

弱硼掺杂补偿对氢化微晶硅薄膜 制备与特性的影响*

黄君凯 杨恢东[†]

(暨南大学电子工程系, 广州 510632)

摘要: 研究了弱硼掺杂补偿对甚高频等离子体增强化学气相沉积方法生长氢化微晶硅薄膜($\mu\text{-Si-H}$)及材料特性的影响. 实验发现, 随着弱硼补偿剂量的增大, $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的沉积速率先减小后增加, 变化范围约为 0.7 ~ 0.8 nm/s. 相比较而言, 材料的结晶度以及晶粒的平均颗粒尺寸则呈现出先增后减的变化, 且变化的幅度较大, 当弱硼补偿剂量大于 2.5 ppm 时, 过度的弱硼补偿将导致 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结晶状况恶化. 此外, 光敏性、暗电导及电导激活能的测量结果进一步表明, 弱硼补偿显著影响 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的光电特性, 弱硼补偿剂量为 2.5 ppm 左右时, 材料的光电特性最为理想. 因此, 优化弱硼补偿剂量是获得器件级质量 $\mu\text{-Si-H}$ 材料的有效途径.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积; 氢化微晶硅薄膜; 弱硼掺杂补偿

PACC: 8115H; 7280N; 7360F

中图分类号: TN304.055

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)06-1164-05

1 引言

近年来, 低温沉积的氢化微晶硅($\mu\text{-Si-H}$)薄膜在太阳能电池^[1,2]与薄膜晶体管^[3]等研究领域得到了越来越广泛的应用. 尤其在 PIN 型微晶硅薄膜太阳能电池的研究中, 获得质量优良的本征微晶硅(本征层)材料已成为广大研究人员的共识. 然而, 由于 $\mu\text{-Si-H}$ 具有间接带隙, 为保证充分的光吸收, 作为太阳能电池有源层材料的厚度通常达几个微米^[4], 因此提高 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的沉积速率成为 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜研究的热点^[5-7]. 其中, 甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术与常规的 RF-PECVD 技术能够很好地兼容, 因此在 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的制备研究中得到了广泛关注并取得了较大的进展^[8-15]. 然而, 沉积速率的提高通常会导致材料质量的下降, 一般说来, 高速沉积的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜通常为弱 n 型. 为了获得质量优良的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜, 人们在实验上作了多种尝试, 概括说来主要有三种手段: 一是提高系统的本底真空度; 二是采用气体

纯化器^[16]; 三是进行弱硼掺杂补偿^[17]. 相比较而言, 前两种措施都要增大设备的费用投入, 不利于降低 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜太阳能电池的成本, 而第三种技术只要得到合理应用, 可以成为获得较好的本征 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜材料的低成本方法. 因此, 本文采用弱硼掺杂补偿方法, 对本征 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的制备与特性进行了研究.

2 实验

实验中所用的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜都是在平行板电容耦合方式的 VHF-PECVD 系统中制备. 衬底为 Corning 7059 玻璃, 电极为方形(4cm × 6cm), 其间距为 2.5cm, 衬底温度的恒定由一自动控温的辐射加热器来实现, 甚高频电源的频率为 60 ~ 90 MHz, 功率范围为 0 ~ 100 W, 真空室的底真空约为 1×10^{-4} Pa, 弱硼补偿的剂量则通过质量流量计予以控制. 实验中共制备了 5 个不同硼补偿剂量的典型样品, 其他制备条件均相同: 甚高频电源频率为 60 MHz, 功率为 24 W, 衬底温度为 200 °C, 硅烷浓度

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(批准号: G20000282-2, G20000282-3)

黄君凯 男, 1964 年出生, 副教授, 主要从事半导体薄膜材料与集成电路设计研究.

杨恢东 男, 1967 年出生, 博士, 副教授, 主要从事半导体薄膜材料与器件研究.

