

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.04.014

HWCVD 与 RF-PECVD 复合技术制备微晶硅 薄膜的性能*

孙晓飞¹, 张贵锋¹, 侯晓多¹, 冯煜东²

(1. 大连理工大学 材料学院 三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 兰州物理研究所 表面工程国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: 采用热丝化学气相沉积(HWCVD)和射频等离子体化学气相沉积(RF-PECVD)相结合的技术,在普通载玻片和聚酰亚胺衬底上沉积制备微晶硅薄膜。系统考查了热丝到衬底的距离对沉积薄膜结构和性能的影响规律,用拉曼光谱仪、X-射线衍射仪(XRD)、紫外可见光纤光谱仪对薄膜的晶化率、微观结构和光学性能进行研究。结果表明:薄膜沉积速率最高可达到 0.73 nm/s,晶化率和禁带宽度分别可以在 0%~78%和 0.86~1.28 eV 变化,射频等离子体的引入有助于多晶硅薄膜的(220)择优生长,HWCVD 的引入有助于薄膜晶化。

关键词: 微晶硅薄膜; 射频等离子体增强化学气相沉积; 热丝气相沉积

中图分类号: TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)04-0084-05

Properties of Hydrogenated Microcrystalline Silicon Films Prepared by HWCVD and RF-PECVD Composite Technologies

SUN Xiao-fei¹, ZHANG Gui-feng¹, HOU Xiao-duo¹, FENG Yu-dong²

(1. Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beam, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning; 2. State Key Laboratory of Surface Engineering Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract: A combination technique of HWCVD and RF-PECVD was used to prepare hydrogenated microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) films on glass substrate and polyimide substrate. The disciplines of the effects of the distance from the glass substrate to the hot wire on the films' structure and properties were investigated. The crystallinity, microstructure, electrical and optical properties of the $\mu\text{c-Si:H}$ films were investigated by raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis (XRD), and UV-visible spectrometer. The results indicate that the crystallinity and energy gap of the $\mu\text{c-Si:H}$ films can be controlled in a range of 0%~78% and 0.86-1.28 eV. The deposition rate is up to 0.73 nm/s. The microcrystalline silicon thin film with (220) preferred orientation can be obtained by introducing RF plasma. The films are liable to crystallize by introducing HWCVD.

Key words: microcrystalline silicon($\mu\text{c-Si:H}$) films; RF-PECVD; HWCVD

0 引 言

随着社会的进步,能源消耗不断上升,传统能源难以长久支撑日益增长的能源需求,新能源的发展备受各国关注。以半导体材料为基础的

太阳能电池,能够实现光能与电能的转换,是一种极具发展前景的新型能源。硅作为一种蕴藏丰富、无毒无害的半导体材料,在光伏太阳能电池研究领域得到了广泛关注。

收稿日期: 2012-04-26; **修回日期:** 2012-07-03; **基金项目:** *教育部重点科技创新项目培养基金((N01707015); 表面工程国家重点实验室基金(9140C540105080C5402)

作者简介: 孙晓飞(1986-),女(汉),辽宁辽阳人,硕士生; **研究方向:** 材料表面工程

网络出版日期: 2012-07-13 11:31; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120713.1131.001.html>

引文格式: 孙晓飞,张贵锋,侯晓多,等. HWCVD 与 RF-PECVD 复合技术制备微晶硅薄膜的性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 84-

利用射频等离子体增强化学气相沉(RF-PECVD)技术制备的氢化非晶硅薄膜具有光敏性高,工艺简单,容易实现大面积沉积等优点,被广泛应用于薄膜太阳能电池领域^[1-3]。但射频等离子体的沉积速率较低,而且在高功率下等离子体对生长膜具有轰击效应,不利于薄膜的晶化。当氢化非晶硅薄膜在长时间的高强光照射下,由于悬挂键(DBs)的产生^[4],还会出现光致衰退效应(S-W效应)^[5]。为了克服非晶硅太阳能电池的上述问题,人们开始对微晶硅太阳能电池进行研究^[6-7]。

