

VHF-PECVD制备微晶硅薄膜的微结构研究

张丽伟^{1,3},余泽通²,杨根³,卢景霄³

(1. 新乡学院,新乡 453003; 2. 河南科技学院机电学院,新乡 453003; 3. 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:用甚高频等离子体化学气相沉积(VHF-PECVD)法在玻璃衬底上低温制备了不同沉积时间微晶硅薄膜。用拉曼散射光谱仪、X射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)等表征手段对薄膜的微观结构进行了研究。研究结果表明:随着沉积时间的延长,薄膜呈岛状生长,薄膜晶粒度在微晶核形成后迅速升高并逐渐饱和;其微观结构经历了“非晶相 非晶 微晶混合相 微晶相”的演变过程。本实验制备的微薄膜仍以(111)为优化取向。

关键词:微晶硅薄膜;微观结构;微观形貌

中图分类号:O484

文献标识码:A

文章编号:1000-985X(2009)01-0231-04

Study on the Microstructure of Microcrystalline Silicon Thin Films by VHF-PECVD

ZHANG L i w ei^{1,3}, YU Ze-tong², YANG Gen³, LU Jing-xiao³

(1. Xinxiang University, Xinxiang 453003, China; 2. School of

Mechanical and Electronics, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China; 3. Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

(Received 14 April 2008, accepted 11 June 2008)

Abstract: Microcrystalline silicon thin films were prepared on glass by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD) at different depositing time under low temperature. Raman, XRD and AFM were used to characterize the microstructure of the thin films. The result shows that with the lasting of deposition time, the silicon thin films fabricate in island shape. And the crystalline volume ratio of the films increased rapidly after the nucleation of the crystallites, and saturated gradually in the end. The microstructure of the thin films changes from amorphous to amorphous/microcrystal, furthermore to microcrystal. The preferred orientation of the sample in this work was still (111).

Key words: microcrystalline silicon thin film; microstructure; micromorphology

1 引言

在太阳能电池的研究中,廉价高效始终是人们追求的目标。在体硅电池中,仅原材料一项就占整个光伏组件成本的50%~60%^[1],因此,将太阳电池活性层采用薄膜材料代替体硅材料并由较廉价的非硅衬底支撑引起了人们的广泛关注。非晶硅薄膜虽然具有节约耗材、低温工艺以及便于大面积制备等优点,但由于其

收稿日期:2008-04-14;修订日期:2008-06-11

基金项目:河南省教育厅自然科学基金项目(Na 2008C140001)

作者简介:张丽伟(1963-),女,河南省人,博士,教授。E-mail: zhanglw2004@126.com

“光致衰退”效应导致的性能不稳定和光电转换效率低下等缺陷大大降低了人们对它的热情。微晶硅薄膜具有较高的电导率、较高的光吸收系数并且无光致衰退现象,得到广大研究者的青睐。我们曾用 PECVD 法在玻璃衬底上低温制备了微晶硅薄膜,并对材料性能的优化进行了一系列的研究^[2-7]。但 PECVD 的方法生长薄膜的速度较慢,本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD)法,在廉价玻璃衬底上低温、高速制备了微晶硅薄膜,重点对薄膜微结构及微结构演变过程进行了研究。

2 实验

实验用国产四室 VHF-PECVD 系统制备了不同沉积时间的微晶硅薄膜。沉积条件为:本底真空 2×10^{-4} Pa、衬底温度 200℃、极板间距 2 cm、激发频率 75 MHz、射频功率 40 W、沉积气压 70 Pa、气体总流量 200 sccm、硅烷浓度 4%。沉积时间分别为 15、30、60、90 min。

拉曼光谱测试仪采用英国 Renishaw-2000 系统,入射光的波长为 632.8 nm。薄膜的拉曼散射谱可看作是非晶、晶体和小晶粒散射峰强度的叠加,用三峰拟合法可分析估算薄膜中非晶和晶体成分的贡献,并由 $X_c = (I_{520} + I_{510}) / (I_{520} + I_{510} + I_{480})$ 对薄膜晶化率进行估算^[8,9]。这里 I_{520} 、 I_{510} 和 I_{480} 分别指拉曼光谱在 520、510 和 480 cm⁻¹ 处进行 Lorentzian 分解后,三个谱峰的相对积分强度,通过曲线拟合可得到它们的值。其中以 520 cm⁻¹ 为中心的拉曼峰对应了晶体硅成分的贡献,中心在 480 cm⁻¹ 处的拉曼峰对应了非晶硅成分的贡献。据文献[8]介绍,由此得到的晶化率一般比实际略低,但作为粗略的定性研究是完全可以的。

XRD 测试采用了荷兰 Philips 型 X 射线衍射仪,通过分析 X 射线在晶体中的衍射图样可表征薄膜的微结构。薄膜中微晶硅颗粒的大小可采用 Scherrer 公式来估算^[10]: $D = K / \cos \theta$ 。D 代表晶粒大小;K 为 Scherrer 常数,一般取 0.89;θ 为所使用 X 射线的波长,本实验取为 0.154 nm;W 为 X 射线衍射峰的半高宽;B 为布拉格(Bragg)衍射角。