[†] 通信联系人, Email: yanghuidong@sohu.com

2004-09-12 收到, 2005-02-01 定稿

为 4%，工作气体压强为 60Pa，气体流量为 100sccm。样品的厚度通过光学多道分析器 (OMA) 测量透射反射谱获得，由此进一步可以得到 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的沉积速率。样品的结构特性由 Raman 光谱予以表征，Raman 光谱由 Renishaw MKI2000 型显微 Raman 光谱仪测量，光源为 He-Ne 激光器的 632.8nm 线，激光功率小于 10mW，光谱分辨率小于 1cm^{-1} 。 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的光暗电导率与电导激活能的测量在我们自制的实验装置上进行，电导率的测量采用真空蒸发的共面 Al 电极 (电极间距为 1mm) 通过 Keithly 617 型繁用表完成。其中光电导率的测量在 AM1.5, $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 的光照条件下进行，电导激活能的测量在真空状态下进行，测量的温度范围为 20~200。

3 结果与讨论

图 1 是弱硼补偿对微晶硅薄膜沉积速率的变化曲线。由图 1 可知，采用甚高频可以有效提高微晶硅材料的沉积速率，而且随着弱硼补偿剂量的增加，沉积速率呈现出先减后增的变化，但是变化的幅度并不大，约介于 0.7~0.8nm/s 之间。由 Raman 光谱测量结果可以得知，沉积速率的这种变化主要取决于材料结晶特性的变化。因为，通常非晶材料比相应的晶体材料的沉积速率要高。

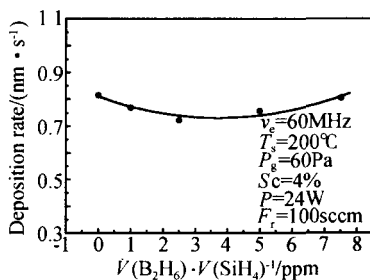


图 1 沉积速率随硼补偿剂量的变化曲线

Fig. 1 Deposition rates of $\mu\text{-Si-H}$ thin films deposited under different dose of B_2H_6 -compensation

Raman 光谱测量作为分析薄膜结构特性的重要手段，在 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜材料的研究中得到广泛应用。对 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的 Raman 光谱测量结果作如下处理：将 Raman 光谱的 TO 模高斯分解成三部分， 480cm^{-1} 附近的峰对应于薄膜中的非晶硅， 520cm^{-1} 的峰位为晶体颗粒的散射成分， 500cm^{-1} 附

近的峰位则对应晶粒间界面键角膨胀所引起的散射成分^[18]、由这三个散射峰的面积可以估算出薄膜的结晶体积分数 X_c ($X_c = (I_{500} + I_{520}) / (I_{480} + I_{500} + I_{520})$)^[19]，而且在计算过程中还必需考虑晶体硅和非晶硅散射界面存在的差异^[20]。此外， $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜中晶粒的平均尺寸 d 也可以根据 Cardora 公式予以估计^[21]。图 2 是不同弱硼补偿条件下沉积的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的 Raman 光谱，可以估算得到如图 3 所示的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结晶体积分数 X_c 和平均晶粒尺寸 d 。图 3 的结果更清楚地表明， $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结构特性对弱硼补偿剂量十分敏感。当采用 2.5ppm ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{SiH}_4$) 及以下的剂量时，弱硼补偿可以使得 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结晶体分数 X_c 和平均晶粒尺寸 d 都有所增大；而当掺硼剂量大于 2.5ppm 后，薄膜的 X_c 和 d 随硼掺杂剂量的增大而迅速减小，如掺硼剂量为 7.5ppm 时，薄膜的晶化体积分数不到 20%，平均晶粒尺寸约为 2.2nm，类似于纳米结构的特征^[21,22]。因此，适量的弱硼补偿可以有效地改善过渡区 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结构特性，但是如果弱硼补偿过度则会使得 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜结晶状况恶化。

