

用生长/氢等离子体交替处理堆积层表面
技术制备微晶硅薄膜*

曾 涛¹ 胡跃辉^{1,†} 陈光华²

(1 景德镇陶瓷学院, 景德镇 333001)
(2 北京工业大学材料学院, 北京 100022)

摘要: 利用 HW-MWECR CVD 系统,用氢等离子体处理间隙生长堆积层表面技术,制备了一系列不同厚度的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜.发现,当薄膜厚度在 $0.55\mu\text{m}$ 以下时,样品具有较为典型的非晶硅特征,光电导衰退率很大;当薄膜厚度为 $0.60\sim 0.70\mu\text{m}$ 之间时,样品兼备非晶和微晶的特点,在这一厚度范围内,光电导随薄膜厚度变化非常敏感,光电导衰退率较小;当薄膜厚度为 $0.80\mu\text{m}$ 以上时,薄膜表现为明显的微晶硅性质,其光电导衰退率很小,通过模拟光照 53.5h ,其光电导几乎不变化.

关键词: LBL 生长技术; 微晶硅薄膜; 光电导衰退; 模拟光照
EEACC: 4250; 2520F; 0520F
中图分类号: TN304.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2007)08-1237-05

1 引言

微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜具有高电导率、很高的光电导稳定性.据报道,当 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中微晶体积达到一定条件时,不仅薄膜具有很好的光电导稳定性,而且还具有很高的光敏性,因而引起了太阳能电池工作者的重视,成为热门的研究课题^[1~3].由于 $\mu\text{c-Si:H}$ 在光伏方面的应用要求薄膜厚度很薄^[4],而薄膜中微晶生长与薄膜厚度非常敏感^[5],因此,探索微晶硅的生长工艺,是一项具有挑战意义的任务^[6].间断生长的同时用氢等离子体处理薄膜堆积层表面,实现薄膜的 LBL(layer-by-layer)生长技术是控制薄膜微晶含量和厚度的一种有效方法^[7,8].我们用 LBL 薄膜生长技术,在热丝辅助微波电子回旋共振等离子体化学气相沉积(HW-MWECR CVD)系统沉积得到了具有很高稳定性的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜.

2 实验

实验中对衬底 Si 片(用于测试红外透射谱)和玻璃(用于测试喇曼谱和光电特性),用脱脂棉沾上洗洁精后擦洗衬底表面,然后用去离子水冲洗干净;将衬底放入盛有去离子水的烧杯中,并在杯中放入少许洗洁精,然后加热至半沸(冒泡即可).将衬底超

声 $5\sim 8\text{min}$;用去离子水冲洗衬底,直至衬底表面无泡沫;用去离子水煮三遍;用稀 HCl(约 10%)煮至半沸,并用去离子水冲洗干净;再用去离子水煮三遍.烘干后放入真空室.沉积薄膜前用 H_2 等离子体对衬底预处理(轰击) 5min .衬底温度由直流加热陶瓷炉精密控制.气源采用 SiH_4 和 H_2 质量比为 20% 的混合气体,气体流量为 25sccm ,背景真空约为 $4\times 10^{-3}\text{Pa}$.样品制备条件如表 1.

样品制备采用间断生长,同时用氢等离子体处理薄膜堆积层表面,通过 LBL 生长技术制备,得到一系列不同厚度的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜.在薄膜生长过程中,采用 Das 等人^[7]的方法,在氢等离子体中,引入硅烷气体,分解硅烷产生硅烷等离子体,进行薄膜生长.通过周期性地中断硅烷气体,实现薄膜的间隙生长,薄膜在硅烷气体中断的时间间隔内,氢等离子体

表 1 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜沉积条件
Table 1 Deposition condition of $\mu\text{c-Si:H}$ film

背景真空/Pa	8.5×10^{-4}
硅烷流量($\text{SiH}_4/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$)/sccm	25
沉积压强/Pa	2
衬底温度/ $^{\circ}\text{C}$	170
微波功率/W	540
热丝到衬底的距离/mm	80
热丝温度/ $^{\circ}\text{C}$	1600
衬底材料	光学玻璃、单晶硅片
衬底到微波窗口的距离/mm	350

