

氢稀释比对氢化硅薄膜两相结构和电学性能的影响

鲁媛媛, 李贺军, 杨冠军

(西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘要: 通过改变氢气对硅烷的稀释比 R , 采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备出具有非晶/微晶相变过渡区的氢化硅薄膜, 并研究了所得硅膜在不同沉积阶段的微观结构和形貌、晶化效果和电学性能。研究表明, 当 $R=10$ 时, 样品呈典型的非晶特性; 随着氢稀释比的增大, 薄膜表现出两相结构, 且衬底表面处的非晶过渡层逐渐减薄, 也即非晶向微晶的转变提前。但 XRD 结果显示, 硅膜的晶化率和平均晶粒尺寸随着 R 的增加呈先增后减的趋势, 在 $R=28.6$ 时达到最大值。另外, 暗电导率和载流子浓度表现出了与晶化率一样的变化趋势, 显示出硅膜的电学性能与微观结构的高度正相关性。

关键词: 氢稀释比; 硅膜; 两相结构; 电学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Influence of Hydrogen Dilution on Two-phase Structure and Electrical Properties of Hydrogenated Silicon Thin Films

LU Yuan-Yuan, LI He-Jun, YANG Guan-Jun

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Hydrogenated silicon thin films with two-phase structure were prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) at different hydrogen dilution ratios (R) and their microstructure and electrical properties were investigated. The results indicated that the film was amorphous when R was 10. As R increased, the film presented two-phase structure, and the thickness of the amorphous layer tended to thin and the transition to crystalline from amorphous started earlier. From XRD results, both crystallinity and average grain size of the films increased firstly and then decreased with increase of R , and at maximum values when R was 28.6. The change rule of dark conductivity and carrier density agreed with the change rule of crystallinity and average grain size, which showed a close positive relationship between electrical properties and the microstructure.

Key words: hydrogen dilution; silicon thin film; two-phase structure; electrical property

非晶硅薄膜因其制备原料低廉和能源消耗低而成为极具潜力的光电能量转换材料^[1-3]。但经长时间光照后光电导率和暗电导率的下降, 也即光致衰减效应^[4]又制约了它在光伏电池中的应用。总体上来说, 非晶硅薄膜的光致亚稳变化与非晶硅的无序网络结构有关。无序固体材料处于非平衡态, 在外界条件

扰动下易发生结构的亚稳变化。这一特性提示, 要改善非晶硅稳定性必须改善非晶硅的整体无序网络结构。而从热力学角度来看, 无序网络结构的改善最终将导致结构的晶化^[5]。

在众多的制备方法中, 可在低温状态下大面积沉积非晶硅薄膜的等离子体增强化学气相沉积法

收稿日期: 2014-10-11; 收到修改稿日期: 2014-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51221001) National Natural Science Foundation of China (51221001)

作者简介: 鲁媛媛(1985-), 女, 博士研究生. E-mail: luyuan85@163.com

通讯作者: 李贺军, 教授. E-mail: lihejun@nwpu.edu.cn

(PECVD)^[6]较为常用。采用 PECVD 制备非晶硅薄膜时,用氢气稀释硅烷可以显著改善材料的稳定性,甚至还可形成微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)材料^[7]。关于氢稀释导致硅膜从非晶到微晶的转变有三种模型^[8-10]试图解释,其中表面扩散模型较为合理地解释在高氢稀释条件下微晶硅薄膜的沉积机理。氢可以钝化非晶硅薄膜中大量存在的悬挂键,降低薄膜的缺陷密度,减少带隙中的非辐射复合中心^[11],从而显著提高薄膜的稳定性。

事实上,微晶硅薄膜具有典型的两相结构^[12],从衬底到薄膜表面的纵向结构是不均匀的。其结构在沉积初期为非晶相,当经过一定的沉积时间后才转变为晶相。这就使得微晶硅薄膜的光电性质密切依赖于其生长过程。要获得较高的稳定效率,须使微晶硅膜在纵向上具有相近的晶粒尺寸和晶相比。氢稀释作为改善非晶硅结构和形成微晶硅的关键参量,会显著地影响薄膜的两相结构和生长过程,进而影响薄膜的光电特性^[13]。然而,对于不同氢稀释比条件下微晶硅薄膜的界面状态和相变过程的直观分析尚未见报道。

本研究于不同氢稀释比条件下制备出一系列硅基薄膜,并对其沉积初期的相变过程和后期生长阶段的截面形貌进行直观分析,试图为制备高稳定效率的微晶硅薄膜提供实验支持。

1 实验方法

实验以纯度为 99.999% 的氢气(H_2)和硅烷(SiH_4)为反应气体,经过 13.56 MHz 射频激发形成等离子态并发生化学反应,从而在单腔 PECVD 设备中于单晶硅衬底上制得不同氢稀释比条件下的微晶硅薄膜。氢稀释比 R 即氢气流量和硅烷流量的比值,反映了氢气对硅烷的稀释程度,实验选取氢稀释比 R 变化范围为 10~66.6。沉积室内较高氢气浓度有助于薄膜晶化,所以实验选取 $R \geq 10$ 的一系列氢稀释条件。各条件下制得硅膜的厚度均为 $1\ \mu\text{m}$,以避免厚度对电学性能的影响。射频功率、基片温度和工作压力分别保持在 100 W、 200°C 和 40 Pa。

