

功率密度对 VHF-PECVD 制备 $\mu\text{c-Si:H}$ 的影响*

郭学军 卢景霄[†] 文书堂 杨 根 陈永生 张庆丰 谷锦华

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

摘要: 在不同功率密度下用甚高频化学气相沉积(VHF-PECVD)法制备了一系列微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜,并对薄膜的微观结构进行了研究.重点研究了在较低的功率密度下,功率密度的改变对薄膜沉积速率和结晶状况的影响.结果表明,随着功率密度的提高,沉积速率逐渐加大,进一步提高功率密度时,沉积速率趋于饱和;与此同时,薄膜的孵化层厚度和形核密度随功率密度而变化.

关键词: $\mu\text{c-Si:H}$; VHF-PECVD; 功率密度; 孵化层; 成核密度

PACC: 8115H; 7360F

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2008)06-1160-04

1 引言

近年来,太阳能电池稳步走向薄膜化^[1].微晶硅具有较高的光吸收系数和很好的稳定性,因而在薄膜太阳能电池的研究中受到了广泛的关注.然而,一般认为微晶硅是间接带隙材料,用作太阳能电池有源层(本征层)时,为保证充分的光吸收,其厚度一般在 $1\sim 2\mu\text{m}$ 左右.所以提高其沉积速率成为降低生产成本的关键.和射频化学气相沉积(RF-PECVD)相比,甚高频化学气相沉积(VHF-PECVD)产生的等离子体中电子密度大,电子温度较低,高能粒子损伤较小^[2],因而广泛应用于微晶硅薄膜的高速沉积.

目前,国际上甚高频化学气相沉积微晶硅领域已经取得了很大进展:2006年,瑞士纳沙泰尔(Neuchâtel)大学采用 VHF-PECVD 技术制备出了效率为 9.9% 的单结微晶硅电池^[3];2006年,日本广岛大学采用 VHF-PECVD 技术已经使微晶硅的沉积速率达到 12nm/s ^[4].国内关于微晶硅的研究也在逐渐深入^[5,6].

本文的研究目的就是探讨采用甚高频化学气相沉积时,功率密度对沉积速率和薄膜质量的影响.

2 实验

所有样品均在沈科仪研制的高真空四室连续的 PECVD 系统的本征室制备.甚高频电源为英国 Coaxial Power systems 公司 RFA 300Wb 系列.在保持其他参数不变的条件下,仅改变功率密度的大小,重点考察功率密度对沉积速率和薄膜质量的影响.设定激发频率为 75MHz,硅烷浓度为 3%,沉积气压为 300Pa.用分光光度计(日本岛津 UV-3100)测量材料的厚度;用喇曼谱仪(Renishaw 2000)和 XRD(X'Pert PRO)表征材料

的结晶状况,并对材料的喇曼谱进行了三峰高斯拟合,用强度比 $X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{510} + I_{520} + I_{480})$ 来估算材料的晶化率.式中 I_{520} 是晶硅的特征峰强度, I_{480} 是非晶硅的特征峰强度, I_{510} 一般被认为是小晶粒散射产生的.

3 结果与讨论

3.1 沉积速率随功率密度的变化

沉积速率随功率密度的变化如图 1 所示,实验中薄膜厚度在 350nm 左右.在硅烷浓度为 3%,沉积气压为 300Pa 的条件下,随着功率密度的提高,材料的沉积速率逐渐增大,并在功率密度为 0.18W/cm^2 时趋于饱和.这是因为提高功率密度,等离子体中电子密度增加,与硅烷分子碰撞的几率加大,硅烷分解更加充分,等离子体中的成膜前驱物(主要是 SiH_3)增多,成膜反应加快.但是气体中的硅烷分子数量是有限的,在功率密度为 0.18W/cm^2 时,硅烷分子几乎全部分解,也就是说硅烷