热丝化学气相沉积法(HWCVD)是沉积微晶硅薄膜的有效方法,该方法不仅沉积速率快,而且高温热丝促使反应气体充分分解,大量的H原子促使结构弛豫,有利于晶化。但是,过快的沉积速率使薄膜结构不够致密,在空气中容易氧化^[8]。

考虑到RF-PECVD和HWCVD的利弊,文中将两种方法结合起来,充分发挥两种方法的优点,制备出高质量、晶化率可控制在较宽范围内的微晶硅薄膜。

1 试验

1.1 试样制备

利用HWCVD与RF-PECVD相结合的薄膜沉积技术,采用内嵌式电感耦合射频天线,天线由直径8 mm的水冷铜管绕制,通过匹配器与频率为13.56 MHz的射频电源连接,射频功率在0~500 W连续可调。射频天线下方为热丝,0.8 mm钨丝为热丝材料,根据试验需要平行放置5根140 mm长的热丝,热丝温度固定在2 000 °C,灯丝到衬底之间的距离在1~2.5 cm之间变化。试验时可以改变硅烷浓度、射频功率、反应气压、热丝温度、热丝到衬底距离等工艺参数制备系列薄膜,根据优化实验,文中将硅烷浓度、射频功率、反应气压、热丝温度分别固定在 $\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4 + \text{H}_2) = 5\%$ 、200 W、7 Pa和2 000 °C,系统研究热丝到衬底的距离对Si薄膜性能的影响规律。

为了研究射频电源以及热丝加热在此技术中的作用,设计另外两组试验,分别只利用热丝化学气相沉积技术(热丝距离为1.5 cm)和只利用射频等离子体化学气相沉积技术(射频功率为200 W)进行气相沉积。以20 mm×20 mm的普通载玻片和聚酰亚胺作衬底,沉积前先用脱脂棉

将基片表面污物清理干净,再用超声波分别在丙酮(10 min),无水乙醇(10 min),去离子水(10 min)中进行超声清洗,最后用氮气烘干。沉积系统的本底真空为 3×10^{-3} Pa,稀释气体为纯度99.99%的高纯 H_2 ,沉积时间为60 min。

1.2 试样分析

采用英国Renishaw公司生产的INVIA型拉曼光谱仪分析薄膜的结构,其激光发射源为632.8 nm的He-Ne激光器,对薄膜的拉曼峰进行拟合,用积分面积比估算微晶硅薄膜的晶化率。

$$X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{480} + I_{510} + I_{520}) \quad (1)$$

I_{480} 是非晶硅的特征峰, I_{510} 是晶粒间界或晶粒尺寸小于300 nm的晶粒引起的特征峰, I_{520} 是晶体硅的特征峰。利用X-射线衍射仪(SHIMADZU XRD-6000)确定晶粒取向,估算晶粒尺寸。采用NEW VIEW5022型表面轮廓仪测量薄膜厚度^[9]。利用紫外可见光纤光谱仪(OCEAN MAYA2000PRO)分析薄膜的光学性能。

2 结果与讨论

2.1 晶化率

采用复合技术,通过改变热丝到衬底的距离,制得了一系列薄膜样品,样品的拉曼光谱分析图如图1所示。其中,样品a、b、c、d分别是热丝到衬底距离为1、1.5、2和2.5 cm的条件下所制备的。对拉曼峰进行分峰拟合并用公式(1)计算得到它们的晶化率分别为74%、61%、51%和34%。结果表明:晶化率随着衬底到热丝距离的减小而增大。原因是随着灯丝到衬底的距离的减小,衬底表面附近高温氢原子和反应基元($\text{SiH}_n, n < 4$)的浓度增加。在沉积多晶硅薄膜的过程中,高温氢原子起到了至关重要的作用,因为氢原子的质量非常轻,在与其它粒子发生碰撞的过程中非常容易获得动能。在高浓度氢气稀释的 SiH_4 条件下,主要的反应物是表面扩散系数较大的 SiH_3 ,这有利于薄膜晶化。如果关闭射频电源,只利用HWCVD技术沉积硅膜,制得的硅膜记为样品e,其拉曼光谱如图2所示。其中灯丝距离固定为1.5 cm,其它参数与上述试验完全一样,在这种情况下,该薄膜的晶化率为78%,高于同等条件下施加RF-PECVD后所得薄膜的晶化率(61%)。

