

VHF-PECVD 低温制备微晶硅薄膜的拉曼散射光谱 和光发射谱研究*

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^{††}

(南开大学光电子所, 天津 300071)

(2004 年 2 月 13 日收到, 2004 年 4 月 26 日收到修改稿)

采用拉曼散射光谱和 PR650 光谱光度计对 VHF-PECVD 制备的微晶硅薄膜进行了结构表征和在线监测研究. 结果表明: 功率对材料的晶化率(χ_c)有一定的调节作用, 硅烷浓度大, 微调作用更明显; SiH^* 的强度只能在一定的范围内表征材料的沉积速率, 功率大相应的速率反而下降; $I_{\text{SiH}^*} / I_{\text{SiH}^*}$ 强度比值反映了材料晶化程度, 此结果和拉曼散射光谱测试结果显示出一致性; $I_{\text{H}\beta} / I_{\text{H}\alpha}$ 的强度比表明氢等离子体中的电子温度随功率的增大而逐渐降低.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积, 微晶硅, 拉曼散射谱, 光发射谱

PACC: 8115H, 7360F, 7830G, 7280N

1. 引言

氢化微晶硅薄膜($\mu\text{c-Si:H}$)由于其兼有非晶硅的高吸收特性以及晶体硅的稳定性优点而成为近十年来太阳能电池研究热点^[1-4]. 要想制备出高效率、高稳定的微晶硅太阳能电池, 制备出高质量的微晶硅薄膜是关键.

传统的等离子体增强化学气相沉积(PECVD)制备高质量的微晶硅薄膜, 其沉积速率为 0.02nm/s ^[5]. 即使 PECVD 结合高压、高功率制备出高质量的微晶硅速率也只有 0.15nm/s ^[6]. 本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术制备薄膜, 以便提高薄膜的沉积速率. 国外用此技术制备微晶硅材料和电池的研究取得了一定的结果^[1-4, 7, 8], 国内在这方面的研究正逐步深入^[9-13].

本文通过改变辉光功率来制备不同氢稀释度条件下的微晶硅样品, 对样品的结构特征采用拉曼散射光谱进行了表征研究. 同时为了挖掘制备薄膜的结构和反应前驱物的内在联系, 用 PR650 光谱光度计对辉光进行了在线监测. 本文报导了薄膜的微结

构、各种等离子体随功率和氢稀释的变化情况以及它们的内在联系.

2. 实验

所有的样品都是在三室连续的系统制备而成. 实验中采用的激发频率为 60MHz, 衬底的温度均设置为 170°C , 功率在 20—50W 范围内微调, 衬底是经过 5% 氢氟酸腐蚀过的 7059 玻璃.

对样品进行微结构表征的拉曼散射光谱测试仪是 Renishaw MKI2000 型, 光源是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器. 等离子体辉光监测采用波长范围为 380—780nm 的 PR650 光谱光度计. 样品的厚度采用光学多道分析仪(OMA)测试.

3. 结果与讨论

拉曼散射光谱作为一种表征硅材料微结构的有效手段而得到广泛应用^[14-16]. 图 1 给出了硅烷浓度($\text{SC} = [\text{SiH}_4] / [\text{SiH}_4 + \text{H}_2]$)为 6% 样品的拉曼散射谱图. 从图中可以看出样品结构的逐渐演变情况. 当功

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028202, G2000028203) 教育部重大项目(批准号: 02167)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2002AA303261)资助的课题.

[†]E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn; 电话: 022-23508663, 23502778.

^{††}E-mail: Xionsz@nankai.edu.cn; 电话: 022-23501620.