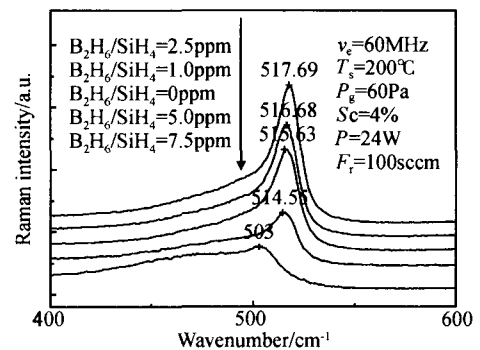
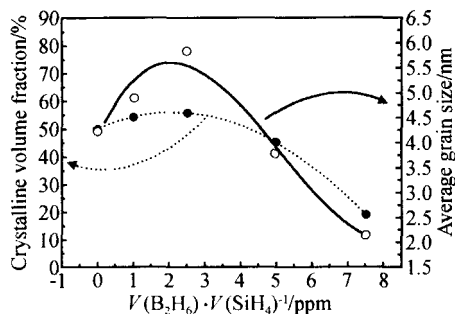


图 2 不同弱硼补偿条件下制备的 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra for $\mu\text{-Si-H}$ thin films deposited under dose of B_2H_6 -compensation

由于微晶材料比对应的非晶材料生长过程更加缓慢，因此由 Raman 光谱的测量结果，可以更好地理解图 1 中 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的沉积速率的变化。当弱硼补偿的剂量低于 2.5ppm 时，随着弱硼补偿剂量的增加， $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的结晶体积分数增大，材料的生长过程中晶体生长方式得以加强，因此 $\mu\text{-Si-H}$ 薄膜的沉积速率降低；而当弱硼补偿的剂量大于

图 3 x_c 和 d 随弱硼补偿剂量的变化Fig. 3 x_c and d with different dose of B_2H_6 -compensation

2.5 ppm 以后,情况则刚好相反.当然, μc -Si:H 薄膜沉积速率的变化并不与其结晶体积分数的变化成很好的比例关系,这也表明,弱硼掺杂补偿过程中 B_2H_6 的引入,使薄膜生长表面的反应过程受到了影响.对此更进一步的研究工作,将另文报道.

弱硼补偿中另一个不可忽视的问题是对 μc -Si:H 薄膜光电特性的影响.图 4 则为弱硼补偿剂量对材料光敏特性的影响,而被测样品的暗电导与电导激活能的测量结果如图 5 所示.图 4 的结果表明:随着弱硼补偿剂量的增加, μc -Si:H 薄膜的光敏性呈现出与其平均颗粒尺寸较为相似的变化.这一结果说明,一方面弱硼补偿可以改善薄膜的光敏性,另一方面,过量的硼掺杂又将使得材料的光敏性恶化.由图 5 可知,随着弱硼补偿剂量的增加, μc -Si:H 薄膜的暗电导呈现出先减后增的变化,而相应的电导激活能的变化则正好相反.当弱硼补偿剂量为 2.5 ppm 时,能够有效地将 μc -Si:H 薄膜的费米能级控制在带隙的中央附近(暗电导 $D = 8.37 \times 10^{-6}$ s/cm,电导激活能 $E_a = 0.46$ eV);而当弱硼补偿的剂量进一步增加时,薄膜的暗电导增大,相应的电导激活能减小,材料的本征特性变差,表现为较强的 n 型.由于硼掺杂本身可以增加 μc -Si:H 薄膜中的缺陷态,适量的弱硼补偿能改善材料的结晶度,使材料具有更好的本征特性,但过量的硼掺杂反而使材料的电学特性变坏,光敏性下降.因此,严格控制弱硼补偿过程中硼掺杂剂量,是获得质量优良的 μc -Si:H 薄膜材料并提高相应的太阳能电池质量的关键.

应当指出的是,试验结果还表明,弱硼补偿剂量的优化与 μc -Si:H 薄膜的沉积条件密切相关,限于篇幅,这里不做赘述.因此,只有在具有较好稳定性的沉积系统中,弱硼补偿才能够成为获得器件级质

量 μc -Si:H 薄膜的有效途径.