采用日本岛津(SHIMADZU)公司生产的 SPM-9500J3型原子力显微镜对薄膜的微观形貌进行观察。

3 结果与讨论

3.1 薄膜晶化率的拉曼分析

硅薄膜的晶化率采用文中介绍的拉曼测试仪进行了测试(图 1)。由图 1 可见,沉积时间为 15 min 时,图谱的主要部分出现在代表非晶硅结构的 480 cm⁻¹ 处,而在代表晶体硅结构的 520 cm⁻¹ 峰位处出现了一个小小的肩膀,说明该样品的微观结构是大部分的非晶硅成分中存在有少量的晶体硅组织;随着沉积时间由 15 min 延长到 30 min 进而到 60 min 时,在 480 cm⁻¹ 处的代表非晶硅结构的谱包越来越小,而位于 520 cm⁻¹ 处代表晶体硅结构的特征峰则越来越强,逐步占据主要地位,说明薄膜已基本晶化;当沉积时间继续延长到 90 min 时,拉曼谱线形状的变化已不明显。此变化规律说明,硅薄膜的晶化率随沉积时间的延长逐渐升高并最终有饱和的趋势。

3.2 薄膜微结构的 XRD 分析

为了进一步探讨薄膜结晶后的晶粒取向和晶粒大小,用 XRD 测试仪对沉积 90 min 的样品进行了分析,如图 2(a)。在 XRD 图谱中出现了代表不同晶粒取向的特征峰,如 (111)、(220)、(311)、(400) 和 (331) 等,说明该样品已形成了多晶向的微观结构。根据 Scherrer 公式,我们可以推算出对应不同晶向的晶粒大小分别为:10.0 nm (111)、13.3 nm (220)、11.6 nm (311) 等。

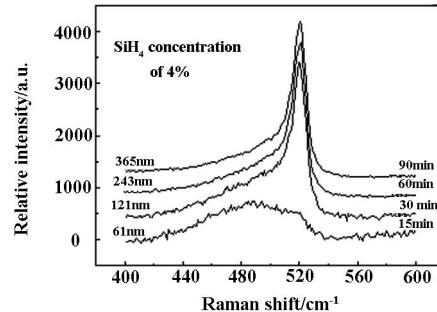


图 1 不同沉积时间下制备样品的拉曼光谱

Fig 1 Raman spectra of the samples fabricated at different depositing time

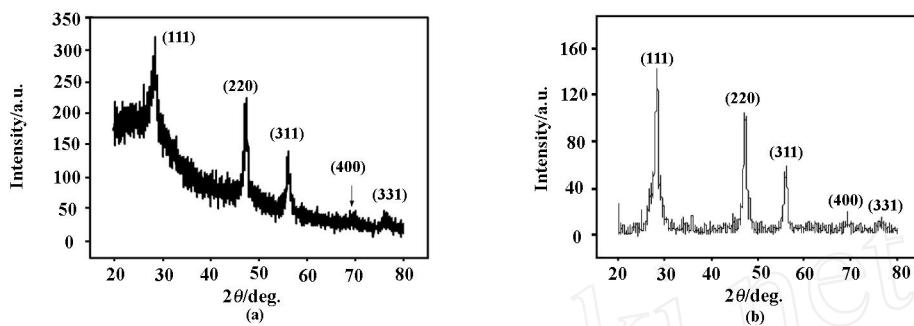


图2 沉积90 min样品的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of the sample fabricated at 90 min

为了更清晰的比较薄膜中晶粒的优化取向,对图2(a)的XRD图谱进行了处理,扣除背景噪声并平滑后的图谱如图2(b)。由图2(b)可清晰看出,代表不同晶粒取向的特征峰中,仍以(111)晶向为最强,说明本实验生长的硅薄膜仍以(111)晶向为薄膜结晶的优化取向。优化取向出现的原因尚不完全清楚,一般认为是选择性刻蚀与生长之间竞争的结果^[11-13]。

3.3 薄膜微观形貌的AFM分析

样品的微观形貌用原子力显微镜(AFM)进行了直观的表征(图3)。图3所表征的不同沉积时间的四个图片明显反映了微晶硅薄膜生长过程中的微观形貌演变。随着沉积时间从15 min延长到30 min、60 min进而到90 min,薄膜中的微晶核逐渐发育形成并以岛状生长,逐步形成微晶颗粒或团簇并最终充满整个薄膜。薄膜微结构经历了从“非晶相 非晶/微晶混合相 微晶相”的演变过程,薄膜晶化率也逐渐升高最后基本达到饱和。薄膜微结构的整个变化过程和图1的拉曼分析结果具有完全一致的结论。