率为 20W 时,制备薄膜主要在 480cm^{-1} 附近有一高峰.而当功率增到 30W 时,样品的拉曼谱除在 480cm^{-1} 处有一峰外,在其高波数段出现了一个小肩膀(510cm^{-1}).随着功率的进一步增大,肩膀变成尖峰并且蓝移,幅度也明显超出了 480cm^{-1} 处的值.当功率达到 50W 时样品的峰已主要集中在 516cm^{-1} 处.在 480cm^{-1} 处只是稍微有一点“鼓包”.我们知道 480cm^{-1} 处的峰是典型的非晶硅类横光学模式(类 TO),它是薄膜微结构短程序的一个灵敏标志.而晶体硅的拉曼散射峰在 520cm^{-1} 处.因此,从上面的分析可以明显得出,当功率小于 20W 时样品基本上是非晶硅,而随着功率的进一步增大(30—50W)样品中的晶态成分则越来越多,也就是说在保持其他工艺参数恒定时,功率的提高有助于材料的晶化.

另外,我们也对硅烷浓度为 5% 和 4% 系列样品的结构进行了拉曼测试研究.具体如图 2 所示.从图中可以明显看出,随着功率从 20—50W 的逐步增大,谱中的非晶成分逐步减少,而且 480cm^{-1} 处的幅度也逐步降低.

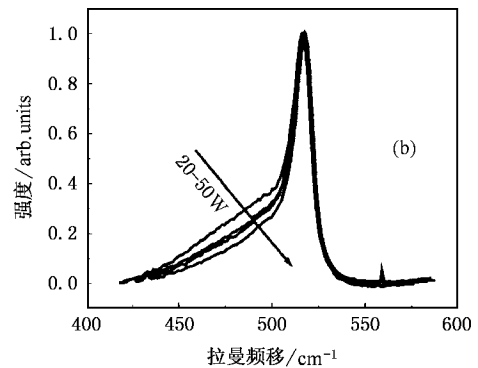
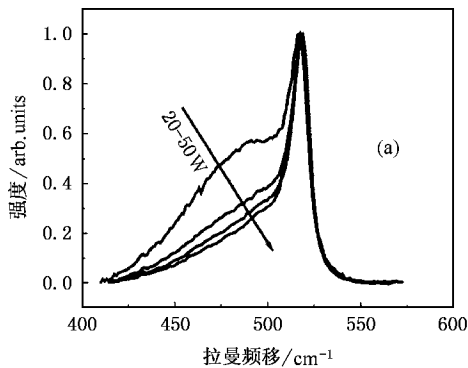


图 2 硅烷浓度为 5% (a) 和 4% (b) 样品的拉曼散射谱随功率的变化

为了进一步确定样品的晶化程度,我们对测试的 Raman 光谱结果进行了高斯拟合分析.拟合过程中保持 480cm^{-1} 处峰不变,另外两个高斯峰的峰位分别在 510cm^{-1} 和 520cm^{-1} 附近.样品的晶化程度(晶化率 χ_c)采用如下的公式进行计算:

$$\chi_c = \frac{I_{520} + I_{510}}{I_{520} + I_{510} + I_{480}}$$

具体拟合和计算结果如图 3(a) 所示($SC = 5\%$, $P_w = 40W$),图中实心圆点为实验测试结果,虚线为拟合结果.从图中可以看出拟合曲线和实验曲线符合得相当好.另外从图中可以看出此拉曼峰在 519.4cm^{-1} 相对于 520cm^{-1} 处有一定的频移,对于此

结合图 1 和图 2 可以看出功率是一个很敏感的调整材料微结构变化的工艺参数,在硅烷浓度稍微大一点(6%)的情况下,功率的调节作用甚为明显.随着 SC 的逐渐降低,其微调作用减弱,但总的来说要制备一定晶化程度的微晶硅薄膜样品,SC 大时功率就要大,SC 小时功率的选择可以低(在其他工艺参数不变的条件下).