* 江西省自然科学基金(批准号:0612025)及江西省教育厅(批准号:赣教技字[2007]218 号)资助项目
† 通信作者,Email:8489023@163.com
2007-01-23 收到,2007-03-22 定稿

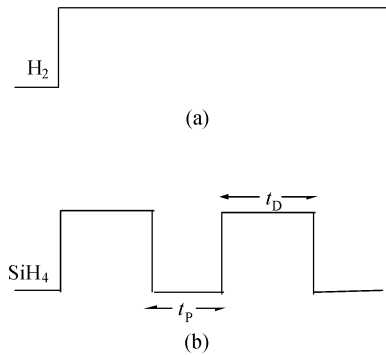


图 1 LBL 薄膜生长方法中的气体流量控制示意图 t_P 为氢等离子体处理薄膜堆积层表面时间, t_D 为薄膜生长时间.

Fig. 1 Schematic diagram for gas flow modulation in layer-by-layer growth scheme

处理薄膜堆积层表面. 薄膜生长和氢等离子体处理薄膜堆积层表面时间, 如图 1 所示^[7]. 薄膜沉积时间 t_D 设定为 90s, 氢等离子体处理薄膜堆积层表面时间 t_P 设定为 30s, 选用 LBL 方法中不同的薄膜生长周期, 沉积了薄膜厚度分别为 0.55, 0.60, 0.65, 0.70 和 0.80 μm 等一系列 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品.

3 结果与讨论

3.1 喇曼 (Raman) 散射谱测试结果

喇曼散射谱采用分辨率为 1.0cm^{-1} 的 RENISHAW (RM2000) 分光光度计得到, 光源用 2.3mW 的 Ar^+ 激光器 (波长为 514.5nm), 测量是在室温下进行. 测量样品沉积在石英玻璃衬底上. 图 2 表示了不同沉积厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品的喇曼谱, 图中显示, 对于薄膜厚度为 0.55 μm 的样品, 其类 TO 模的峰位在 489cm^{-1} , 主要表现为以非晶为主. 当薄膜厚度进一步增加到 0.60, 0.65, 0.70 和

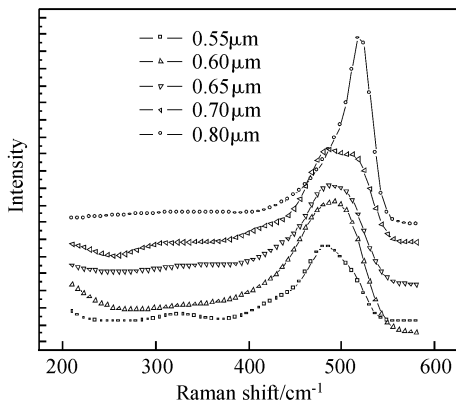


图 2 不同沉积厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品的喇曼谱

Fig. 2 Raman spectra of $\mu\text{c-Si:H}$ films with different stacked layer thicknesses

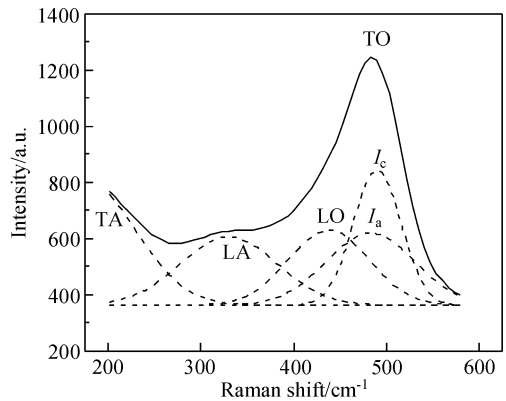


图 3 厚为 0.60 μm 的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品喇曼谱的高斯拟合
Fig. 3 A Gaussian fitting plot of Raman spectrum of $\mu\text{c-Si:H}$ film with a thickness of 0.60 μm

0.80 μm 时, 它们的类 TO 模的峰位分别蓝移到 497, 501, 513 和 519cm^{-1} . 明显偏离非晶硅的类 TO 模的峰位 (480cm^{-1}), 说明有微晶成分, 但对厚度为 0.60, 0.65 和 0.70 μm 的三个样品, 它们的类 TO 模峰的宽度与非晶类 TO 模峰相似, 因此, 这些样品具有明显的非晶和微晶的两相结构. 这种 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜的两相结构, 兼备有很好的光电导稳定性和较高的光敏性. 厚度为 0.8 μm 样品的类 TO 模峰位在 519cm^{-1} , 已经很接近晶体硅的类 TO 模峰位 (521cm^{-1}), 而且, 其类 TO 模峰的形状与晶体硅的相似, 说明这时样品含有很高的微晶成份.