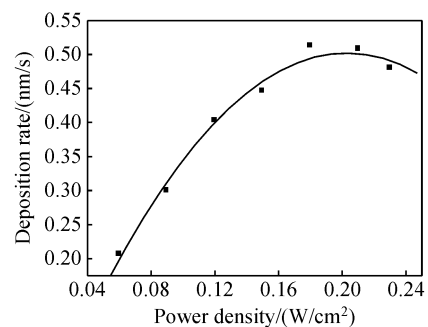


图 1 硅薄膜沉积速率随功率密度的变化
Fig. 1 Deposition rate of silicon films varied with power density

* 国家重点基础研究发展计划资助项目(批准号:2006CB202601)

[†] 通信作者. Email: jxlu@zzu.edu.cn

2007-10-25 收到, 2007-11-27 定稿

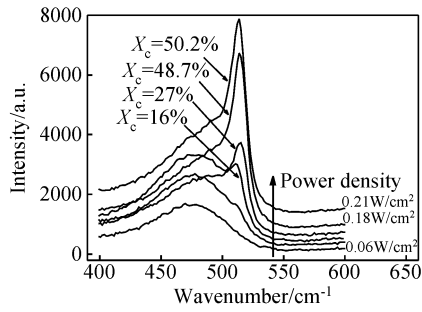


图 2 不同功率密度下制备薄膜的喇曼散射谱线(薄膜厚度约 300nm)
Fig.2 Raman testing results of samples prepared under different power density (the thickness of samples was about 300nm)

耗尽,等离子体中成膜前驱物数量不再增加,硅薄膜的生长速率难以提高;继续增加功率密度,电子与氢分子碰撞加剧,氢气分解更加充分,氢原子数量增加,对薄膜的刻蚀作用加剧^[7],沉积速率开始降低。

3.2 结晶状况的喇曼表征

图 2 为不同功率密度下沉积的硅薄膜的喇曼谱线,图中标示出了三峰高斯拟合计算出的薄膜的晶化率.从图可以看出,随着功率密度的提高,硅薄膜先由非晶状态转变为微晶状态,然后微晶硅薄膜的晶化率逐渐增大.当功率密度高到使硅烷处于耗尽状态时,晶化率则趋于稳定.这可能是因为随着功率密度的提高,等离子体中氢原子数量增多,刻蚀弱 Si—Si 键形成结晶网络的能力增强^[7];同时生长面上较多的氢附着也增大了成膜先驱物在膜表面的扩散长度^[8].这两者共同导致了硅薄膜晶化率的提高。

3.3 X 射线衍射分析

不同功率密度下制备的样品,其 X 射线衍射(XRD)谱线如图 3 所示.从 XRD 谱线可以看出,随着功率密度的提高,材料的(111),(220),(311)取向的峰值(分别位于 $28^\circ, 47^\circ, 56^\circ$ 位置)均减弱,说明材料晶化率是逐渐下降的,Matsuda^[9]的实验结果中也可观察到这一点,这和喇曼测试结果刚好相反.造成这种差异的原因是这两种测试手段的收集深度是不同的,我们采用

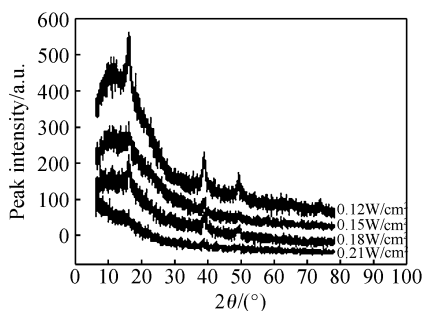


图 3 不同功率密度下制备薄膜的 X 射线衍射谱线(薄膜厚度约 300nm)
Fig.3 X-ray diffraction spectra of samples prepared under different power densities (the thickness of samples was about 300nm)