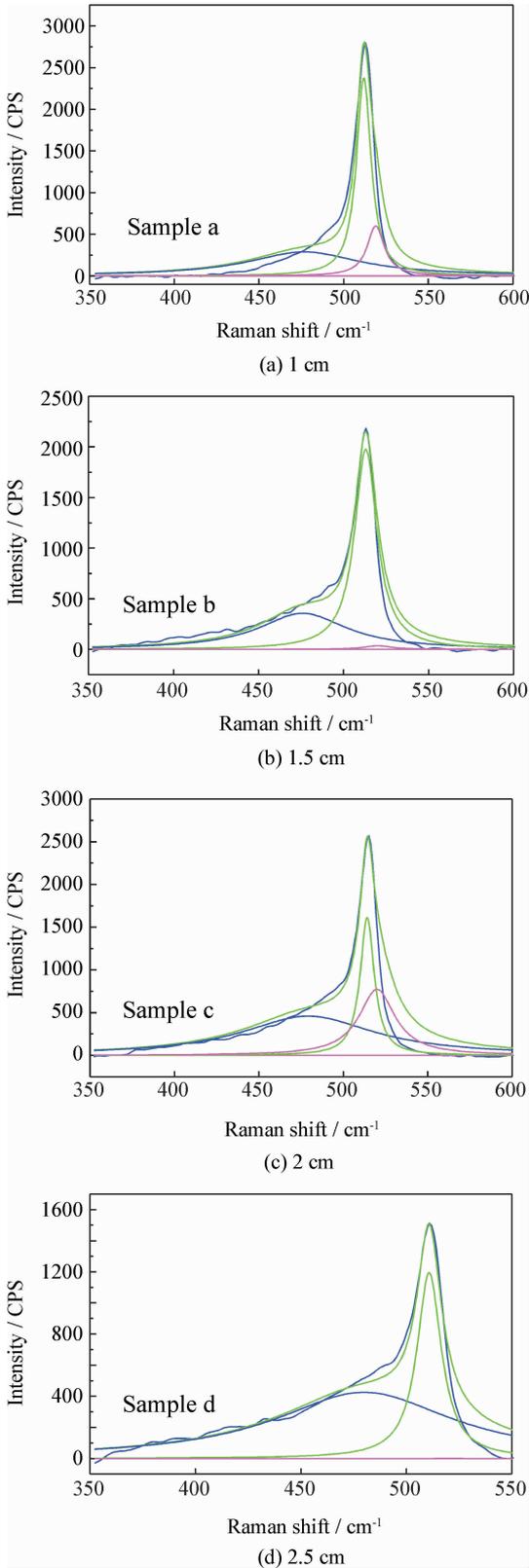


图1 HWCVD/RF-PECVD技术沉积硅薄膜的拉曼光谱图

Fig. 1 Raman spectra of the deposited films by HWCVD and RF-PECVD

在HWCVD基础上加入RF-PECVD,晶化率反而降低,原因是高温热丝加热气氛中, SiH_4 和 H_2 已高度分解。高频电场的引入,使得二者的分解继续增强, SiH_3 等粒子还会分解成其它产物,H的浓度和能量更大,轰击和刻蚀作用加强,薄膜晶化率随着离子轰击作用的加强而变差。

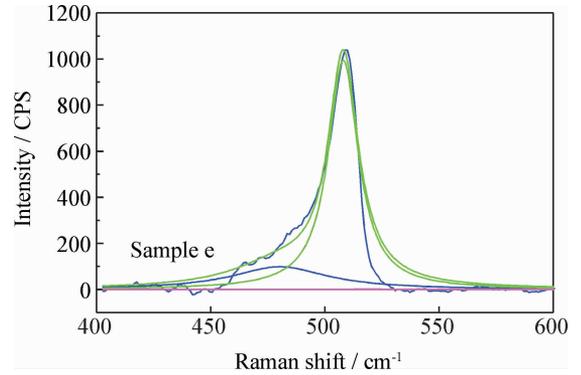


图2 HWCVD技术沉积硅薄膜的拉曼光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of the deposited film by HWCVD