对具有两相结构的微晶样品, 为了得到 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中晶相体积比 X_c , 可将喇曼谱中类 TO 模分成两部分^[9], 一部分对应在非晶网络中的晶体或晶界部分, 其峰位在 $489\sim 519\text{cm}^{-1}$ 之间, 对应峰的积分强度用 I_c 表示; 另一部分为非晶部分, 峰位在 480cm^{-1} , 其对应峰的积分强度用 I_a 表示. 这样就可定义 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜中晶相体积比 $X_c = I_c / (I_a + I_c)$. 图 3 为厚度为 0.60 μm 样品的喇曼谱类 TO 模高斯拟合示意图. 根据这一方法, 将这些样品类 TO 模分解得到的各部分积分强度, 及由此计算得到这些样品的晶相比如表 2 所示.

表 2 组成 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜喇曼谱类 TO 模各部分强度和晶相体积比

Table 2 Component intensities of Raman spectra TO-like mode of $\mu\text{c-Si:H}$ film and volume fraction of crystalline volume fraction

薄膜厚度 / μm	类 TO 模非晶相 部分强度 I_a	类 TO 模晶相部 分强度 I_c	晶相体积比 $X_c = I_c / (I_a + I_c)$
0.55	16509	5918	26%
0.60	21092	9888	31.9%
0.65	30813	31303	50.3%
0.70	34023	39055	53.4%
0.80	7993	38239	82.7%

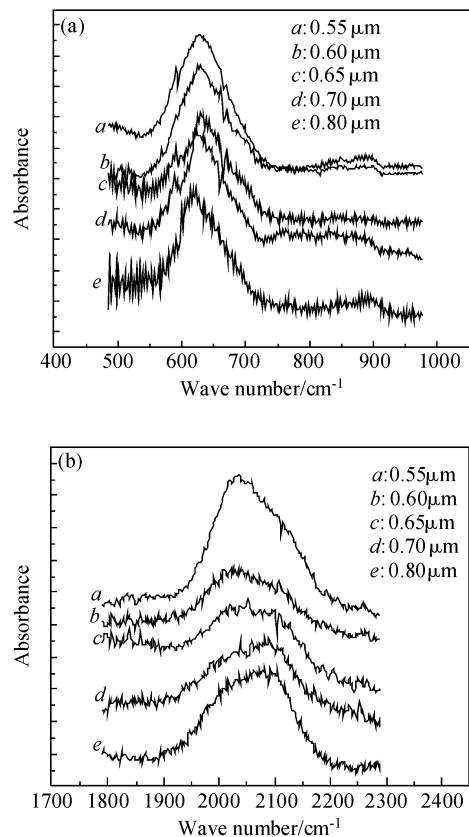


图 4 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜红外吸收谱峰位与厚度关系 (a) 不同厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜红外吸收谱摇摆模峰位; (b) 不同厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜红外吸收谱伸缩模峰位

Fig. 4 Peaks of infrared absorption spectra versus thickness of $\mu\text{c-Si:H}$ films

3.2 红外吸收谱结果

用双面抛光的高阻单晶硅为衬底,来测量样品红外透射光谱,仪器为 Xian-Chinetek FTIR 1020 傅里叶红外光谱仪,利用文献[10]介绍的方法得到样品的红外吸收谱,如图 4 所示.图中表示了不同厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜对应它们的红外吸收谱中摇摆模和伸缩模的峰位.从图中看到,厚度为 $0.55\mu\text{m}$ 的样品,其对应红外吸收谱中摇摆模和伸缩模的峰位分别为 630 和 2029cm^{-1} ,表现了较为典型的非晶硅特征.厚度为 0.60 和 $0.65\mu\text{m}$ 的两个样品,它们的摇摆模和伸缩模分别为 628 , 626cm^{-1} 和 2036 , 2071cm^{-1} ,表现出具有非晶和微晶两相特征.当薄膜厚度增加到 0.70 和 $0.80\mu\text{m}$ 时,它们的摇摆模和伸缩模分别变为 622 , 619cm^{-1} 和 2089 , 2098cm^{-1} ,表现出具有很高微晶相特征^[11].