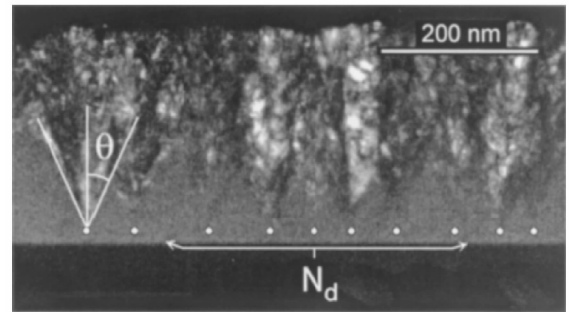


图 4 PECVD 沉积的微晶硅的透射电镜微观形貌
Fig.4 Cross-sectional TEM image for $\mu\text{c-Si:H}$ deposited by PECVD^[11]

的喇曼测试仪的激光源为 Ar 532nm,测量微晶硅时其穿透深度大约为 $100\sim 200\text{nm}$ ^[10],尤其是当材料晶化率较低时,穿透深度会更小,它反映的只是材料表层的结晶状况;而 XRD 的有效测试深度在 $4\sim 6\mu\text{m}$ 以上,因而我们认为 XRD 更能从总体上说明材料的结晶状况。

3.4 综合分析

3.4.1 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的生长过程

图 4(引自文献[11])为 PECVD 技术沉积的 $\mu\text{c-Si:H}$ 的透射电镜形貌,图中标出了一个典型的锥状微晶硅结构,靠近衬底的白点表示晶核,衬底和锥状微晶硅之间的部分即为孵化层(非晶层).孵化层厚度在几十到几百纳米之间^[12],甚至可以达到 500nm ^[13].而本实验中薄膜厚度在 300nm 左右,所以孵化层在本实验制备的薄膜中占很大比重,总体结晶状况很大程度上取决于孵化层的厚度。

我们做了另一组实验,形象地说明了微晶硅的孵化、形核和结晶的过程,同时也说明了喇曼测试的局限性.图 5 为采用喇曼谱表征的薄膜结晶状况随沉积时间的变化.可以看出,刚开始(10min)薄膜为非晶,或者称为孵化层;随着沉积时间的增加(15min),薄膜的喇曼谱线在 517cm^{-1} 出现一个“肩膀”,表明已经发生了形核,并且微晶硅已经开始生长;继续沉积(30min),微晶硅进一步生长,处于上层的微晶相掩盖了下层的非晶硅,喇曼谱线上已经找不到非晶相了。

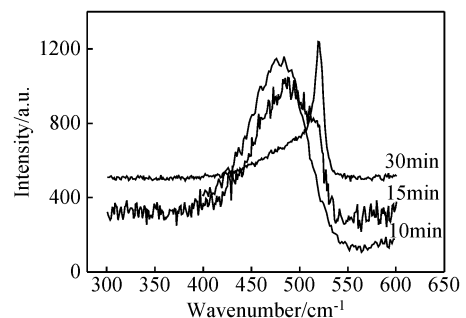


图 5 不同沉积时间(厚度不同)的硅薄膜的喇曼测试结果
Fig.5 Raman spectra of samples prepared with different deposition times (different film thicknesses)

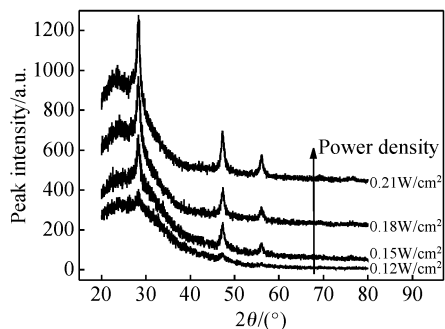


图 6 不同功率密度下制备的薄膜的 XRD 谱线(薄膜厚度约 600nm)
Fig. 6 X-ray diffraction spectra of samples prepared under different power densities (the thickness of samples was about 600nm)

3.4.2 孵化层的厚度随功率密度的变化

喇曼测试显示,随着功率密度的提高,硅薄膜表层的晶化率逐渐提高;而 XRD 测试结果则显示薄膜整体晶化率逐渐降低.综合喇曼和 XRD 两种测试结果,我们认为:随着功率密度的增加,结晶前的非晶孵化层厚度是逐渐增加的,而孵化层又在薄膜中占很大比重,导致薄膜整体结晶状况下降.这样就解释了 XRD 的测试结果.