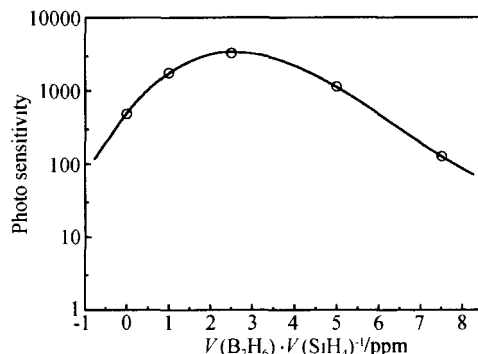


图 4 弱硼补偿剂量条件下薄膜的光敏性

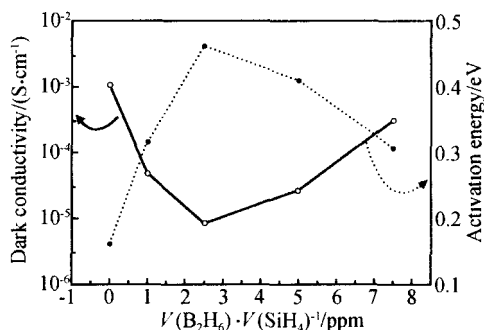
Fig. 4 Photo sensitivities of samples deposited under different dose of B_2H_6 -compensation

图 5 不同弱硼补偿剂量条件下薄膜的暗电导与激活能

Fig. 5 Dark conductivity and activate energy for samples deposited under different dose of B_2H_6 -compensation

4 结论

综上所述,为解决 μc -Si:H 薄膜沉积过程中的弱 n 型问题所采用的弱硼掺杂补偿技术,对 μc -Si:H 薄膜沉积速率、结构及光电特性都将产生影响.合适剂量的弱硼补偿,可以有效地解决微晶硅薄膜的弱 n 型问题,是获得器件级质量 μc -Si:H 薄膜材料的有效途径.然而,弱硼补偿过程中引入的硼杂质增加了 μc -Si:H 薄膜中的缺陷态,从而影响材料的光电性能,过量的硼掺杂将使材料的光电特性恶化.因此,采用弱硼补偿方法获得本征 μc -Si:H 薄膜的沉积,必须严格控制沉积工艺以实现掺硼剂量的优化,才能提高微晶硅材料及相应的薄膜硅基太阳能电池的质量.

参考文献

- [1] Meier J, Fluckiger R, Keppner H, et al. Complete microcrystalline p-i-n solar cell-crystalline or amorphous cell behavior. *Appl Phys Lett*, 1994, 65(7): 860
- [2] Shah A, Torres P, Tscharnner R, et al. Photovoltaic technology: the case for thin-film solar cells. *Science*, 1999, 285: 692
- [3] He S S, Williams M J, Stephens D J, et al. Fabrication and performance of thin film transistors, TFTs, incorporating doped $\mu\text{-Si}$ source and drain contacts, and boron-compensated $\mu\text{-Si}$ channel layers. *J Non-Cryst Solids*, 1993, 164 ~ 166: 731
- [4] Vetter O, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline silicon: a new material for photovoltaics. *Solar Cell Materials & Solar Cells*, 2000, 62: 97
- [5] Shibata N, Fukuda K, Ohtoshi H, et al. Preparation of polycrystalline silicon by hydrogen-radical-enhanced chemical vapor deposition. *Jpn J Appl Phys*, 1987, 26: L10
- [6] Matsumura H. Study on catalytic chemical vapor deposition method to prepare hydrogenated amorphous silicon. *J Appl Phys*, 1989, 65(11): 4396
- [7] Prasad K, Finger F, Dubail S, et al. Deposition of phosphorus doped microcrystalline silicon below 170 °C at 70MHz. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 137/138: 681
- [8] Luysberg M, Hapke P, Carius R, et al. Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies. *Phil Mag A*, 1997, 75(1): 31
- [9] Goerlitzer M, Torres P, Beck N, et al. Structural properties and electronic transport in intrinsic microcrystalline silicon deposited by the VHF-GD technique. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 227 ~ 230: 996
- [10] Shah A, Vallat-Sauvain E, Torres P, et al. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si}$ -H) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Mat Sci Eng*, 2000, B69/70: 219
- [11] Yang H D, Wu C Y, Mai Y H, et al. Fabrication of hydrogenated microcrystalline silicon thin films at low temperature by VHF-PECVD. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2002, 23: 902
- [12] Yang H D, Wu C Y, Mai Y H et al. High growth-rate deposition of $\mu\text{-Si}$ -H thin film at low temperature with VHF-PECVD. *Int J Mod Phys B*, 2002, 16(28/29): 4259
- [13] Yang Huidong, Wu Chunya, Li Hongbo, et al. Diagnosis of VHF plasma with optical emission spectroscopy. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(9): 2324 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 李洪波, 等. VHF 等离子体光发射谱 (OES) 的在线监测. *物理学报*, 2003, 52(9): 2324]
- [14] Zhu Feng, Zhang Xiaodan, Zhao Ying, et al. Effect of silane concentration on intrinsic microcrystalline silicon. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2004, 25(12): 1624 (in Chinese) [朱锋, 张晓丹, 赵颖, 等. 硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响. *半导体学报*, 2004, 25(12): 1624]
- [15] Yang Huidong, Wu Chunya, Huang Junkai, et al. Optical emission spectroscopy (OES) investigation on VHF plasma and its glow discharge mechanism during the $\mu\text{-Si}$ -H film deposition. *Thin Solid Films*, 2005, 472(1/2): 125
- [16] Shah A, Vallat-Sauvain E, Torres P, et al. Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si}$ -H) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics. *Mat Sci Eng*, 2000, B69/70: 19
- [17] Williams M J, Wang C, Lucovsky G. Photoconductivity and optical stability of intrinsic $\mu\text{-Si}$ films formed by remote plasma enhanced chemical vapor deposition. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 137/138: 737
- [18] Veprk S, Sarott F A, Iqbal Z. Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon. *Phys Rev B*, 1987, 36(6): 3344
- [19] Luysberg M, Hapke P, Carius R, et al. Structure and growth of $\mu\text{-Si}$ -H: investigation by TEM and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies. *Phil Mag A*, 1997, 75(1): 31
- [20] Tsu R, Gonzalez-Hernandez J, Chao S S, et al. Critical volume fraction of crystallinity for conductivity percolation in phosphorus-doped Si-F-H alloys. *Appl Phys Lett*, 1982, 40(6): 534
- [21] He Y, Yin C, Cheng G, et al. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1994, 75(2): 797
- [22] Peng Yingcai, Liu Ming, He Yuliang, et al. Conductive properties on doping nanometer silicon thin films. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2000, 21(3): 308 (in Chinese) [彭英才, 刘明, 何宇亮, 等. 掺杂 nc-Si-H 膜的电导特性. *半导体学报*, 2000, 21(3): 308]