3.3 光吸收系数与含氢量

紫外吸收和反射数据采用 SHIMADZU-3101PC 型 UV-VIS-NIR 扫描谱仪测量,测试样品

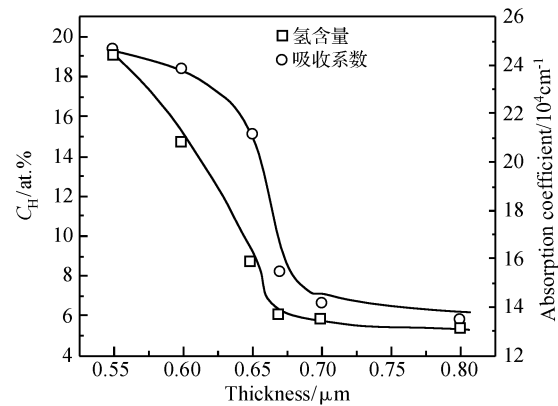


图 5 薄膜在光能量为 2.9eV 时的光吸收系数和氢含量与薄膜厚度的关系

Fig. 5 Optical absorption coefficient at 2.9eV and hydrogen content C_H versus films thickness

沉积在石英玻璃上;氢含量根据文献[10]介绍的方法用伸缩模计算得到,结果如图 5 所示.图中表示了薄膜在光能量为 2.9eV 时的光吸收系数和氢含量与薄膜厚度的关系图.由图中看出,当薄膜厚度为 $0.55\mu\text{m}$ 时,具有很大的吸收系数和很高的氢含量,这是非晶硅显著的特征.当薄膜厚度进一步增大时,薄膜的氢含量和光吸收系数急剧减小,直到厚度值为 $0.70\mu\text{m}$ 时,薄膜的减小才变得缓慢,这一区域薄膜具有兼备非晶和微晶的两相特征.从图中看出,非晶硅相过渡到微晶硅相的边界值应在 $0.67\mu\text{m}$ 左右.而在相变边界附近,薄膜微晶生长过程对于薄膜的生长厚度非常敏感^[5],因而,厚度在 $0.70\mu\text{m}$ 时,薄膜已经具备很明显的微晶硅特征了.当薄膜厚度增加到 $0.8\mu\text{m}$ 时,其氢含量和光吸收系数都变得很小,继续增大薄膜厚度,其氢含量和光吸收系数变化不大,说明此时薄膜含微晶成份高.

3.4 光电导衰退与模拟光照

图 6 为不同厚度 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜样品在 1 个标准太阳光光照 210min 过程中,光电导衰退与时间的关系,图 6(a)为光电导衰退与光照时间的笛卡尔坐标系的表示.如果定义光电导衰退率为:(光电导初始值-光电导饱和)/光电导初始值,则在 1 个标准太阳光光照 210min 后,各个样品的光电导衰退率如表 3.对厚度为 $0.55\mu\text{m}$ 样品,其光电导衰退率很大,达到 66%,是较为典型的非晶硅样品.厚度增大到 0.60 和 $0.65\mu\text{m}$ 的两个样品,它们的光电导衰退率分别为 22% 和 15%,表现出较好的光电导稳定性.厚度进一步增大到 0.70 和 $0.80\mu\text{m}$ 的两个样品,它们的光电导衰退率分别为 11% 和 8%,表现出很好的光电导稳定性,这是非晶硅样品所不具备的优良的光电导稳定性.