从生长过程来解释:随着功率密度的增加,生长速率提高很快,材料愈加疏松,应力密度减小,应力(主要是压应力)积累作用减弱.然而,只有应力达到一定阈值时才会发生形核和结晶生长^[14~16].由此可见,沉积越快,材料越疏松,为了使应力达到一定阈值所需的孵化层厚度越厚.

3.4.3 开始形核后,成核密度随功率密度的变化

本实验中,薄膜的表层是形核刚结束后的微晶生长层,微晶硅还没有充分生长.XRD 测试说明功率密度较高时,薄膜孵化层很厚;喇曼测试又说明高功率密度制备的薄膜的表层结晶状况很好,说明随着功率密度的增加,形核密度急剧增加,处于上层的结晶层很快便掩盖了厚的孵化层,表层结晶状况急剧好转.这样就解释了喇曼测试结果.

一个临界晶核成为稳态晶核的几率可以表示为^[17]:

$$\omega = R m_a$$

其中 R 代表沉积速率,可用原子数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)为单位,也可用厚度/s 为单位; m_a 代表俘获面积,即每一个沉积原子(或原子团)在驻留时间内可以经过的衬底面积.

随着功率的增加,等离子体中产生的成膜先驱物增加,单位时间内到达膜表面的基团数目(R)增多;同时,原子团在生长面上的扩散能力增强,如果假设驻留时间不变,那么俘获面积(m_a)也是增加的.因而成核密度增加.

可以预期,进一步增加薄膜厚度,非晶孵化层在薄膜中占的比重越来越小,结晶状况应当随着功率密度的提高而变好,因为晶化率是和成核密度成比例增加的^[18].

为了验证这一想法,实验中又把薄膜厚度做到了 650nm 左右,并再一次做了 XRD 测试,结果如图 6 所示.证明了当薄膜厚度达到可以掩盖孵化层时,结晶状况是随着功率密度的提高而变好的,这也说明了形核密度确实随着功率密度的增加而增加.

4 结论

在不同的功率密度下,采用 VHF-PECVD 制备了一系列微晶硅材料.测试结果显示,随功率密度的增加,薄膜的生长速率逐渐提高,在硅烷耗尽时趋于饱和;材料的非晶孵化层厚度随功率密度的增加逐渐增加,导致薄膜的整体晶化率逐渐下降;形核以后,成核密度随功率密度的增加而急剧增加,薄膜结晶状况迅速好转.