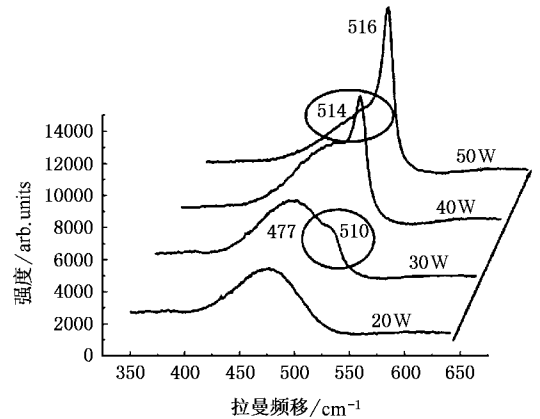


图 1 硅烷浓度为 6% 样品的拉曼散射谱随功率的变化

频移的解释持不同的观点,有人认为是量子尺寸效应^[17],并且用此频移来计算样品的晶粒尺寸.也有的人将此频移归结于材料中应力作用的结果^[18].我们分别对此样品的晶粒尺寸和应力做了计算.结果给出样品的晶粒尺寸为 11.5nm ,应力则为张应力,大小为 150MPa .

图 3(b) 给出了不同功率、不同 SC 条件下制备样品的晶化率随功率变化情况.从图中可以看出,随着功率的逐步提高,样品的晶化率也逐步增大. SC 越大,相应的 χ_c 的变化越明显,这同前面的 Raman 谱分析结果是一致的.这也说明了 χ_c 作为表征材

料晶化程度的有效性. 另外, 图中也可看出同样的功率条件下, SC 小相应的晶化率 χ_c 大.

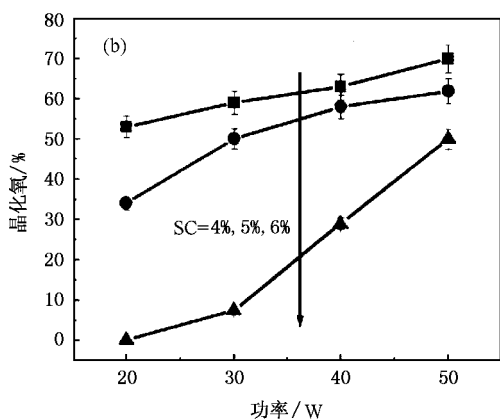
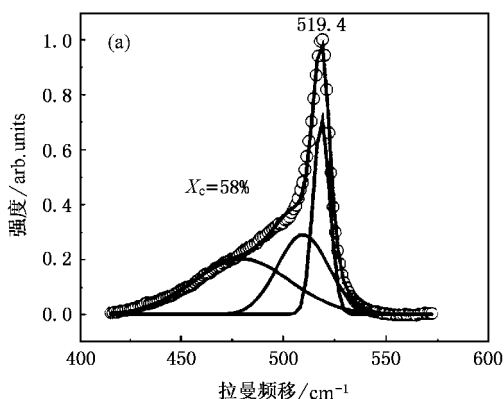


图 3 (a) 样品 (SC = 5% ,40W) 拉曼散射谱的高斯拟和分析 (b) 样品的晶化率随功率和 SC 的变化

为了找出制备薄膜的微结构和反应前驱物的内在联系. 我们对反应的等离子体进行了监测. 相对于 Langmuir 静电探针, 光发射谱 (OES) 测试在系统外部进行, 对沉积系统的微观动力学没有干扰, 能够反映薄膜沉积过程中一些前驱物的相关信息. 因此本文采用 OES 对反应的等离子体进行了监测.

图 4 给出了用 PR650 光谱光度计测试 SC 为 6% 的不同功率条件下制备样品的光发射谱. 图中的峰分别对应着 416, 464, 496, 544, 604, 656, 728 和 756nm. 通常 288nm 附近为 Si^* 的峰, 而 414nm 附近为 SiH^* , $\text{H}\beta^*$ 在 486nm 附近, 而 H^* 和 $\text{H}\alpha^*$ (H_2^*) 的峰分别在 602nm 和 656nm 附近. 在分析中主要集中在 SiH^* (416nm), $\text{H}\beta^*$ (496nm) 和 $\text{H}\alpha^*$ (756nm) 三峰.

