灵, 李洪涛, 蔡敏利, 苗启林, 杨波 2010 金属热处理 **35** 33]
- [21] Wang Q, Hu R, Ding J N, He Y L 2011 *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology* **31** 267 (in Chinese) [王权, 胡然, 丁建宁, 何宇亮 2011 真空科学与技术学报 **31** 267]
- [22] Huang D H, Li W, Feng L H, Zhu J M 2004 *Chinese Journal of Semiconductors* **25** 1269 (in Chinese) [黄代绘, 李卫, 冯良桓, 朱居木 2004 半导体学报 **25** 1269]
- [23] Lin K X, Lin X Y, Liang H Y, Chi L F, Yu C Y 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]

Effect of annealing on crystalline property of poly-Si thin-film by Ge-induce crystallization*

Kang Kun-Yong Deng Shu-Kang[†] Shen Lan-Xian Sun Qi-Li Hao Rui-Ting
Hua Qi-Lin Tang Run-Sheng Yang Pei-Zhi Li Ming

(Education Ministry Key Laboratory of Renewable Energy Advanced Materials and Manufacturing Technology, Solar Energy Research Institute,
Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

(Received 7 February 2012; revised manuscript received 5 April 2012)

Abstract

In this paper, an a-Si/Ge thin film with a buried layer of Ge and an a-Si thin film are prepared on Si substrates at a temperature of 500 °C by magnetron sputtering. The prepared films are annealed for 5h at different temperatures in vacuum. The annealed films are characterized by Raman scattering, X-ray diffraction, atomic force microscope and field emission scanning electron microscope. The results reveal that Ge can induce amorphous Si (a-Si) growing at a temperature of 500 °C by magnetron sputtering crystallize after annealing at a temperature of 600 °C for 5h. And in the a-Si/Ge thin film the degrees of crystallization of a-Si are 44% and 54% at the annealing temperatures of 600 °C and 700 °C, respectively. By comparison, a-Si thin film without Ge is crystallized at an annealing temperature of 800 °C for 5h and the degree of crystallization is 46%. The crystallization temperature of a-Si/Ge is reduced by 200 °C compared with that of a-Si film without buried Ge layer in the film. The prepared poly-Si thin film possesses high Si(200) orientation with a grain size of 76 nm. The preparation of poly-Si film by Ge-induced crystallization might be a useful technology for developing high-quality poly-Si film.

Keywords: poly-Si thin film, amorphous silicon, induce crystallization

PACS: 81.05.Gc, 68.55.ag, 68.37.Og

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50902119, 61176127), and the International cooperation in science and technology project(Grant No: 2011DFA62380).

[†] E-mail: skdeng@126.com