如果只利用RF-PECVD技术,沉积硅薄膜记为样品f,其拉曼光谱如图3所示。图中只有一个中心波长在 480 cm^{-1} 的宽化拉曼峰,说明在没有热丝的条件下,沉积的硅薄膜晶化率低,是典型的非晶硅薄膜。

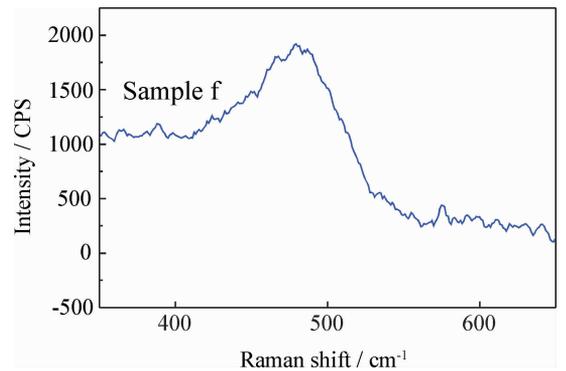


图3 RF-PECVD技术沉积硅薄膜的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of the film deposited by RF-PECVD

2.2 沉积速率

图4为表面轮廓仪测量的薄膜沉积速率与灯丝到衬底距离之间的关系曲线。由图可知,沉积速率随着灯丝到衬底距离的减小而增加,最大沉积速率为 0.73 nm/s 。这是因为随着距离的减小,衬底的温度越来越高,薄膜更容易沉积在衬底上。

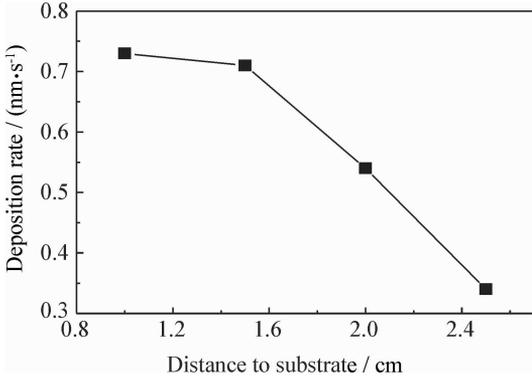


图 4 沉积速率与灯丝到衬底距离的关系

Fig. 4 The relationship between deposition rate and distance of the hot-wire to the substrate

2.3 晶体结构

不同灯丝到衬底距离下沉积薄膜的 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5 可知:样品距热丝较近时,在 28.44°,47.40°和 56.16°分别出现较强的衍射峰,它们分别对应于晶态硅的(111),(220)和(311)面衍射峰。随着衬底与热丝距离的增加,(220)和(311)面衍射峰的强度逐渐减弱,距离超过 2 cm 时,(311)面衍射峰几乎消失。与单晶硅的标准 XRD 图谱 ($I_{(111)} : I_{(220)} : I_{(311)} = 100 : 50 : 30$)比较发现,衬底到热丝距离在 1.5~2.5 cm 之间变化时,所得到的多晶硅薄膜的择优取向不明显。在距离降到较低时,薄膜的择优取向为(220)晶面,这种择优取向的多晶硅薄膜更适合制备太阳能电池^[10]。图 5 中样品 e 的(111)方向的衍射峰强度很大,与样品 a 相比其(220)方向的特征峰很小,这说明 RF-PECVD 有助于(220)晶面择优生长。

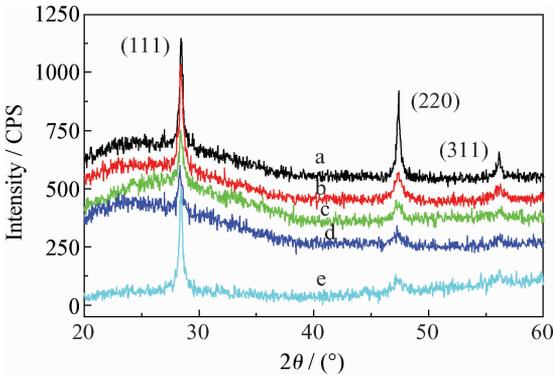


图 5 不同距离下沉积薄膜的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD spectra of the deposited films at different distance