已有研究表明传统的 PECVD 沉积薄膜的 Si^* , SiH^* 峰强度和薄膜的沉积速率是线性关系, 而在微波等离子体条件下 (MCW), Si^* 峰强度和沉积速率几乎无关^[19]. 在这里主要分析 VHF-PECVD 制备薄

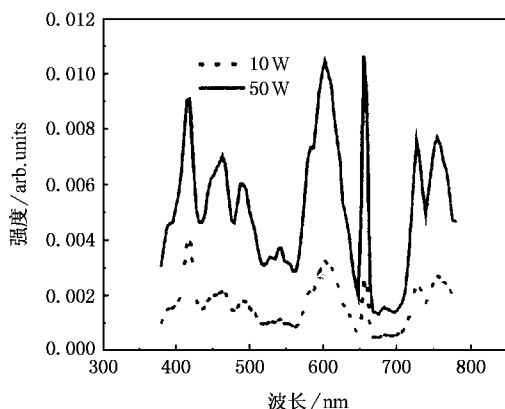


图 4 不同功率条件下样品的 OES

膜的沉积速率和 SiH^* 峰强度的关系. 具体如图 5 所示. 从图中可以看出随着功率的逐渐增大, SiH^* 峰的强度是逐渐增大的, 而沉积速率则在达到最大 (40W) 之后下降. 两种不同浓度展示出相同的变化规律. 此结果表明: 对于 VHF-PECVD 制备的微晶硅薄膜, 不能单从 SiH^* 峰强度来判断薄膜的沉积速率. 实际上, 对于微晶硅生长的氢刻蚀模型来说^[20], 如果氢原子过多, 对薄膜生长表面的刻蚀作用将增强, 即使 SiH^* 基团多, 但相应的薄膜的沉积速率也减小. 这也可能是功率达到 40W 之后刻蚀作用强于成膜过程, 导致速率的相对降低. 但从图中可以明显看出, 用 VHF-PECVD 制备薄膜的速率都在 0.4nm/s 以上, 最大速率接近 1nm/s. 同射频 PECVD 相比速率显著提高, 可见 VHF-PECVD 技术的优势.

研究还表明: 光发射谱中的 $P = I_{[\text{H}\alpha^*]} / I_{[\text{SiH}^*]}$ 比值可用于衡量材料的晶化程度^[19, 21], 如果比值大, 则表明样品中晶态成分多. 图 (a) (b) 分别给出了不同 SC 条件下样品的 $I_{[\text{H}\alpha^*]} / I_{[\text{SiH}^*]}$ 比值和 χ_c 随功率的变化情况. 对于图 (a) 随着功率的逐步提高, 薄膜的 P 和 χ_c 都逐渐增大 (图 (b) 也给出了类似的规律). 这说明对于 VHF-PECVD 制备的微晶硅薄膜, 可以用 P 来监控薄膜的微晶化程度. 结合图 (a), (b) 如果 P 值大于 1 则表明在此种工艺条件下, 制备的薄膜一定是微晶硅薄膜, 而且晶化程度越高, 则相应的 P 值越大.

通常 $I_{[\text{Si}^*]} / I_{[\text{SiH}^*]}$ 和 $I_{[\text{H}\beta^*]} / I_{[\text{H}\alpha^*]}$ 的强度比值可分别用来分析硅烷等离子体和氢等离子体中的电子温度^[22]. 由于此 PR650 光谱范围限制, 无法监测 288nm 附近的 Si^* 峰. 因此我们只初步分析了氢等离子体中的电子温度. 此方法和朗缪尔静电探针

(Langmuir)分析的结果有很好的 consistency. 我们实验制备的氢等离子体中的 $I_{[H\beta^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的强度比值随功率的具体变化如图 7 所示. 总的来说, 随着功率的逐

步加大, 相应的比值逐渐降低, 也就是说氢等离子体中的电子温度随功率的增加是逐渐降低的.