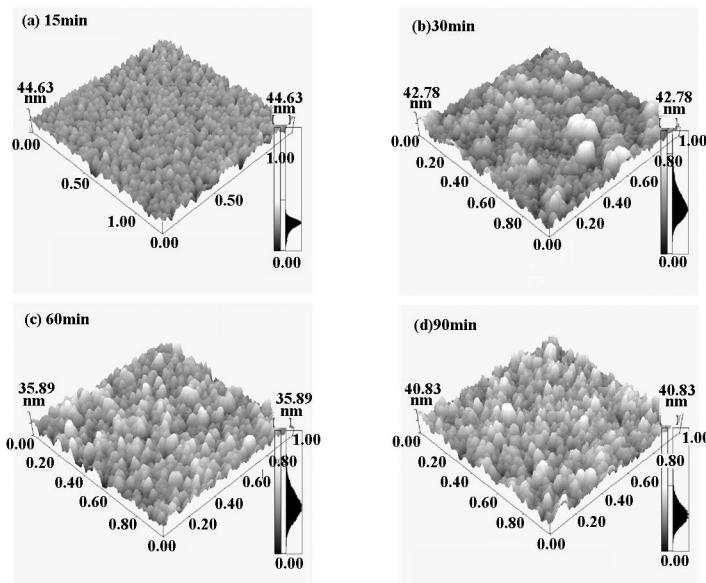


图3 不同沉积时间下制备样品的AFM三维形貌图

Fig. 3 AFM image of the samples fabricated at different depositing time

4 结 论

本文用VHF-PECVD法在玻璃衬底上低温制备了微晶硅薄膜。研究了微晶硅薄膜生长过程中微观结构和微观形貌随沉积时间的演变。发现微晶硅薄膜的生长经历了“非晶相 非晶/微晶混合相 微晶相”的演变过程;薄膜晶化率随沉积时间的延长逐渐升高并逐渐饱和;本实验条件下,晶化率最高薄膜中的微晶粒的优化取向为(111)晶向。薄膜中微晶颗粒的表面形貌成岛状,由此推测薄膜的生长遵循了岛状生长模式。

参 考 文 献

- [1] Schultz O, Glunz S W, Goldschmidt J C, et al Thermal Oxidation Processes for High-efficiency Multicrystalline Silicon Solar Cells [A]. 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference [C]. 2004, Paris
- [2] Zhang L W, Zhang S Q, Lu J X, et al Investigation on Grain Size of Silicon Thin Films Fabricated at Low Temperature [J]. *Renewable Energy*, 2006, **130** (6): 10-12 (in Chinese).
- [3] Zhang L W, Zhao Q X, Lu J X, et al Study of Columnar Grain in Poly-Si Thin Films [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2006, **35** (5): 1159-1162 (in Chinese).
- [4] Zhang L W, Zhao J T, Yang G, et al Raman Analysis of Microstructure of Silicon Thin Film Deposited at Low Temperatures [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2007, **28** (1): 58-59 (in Chinese).
- [5] Zhang L W, Zhou L L, Li R, et al Optical Analysis of Crystalline Mechanics of Silicon Thin Film Annealed by RTP [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36** (2): 344-347 (in Chinese).
- [6] Zhang L W, Li H J, Li R, et al Fabrication of Columnar Silicon Thin Film at Low Temperature by Improved RTP [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2007, **28** (4): 531-533 (in Chinese).
- [7] Yang G, Zhang L W, Lu J X, et al Growth and Microstructures of Microcrystalline Silicon Thin Films under High Pressures [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2007, **36** (3): 646-649 (in Chinese).
- [8] Rath J K, Franken R H, Gordijn A, et al Growth Mechanism of Microcrystalline Silicon at High Pressure Conditions [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 338-340 (1 SPEC ISS): 56-60.
- [9] Golubev V G, Davydov V Y, Medvedev A V, et al Raman Scattering Spectra and Electrical Conductivity of Thin Silicon Films with a Mixed Amorphous-Nanocrystalline Phase Composition: Determination of the Nanocrystalline Volume Fraction [J]. *Physics of the Solid State*, 1997, **39** (8): 1197-1201.
- [10] Franz D, Grangeon F, Delachaux T, et al Rapid Deposition of Hydrogenated Microcrystalline Silicon by a High Current DC Discharge [J]. *Thin Solid Films*, 2001, **383** (1-2): 11-14.
- [11] Matsuda A, Kumagai K, Tanaka K Wide-Range Control of Crystallite Size and its Orientation in Glow-discharge Deposited Mu C-Si:H [J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 1983, **22** (1): 34-36.
- [12] Veprek S, Iqbal Z, Kuhne R O, et al Properties of Microcrystalline Silicon IV Electrical Conductivity, Electron Spin Resonance and the Effect of Gas Adsorption [J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 1983, **16** (32): 6241-6262.
- [13] Nakahata K, Miida A, Kamiya T, et al Control of Orientation for Polycrystalline Silicon Thin Films Fabricated from Fluorinated Source Gas by Microwave Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition [J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters*, 1998, **37** (9A-B): 1026-1029.