XRD 衍射峰的半高宽能反映晶粒尺寸的大小,根据 Scherrer 公式可以近似估算晶粒大小随沉积条件的变化趋势^[11]:

$$\delta = \frac{k\lambda}{W \cos\theta} \tag{2}$$

这里 $k \approx 1$, λ 为 X 射线波长, W 是衍射峰的半峰宽, θ 为衍射面的 Bragg 角。对于多晶硅薄膜来说,通常衍射峰的宽化是由晶粒细化造成的^[11]。而由于本试验中所制备薄膜的晶粒多为尺寸大小不一的柱状晶,而谢乐公式的推导是建立在晶粒均匀的球形晶粒,因此,谢乐公式只能定性的描述晶粒大小的变化趋势。并不能准确的计算出晶粒的大小。由公式(2)推测,随距离的减小薄膜的半高宽逐渐变小,晶粒尺寸随之增大。而且在相同沉积工艺条件下,仅使用热丝化学气相沉积技术,所制备薄膜的(111)面衍射峰的半峰宽最小,对应的晶粒尺寸最大。这就是说,射频等离子体的引入,有利于获得晶粒细小的多晶硅薄膜,进而提高薄膜的致密性。

2.4 光学性能

用紫外可见光纤光谱仪分析薄膜的光学性能。因为硅元素半导体材料属于间接禁带半导体,其吸收系数和光子能量的关系如 Tauc 公式:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \tag{3}$$

其中 α 为半导体的吸收系数, B 为常数, $h\nu$ 为光子的能量, E_g 为半导体的禁带宽度。作 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 和 $h\nu$ 的图谱,在吸收边附近进行线性拟合,可估算出薄膜的光学带隙。

图 6 为不同硅薄膜的光学带隙 E_g 值。随着衬底到热丝距离的增加,制备样品的禁带宽度从

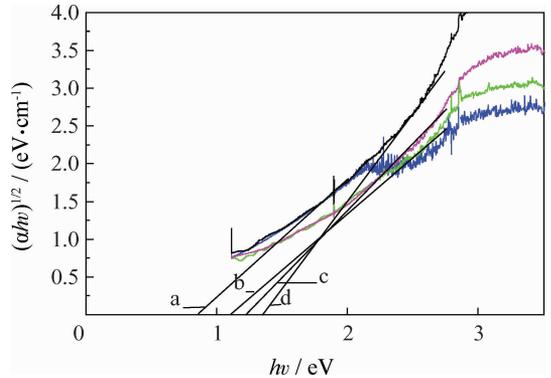


图 6 沉积薄膜的 Tauc 关系曲线

Fig. 6 Tauc' plot of the deposited films

0.86 eV 变化到 1.28 eV。这表明:随着衬底到热丝距离的增加,薄膜的晶化率降低,禁带宽度增大。这主要是因为非晶硅中的悬挂键和空位较多,态隙密度较高,载流子复合几率较大,导致载流子浓度较小。根据公式^[12]:

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} e^{-E_g/2K_b T} \quad (4)$$

其中 n_i 为载流子浓度, N_c 为导带有效能级密度, N_v 为价带有效能级密度。当载流子浓度减小时,禁带宽度增大。对比样品 b 和样品 e 的带隙宽度,结果如图 7 所示。可见,结合了 RF-PECVD 所沉积薄膜的带隙宽度比仅用 HWCVD 沉积薄膜的要小,这与薄膜的晶化率有关,晶化率越高,薄膜中的局部有序化程度越高,薄膜的晶格有序化程度越高硅薄膜的光学带隙越宽^[13]。