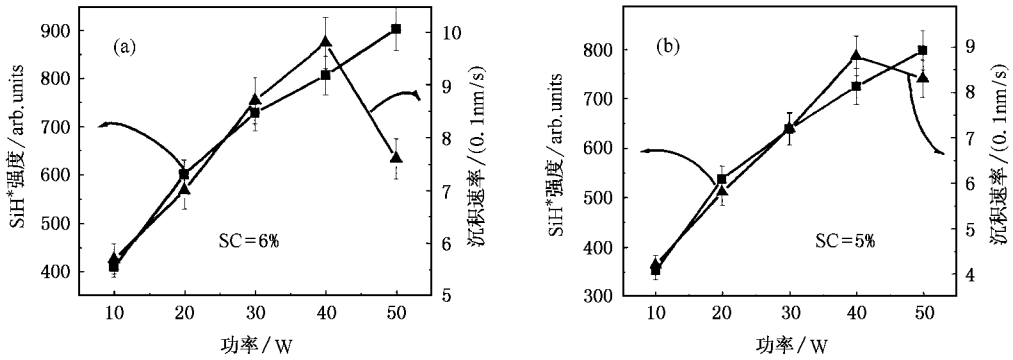


图 5 SiH* 峰强度和沉积速率随功率的变化 (SC = 6% (a) SC = 5% (b))

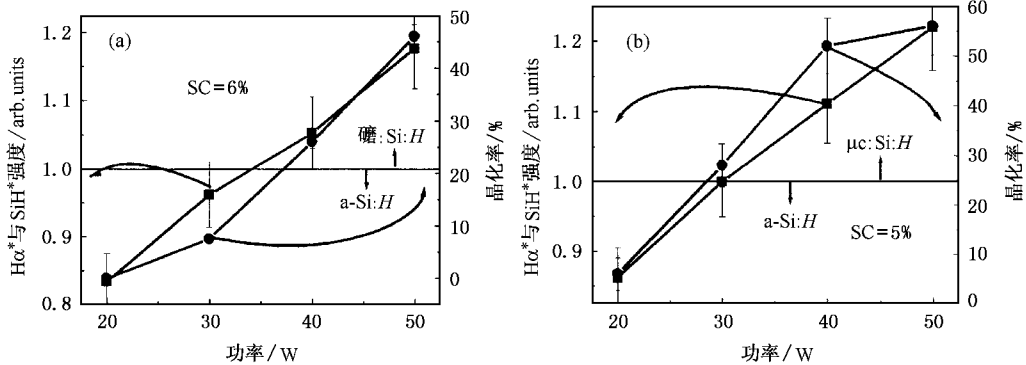


图 6 $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 比值和晶化率 (χ_c) 随功率的变化 (SC = 6% (a) SC = 5% (b))

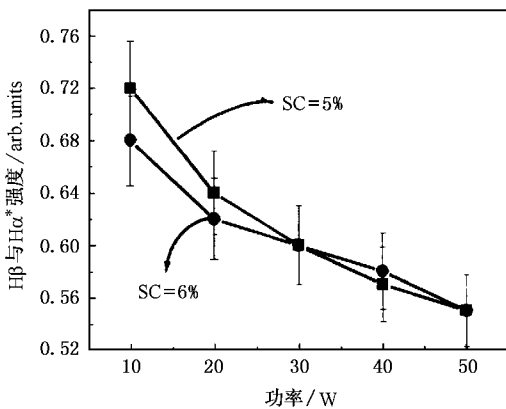


图 7 硅烷浓度为 6% 和 5% 系列样品的 $I_{[H\beta^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 比值随功率的变化

4. 结 论

本文主要研究了用 VHF-PECVD 制备的不同功率、不同硅烷浓度条件下的微晶硅样品. 材料结构表征和等离子体的在线监测结果表明: 随着功率的增大, 样品的晶化率也逐步提高, 而且功率对硅烷浓度大的样品调节作用更显著; 低功率的条件下, SiH* 的强度可以用来定性监测薄膜的沉积速率, 但高功率时有所不同; $I_{[H\alpha^*]}/I_{[SiH^*]}$ 的强度比反映了材料中的晶化程度, 此结果和拉曼散射光谱测试结果显示出了一致性. $I_{[H\beta^*]}/I_{[H\alpha^*]}$ 的强度比则给出氢等离子体的电子温度随功率的增大而逐渐降低.