参考文献

- [1] Lu Jingxiao, Zhang Yuxiang, Wang Haiyan, et al. The trend of changing silicon wafer-based solar cells gradually into thin films. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2006, 27(5): 444 (in Chinese) [卢景霄, 张宇翔, 王海燕, 等. 硅太阳能电池稳步走向薄膜化. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 444]
- [2] Shah A, Vallat-Sauvain E, Torres P, et al. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD: a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Materials Science and Engineering*, 2000, B69/70: 219
- [3] Bailat J, Dominé D, Schlüchter R, et al. High-efficiency P-I-N microcrystalline and micromorph thin film silicon solar cells deposited on LPCVD ZnO coated glass substrates. *Proceedings of the 4th WCPEC Conference, Kona Island, Hawaii, USA, 2006*: 1533
- [4] Kosku N, Miyazaki S. Insights into the high-rate growth of highly crystallized silicon films from inductively coupled plasma of H_2 -diluted SiH_4 . *Thin Solid Films*, 2006, 511/512: 265
- [5] Zhang Xiaodan, Zhang Farong, Zhao Ying, et al. Fabrication of 1nm/s high deposition microcrystalline silicon and its application in solar cell. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2007, 28(2): 209 (in Chinese) [张晓丹, 张发荣, 赵颖, 等. 1nm/s 高速率微晶硅薄膜的制备及其在太阳能电池中的应用. *半导体学报*, 2007, 28(2): 209]
- [6] Wang Liujiu, Zhu Meifang, Liu Fengzhen, et al. Structural and optoelectronic properties of polycrystalline silicon thin films prepared by hot-wire chemical vapor deposition at low temperatures. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(11): 2934 (in Chinese) [王六九, 朱美芳, 刘丰珍, 等. 热丝化学气相沉积技术低温制备多晶硅薄膜的结构与光电特性. *物理学报*, 2003, 52(11): 2934]
- [7] Tsai C C, Anderson G B, Thompson R, et al. Control of silicon network structure in plasma deposition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1989, 114: 151
- [8] Matsuda A. Formation kinetics and control of microcrystallite in $\mu\text{c-Si:H}$ from glow discharge plasma. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1983, 59/60: 767
- [9] Matsuda A. Microcrystalline silicon growth and device application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338~340: 1
- [10] Graf U, Meier J, Kroll U, et al. High rate growth of microcrystalline silicon by VHF-GD at high pressure. *Thin Solid Films*, 2003, 427: 37
- [11] Collins R W, Ferlauto A S, Ferreira G M, et al. Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry. *Solar Energy Materials & Solar cells*, 2003, 78: 143
- [12] Fujiwara H, Kondo M, Matsuda A. Microcrystalline silicon nuclea-

- tion sites in the sub-surface of hydrogenated amorphous silicon. *Surface Science*, 2002, 497: 333
- [13] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E, et al. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials & Solar cells*, 2003, 78: 469
- [14] Fujiwara H, Kondo M, Matsuda A. Nucleation mechanism of microcrystalline silicon from the amorphous phase. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338~340: 97
- [15] Kimura Y, Katoda T. Effects of strain on crystalline of amorphous silicon characterized by laser Raman spectroscopy. *Appl Surf Sci*, 1997, 117/118: 790
- [16] Kondo M, Fujiwara H, Matsuda A. Fundamental aspects of low-temperature growth of microcrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 2003, 430: 130
- [17] Wu Ziqin, Wang Bing. *Films growth*. Beijing: Science Press, 2001: 194 (in Chinese) [吴自勤, 王兵. 薄膜生长. 北京: 科学出版社, 2001: 194]
- [18] Vallat-Sauvain E, Bailat J, Meier J, et al. Influence of the substrate's surface morphology and chemical nature on the nucleation and growth of microcrystalline silicon. *Thin Solid Films*, 2005, 485: 77

Effect of Power Density on the Properties of $\mu\text{c-Si:H}$ Deposited by VHF-PECVD*

Guo Xuejun, Lu Jingxiao[†], Wen Shutang, Yang Gen, Chen Yongsheng,
Zhang Qingfeng, and Gu Jinhua

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

Abstract: $\mu\text{c-Si:H}$ films were deposited under different power density by VHF-PECVD. The microstructure of the films was investigated. The effect of power density on the deposition rate and crystallization of $\mu\text{c-Si:H}$ was studied extensively. This study shows that as the power density increased, the deposition rate first increased gradually and then saturated. The thickness of the incubation layer and the nucleation density varied with power density.

Key words: $\mu\text{c-Si:H}$; VHF-PECVD; power density; incubation layer; nucleation density

PACC: 8115H; 7360F

Article ID: 0253-4177(2008)06-1160-04

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (No. 2006CB202601)

[†] Corresponding author. Email: jxlu@zzu.edu.cn

Received 25 October 2007, revised manuscript received 27 November 2007