Fabrication and Properties of Microcrystalline Silicon Deposited with VHF-PECVD Under Lightly Boron-Doping*

Huang Junkai and Yang Huidong[†]

(Department of Electronic Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstracts : The fabrication and properties of $\mu\text{-Si-H}$ thin films deposited with VHF-PECVD technique under different lightly boron-doping are investigated. With the increase of dose of B_2H_6 -compensation, the deposition rates of $\mu\text{-Si-H}$ thin films decrease firstly and then increase in a narrow range (0.7 ~ 0.8 nm/s). In contrast to deposition rates, the crystalline volume fraction and the average grain size vary more intensively in a reverse way, and the crystallinity of $\mu\text{-Si-H}$ thin films is obviously deteriorated as the dose of B_2H_6 -compensation exceeds 2.5 ppm. The further measurements of photo sensitivity, dark conductivity and active energy E_a show that the optical and electrical properties of $\mu\text{-Si-H}$ thin films strongly depend on dose of B_2H_6 -compensation and here the appropriate dose seems to be 2.5 ppm. So the dose of B_2H_6 -compensation should be optimized to achieve $\mu\text{-Si-H}$ thin films with device-grade quality deposited under VHF-PECVD technique.

Key words : very high frequency PECVD; hydrogenated microcrystalline silicon; lightly boron-doping compensation

PACC : 8115H; 7280N; 7360F

Article ID : 0253-4177(2005)06-1164-05

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G20000282-2, G20000282-3)

Huang Junkai male, was born in 1964, associate professor. He is engaged in research on semiconductor thin film materials and IC design.

Yang Huidong male, was born in 1967, PhD, associate professor. He is engaged in research on semiconductor thin film materials and devices.

[†] Corresponding author. Email: yanghuidong@sohu.com

Received 12 September 2004, revised manuscript received 1 February 2005

©2005 Chinese Institute of Electronics