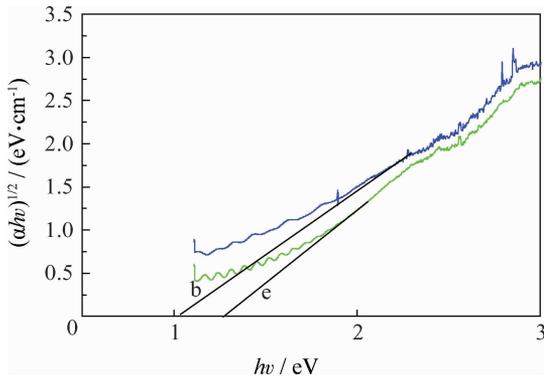


图 7 沉积薄膜的 Tauc 关系曲线

Fig. 7 Tauc' plot of the deposited films

3 结论

利用 HWCVD-PECVD、PECVD 和 HWCVD 的方法分别制备了硅薄膜。

(1) 利用 HWCVD-PECVD 复合技术改变热丝到衬底的距离,可知随着热丝到衬底距离的减小,晶化率变大。薄膜的择优生长取向由(111)晶面变为(220)晶面,薄膜的平均晶粒尺寸变大,禁带宽度随之减小。

(2) 只利用 HWCVD 技术,将导致薄膜晶化率上升,禁带宽度增加,薄膜的平均晶粒尺寸增大,其它沉积参数相同的情况下薄膜的择优取向由(220)晶面变为(111)晶面。

(3) 只利用 RF-PECVD 技术沉积的硅薄膜为非晶硅薄膜。

(4) RF-PECVD 技术的引入有助于获得晶

粒细小的多晶硅薄膜,有利于薄膜在(220)晶面生长。HWCVD 技术的引入有助于薄膜晶化。

参考文献

- [1] Meier J, Dubail S, Golay S, et al. Microcrystalline silicon and the impact on micromorph tandem solar cells [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 74(1): 457-467.
- [2] Rech B, Kluth O, Repmann T, et al. New materials and deposition techniques for highly efficient silicon thin film solar cells [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 74(1/2/3/4): 439-447.
- [3] Nasuno Y, Kondo M, Matsuda A. Microcrystalline silicon thin film solar cells prepared at low temperature using PECVD [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2002, 74(1/2/3/4): 497-503.
- [4] Tatsuo Shimizu, Staebler Wronski. Effect in Hydrogenated Amorphous Silicon and Related Alloy Films [J]. Invited Review Paper, 2004, 43(6A): 3257-68.
- [5] Staebler D L, Wronski C R. Reversible conductivity changes in discharge produced amorphous Si [J]. Applied Physics Letters, 1977, 31(4): 292-294.
- [6] Veprek S, Marecek V. The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport [J]. Solid-State Electronics, 1968, 11(7): 683-684.
- [7] Mai Y, Klein S, Carius R, et al. Open circuit voltage improvement of high-deposition-rate microcrystalline silicon solar cells by hot wire interface layers [J]. Applied Physics Letters, 2005, 87(7): 073503-073503-3.
- [8] 刘丰珍, 朱美芳, 冯勇, 等. 等离子体-热丝 CVD 技术制备多晶硅薄膜 [J]. 半导体学报, 2003, 24(5): 499-503.
- [9] 李国光, 杨恒青, 黄家明, 等. 用透射光谱确定非晶硅薄膜的厚度和光学参数 [J]. 红外研究, 1987, 6(5): 321-328.
- [10] Schropp R E I. Present status of micro-polycrystalline silicon solar cells made by hot-wire chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2004(451/452): 455-465.
- [11] Morales M. Structural and microstructural characterization of nano-crystalline silicon thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering [J]. Applied Physics Letters, 2005, 97(3): 34307-20.
- [12] 张艺, 沈为民. 固体电子学基础 [M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2005.
- [13] Mahan A H. On the influence of short and medium range order on the material band gap in hydrogenated amorphous silicon [J]. Journal of Applied Physics, 2004(96): 3818-26.

作者地址: 辽宁省大连市甘井子区凌工路 2 号 116024
大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室
Tel: (0411) 8470 6661 (张贵锋)
E-mail: gfzhangde@yahoo.com.cn