- [1] Meier J *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 860 – 862
- [2] Vetterl O *et al* 2000 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **62** 97
- [3] Saitoh K *et al* 1996 *J. Non-Cryst. Solids* **198 – 200** 1093
- [4] Shah A V *et al* 2003 *Solar Energy Materials & Solar cells* **78** 469
- [5] Hapke P and Finger F 1998 *J. Non-Cryst. Solids* . **227 – 230** 861
- [6] Nasuno Y *et al* 2002 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **74** 497
- [7] Feitknecht L *et al* 2001 *Solar Energy Materials & Solar cells* **66** 397
- [8] Meier J *et al* 2001 *Solar Energy Materials & Solar cells* **66** 73
- [9] Yang H D *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2324 (in Chinese) [杨恢东等 2003 物理学报 **52** 2324]
- [10] Yang H D *et al* 2003 *Acta Energiæ Solaris Sinica* **5** (in Chinese) [杨恢东等 2003 太阳能学报增刊 **5**]
- [11] Yang H D *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2865 (in Chinese) [杨恢东等 2003 物理学报 **52** 2865]
- [12] Yang H D *et al* 2002 *Chinese Journal of Semiconductors* **23** 902
- [13] Yang H D *et al* 2003 *Optoelectronic Laser* **14** 375 (in Chinese) [杨恢东等 2003 光电子·激光 **14** 375]
- [14] Guo X X *et al* 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1542 (in Chinese) [郭晓旭等 1998 物理学报 **47** 1542]
- [15] Zhang S B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌等 2002 物理学报 **51** 1811]
- [16] Wang L J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [汪六九等 2003 物理学报 **52** 2934]
- [17] Dirani E A T *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **273** 307
- [18] Paillard V *et al* 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **299 – 302** 280
- [19] Fukuda Y *et al* 2001 *Thin Solids Films* **386** 256
- [20] Matsuda A 1999 *Thin Solids Films* **337** 1
- [21] Kepper H *et al* 1999 *Appl. Phys. A* **69** 169
- [22] Takai M *et al* 2001 *Thin Solid Films* **390** 83

A study of Raman and optical emission spectroscopy on microcrystalline silicon films deposited by VHF-PECVD *

Zhang Xiao-Dan[†] Zhao Ying Zhu Feng Wei Chang-Chun Wu Chun-Ya
Gao Yan-Tao Hou Guo-Fu Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen

(Institute of Optoelectronics , Nankai Univeristy , Tianjin 300071 , China)

(Received 13 February 2004 ; revised manuscript received 26 April 2004)

Abstract

Structural properties of microcrystalline silicon films deposited by very high frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) and on-line monitor were studied using Raman and optical emission spectroscopy. The results obtained showed that the discharge power has a modulation function on crystalline volume fraction (χ_c) of materials. A larger silane concentration means a stronger modulation function. The intensity of SiH* peak can characterize the deposition rate in a certain range , however the higher power indicates the lower deposition rate , and the ratio of intensity H α * to SiH* peak value reflects the extent of crystallinity which is consistent with the result obtained from Raman measurement. In addition , the ratio of $I_{[H\beta^*]} / I_{[H\alpha^*]}$ indicates the decrease of electronic temperature in hydrogen plasma with the increase of discharge power.

Keywords : very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition , microcrystalline silicon , Raman spectroscopy , optical emission spectroscopy

PACC : 8115H , 7360F , 7830G , 7280N

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. G2000028202 , G2000028203) and by the Key Project of Education Bureau (Grant No. 02167) and the National High Technology Development Program for high-resolution flat panel display of China (Grant No. 2002AA303261).

[†]E-mail : xdzhang@nankai.edu.cn , Tel. 022-23508663 , 23502778.