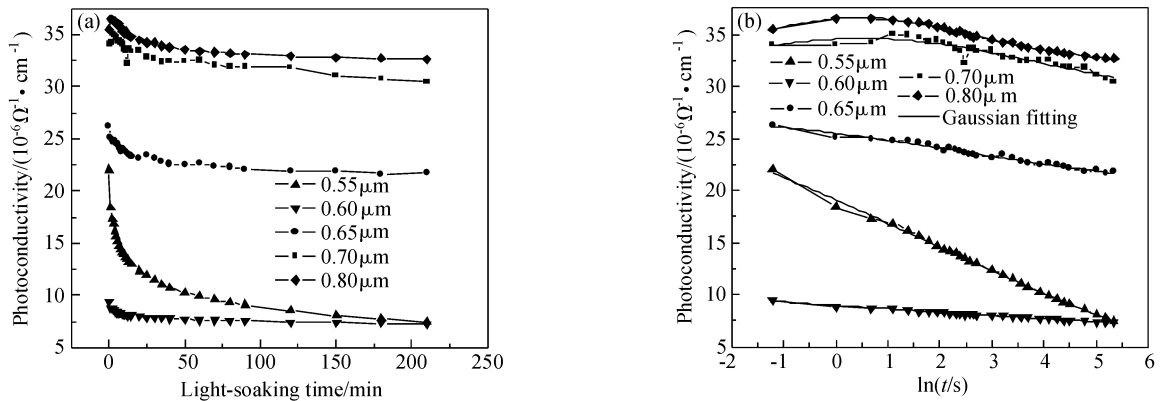


图 6 不同厚度样品的光电导衰退 (a) 光电导衰退的笛卡尔坐标系表示;(b) 光电导衰退的单对数坐标系表示和高斯拟合结果

Fig. 6 Photoconductivity degradation of different-thickness samples (a) Light-induced change of photoconductivity in the Cartesian coordinate system; (b) Light-induced change of photoconductivity in the logarithmic coordinate system

由于受设备的限制,样品在 1 个标准太阳光下光照 4h 以上的光电导衰退情况很难实现,为此,我们进行了数值模拟,将图 6(a)变成单对数坐标系,如 6(b)图所示.在此坐标系下,能用高斯函数进行拟合,得到样品厚度 0.55, 0.60, 0.65, 0.70 和 0.80 μm 薄膜的光电导 σ_{ph} 与光照时间 t , 拟合方程分别为:

$$\begin{aligned}\sigma_{ph} &= -0.000002032 + 0.0000269e^{-0.00909(\ln t - 5.355)^2} \\ \sigma_{ph} &= 0.0000057993 + 0.00000442764e^{-0.00711(\ln t + 6.9238)^2} \\ \sigma_{ph} &= 0.00001906 + 0.00000756908e^{-0.01408(\ln t + 3.4115)^2} \\ \sigma_{ph} &= 0.000028511 + 0.000006066e^{-0.04087(\ln t - 5.01)^2} \\ \sigma_{ph} &= 0.000032177 + 0.000004459134e^{-(\ln t - 0.28427)^2}\end{aligned}$$

表 3 光电导衰退结果
Table 3 Result of photoconductivity degradation

薄膜厚度 / μm	光电导初始值 / $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	光照 3.5h 后		模拟光照 53.5h 后	
		光电导 / $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	光电导衰退率/%	光电导 / $(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	光电导衰退率/%
0.55	2.2×10^{-5}	7.4×10^{-6}	66	3.2×10^{-6}	85
0.60	9.4×10^{-6}	7.3×10^{-6}	22	6.7×10^{-6}	28
0.65	2.6×10^{-5}	2.2×10^{-5}	15	2.0×10^{-5}	23
0.70	3.4×10^{-5}	3.0×10^{-5}	11	2.9×10^{-5}	14
0.80	3.6×10^{-5}	3.3×10^{-5}	8	3.2×10^{-5}	11

对上式代入足够长时间,即得到样品在光照足够长时间后的光电导值.表 3 列出了在 1 标准太阳光衰退 3.5h 后的光电导衰退率,及模拟光照 53.5h 后的光电导衰退率.可以看出,除薄膜厚度为 0.55 μm 的样品,其它 4 个样品在模拟光照 53.5h 时后,仍然表现出非常好的光电导稳定性.

4 结论

采用 HW-MWECR CVD 系统,用氢等离子体处理间隙生长堆积层表面技术,制备了一系列不同薄膜厚度的 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜.发现,当薄膜厚度在 0.55 μm 以下时,样品具有较为典型的非晶硅特征,

光电导衰退率很大;当薄膜厚度在 0.60~0.70 μm 之间时,样品兼备非晶和微晶的特点,在这一厚度值范围内,光电导随薄膜厚度变化非常敏感,光电导衰退率较小,例如厚度为 0.70 μm 的样品,其光电导衰退率约为 11%;当薄膜厚度为 0.80 μm 以上时,薄膜表现为明显的微晶硅性质,光电导衰退率非常小,其光电导衰退率约为 8%,通过模拟光照 53.5h 后,其光电导几乎不再发生变化.

参考文献

- [1] Shah A V, Meier J, Vallat-Sauvain E, et al. Material and solar cell research in microcrystalline silicon. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003, 78(1): 469
- [2] Vetterl O, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline

- silicon; a new material for photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2000, 62(1):97
- [3] Erickson K, Dalal V L. Growth of microcrystalline Si and (Si,Ge) on plastic substrates. *J Non-Cryst Solids*, 2000, 266~269(2):685
- [4] Fang M, chevier J V, Evillon B D, et al. In situ investigation of the growth of microcrystalline silicon obtained by alternating deposition and hydrogen-etching sequences. *J Non-Cryst Solids*, 1991, 137/138(2):791
- [5] Joohy K, Ferlauto A S, Rovira P I, et al. Evolutionary phase diagrams for plasma-enhanced chemical vapor deposition of silicon thin films from hydrogen-diluted silane. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(15):2286
- [6] Roca P I V, Niayade T H, Brerillon B. Substrate selectivity in the formation of microcrystalline silicon; mechanisms and technological consequences. *Appl Phys Lett*, 1995, 66(26):3609
- [7] Das D, Jana M. Hydrogen plasma induced microcrystallization in layer-by-layer growth scheme. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2004, 81(2):169
- [8] Afanasjev V P, Gudovskikh A S, Kleider J P, et al. Fabrication of a-Si:H/nc-Si multilayer films using layer-by-layer technique and their properties. *J Non-Cryst Solids*, 2002, 299~302(2):1070
- [9] He Y L, Yin C Z, Cheng G X, et al. The structure and properties of nanosize crystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1994, 75(2):797
- [10] Hu Yuehui, Chen Guanghua, Wu Yueying, et al. Infrared-transmission spectroscopy and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon. *Science In China Series G*, 2004, 34(3):279
- [11] Aauma M, Yokoi T, Shimizu I, et al. Improved stability of a-Si:H fabricated from SiH_2Cl_2 by ECR hydrogen plasma. *J Non-Cryst Solids*, 1996, 198~200(1):419

Preparation of Microcrystalline Silicon Films by Layer-by-Layer Growth Technology and Hydrogen Plasma Treatment on the Stacking Layers in Hot-Wire-Assisted Microwave Electron-Cyclotron-Resonance Chemical Vapor Deposition System^{*}

Zeng Tao¹, Hu Yuehui^{1,†}, and Chen Guanghua²

(1 *Jingdezhen Ceramics Institute, Jingdezhen 333001, China*)

(2 *Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

Abstract: By introducing layer-by-layer (LBL) growth technology and hydrogen plasma treatment on the stacking layers in a hot-wire-assisted microwave electron-cyclotron-resonance chemical vapor deposition (HW-MWECR CVD) system, we fabricate a series of microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) films with different thicknesses. It is found that when the thickness of the films is less than $0.55\mu\text{m}$, they have the typical characteristics of a-Si:H films, whose photoconductivity degrades rapidly. But when the film thickness is in the range of $0.60\sim 0.70\mu\text{m}$, they have characteristics of both amorphous and microcrystalline silicon films, in which the photoconductivity is very sensitive to changes in thickness, but the decay ratio of the photoconductivity is relatively stable. When the thickness of the films is greater than $0.80\mu\text{m}$, they have microcrystalline silicon properties. Moreover, the photoconductivity does not change after simulating illumination for 53.5h.

Key words: LBL growth technology; microcrystalline silicon film; photoconductivity degradation; illumination simulation

EEACC: 4250; 2520F; 0520F

Article ID: 0253-4177(2007)08-1237-05

^{*} Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province (No.0612025) and the Science and Technology Foundation of the Education Bureau of Jiangxi Province (No.赣教技字[2007]218)

[†] Corresponding author. Email: 8489023@163.com

Received 23 January 2007, revised manuscript received 22 March 2007

©2007 Chinese Institute of Electronics