采用 JEM-3010 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM)和选区电子衍射(SAED)研究了不同氢稀释比条件下硅膜在不同沉积阶段的微观结构和形貌。采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)检测硅膜的结晶状态。作为半导体材料重要性能指标,采用 HMS-7077 型半导体光电测试系统测试暗电导率和载流子浓度,以表征硅膜的电学性能。

2 结果与讨论

2.1 HRTEM 截面观察

微晶硅是典型的两相结构,既有非晶相又有晶相。在微晶硅的沉积过程中,靠近衬底表面存在晶粒孵化层^[14](该层为非晶相),只有沉积到一定阶段,微晶晶粒才会出现,且其尺寸和晶相比随着膜厚的增加而逐渐增大。其模型图如图 1 所示。

本研究采用 HRTEM 对薄膜沉积初期(如图 1 中 A 区域所示)和晶态生长阶段(如图 1 中 B 区域所示)的微观结构进行了分析,其结果分别如图 2、3 所示。其中图 2 为不同氢稀释条件下各硅膜在沉积初期衬底附近的截面形貌,着重观察界面处的非晶孵化层和非晶相向晶相转变的过程;图 3 为发生相变后晶态沉积阶段的微观结构和电子衍射图谱,用来对比分析薄膜内部的晶粒尺寸和晶相比。

由图 2 可知,当氢稀释比 $R < 28.6$ 时,在距离衬底近 40 nm 的观察范围内没有发现晶粒存在;随着氢稀释比的增大,在观察范围内逐渐出现微晶颗粒,且非晶过渡层的厚度也随之减小;在氢稀释比增大到 66.6 时,非晶过渡层的厚度仅为 10 nm。高氢稀释比可使硅膜结构由非晶态向晶态的转变提前,非晶层厚度减小。这与美国联合太阳能公司^[15]提出的“在沉积过程中,需要将氢稀释递减从而形成氢稀释分布,以保持微晶硅膜内在纵向具有相近晶粒尺寸和晶相比”的说法相一致。

当薄膜发生晶化以后,其结构即为非晶相和晶相共存的状态,如图 3 所示。 $R=10$ 时,薄膜内部几乎观察不到晶粒存在,因此 SAED 衍射花样显示为典型的非晶晕环,说明此氢稀释比不足以使非晶硅膜在沉积过程中发生晶化。当氢稀释比增大到 20(图 3(b)),一些孤立的、仅有几纳米尺寸的晶粒清晰地分布于薄膜中;且其 SAED 花样由一系列具有不同

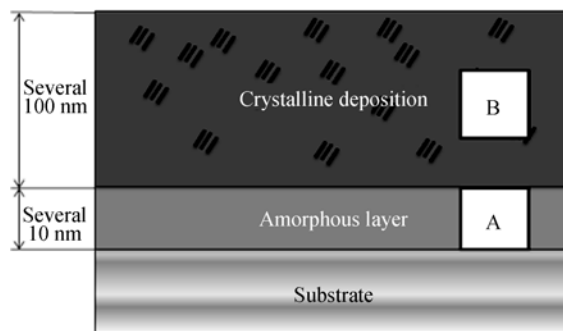


图1 微晶硅薄膜的结构模型

Fig. 1 Structure model of micro-crystalline silicon thin film

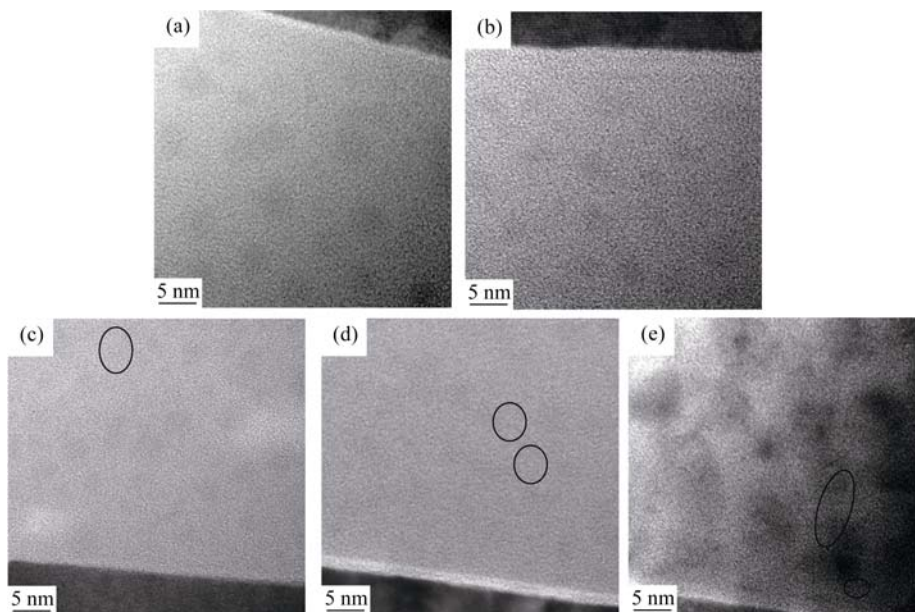


图 2 不同氢稀释条件下各硅膜在沉积初期衬底附近的截面形貌

Fig. 2 Interface structure of silicon thin films obtained at different hydrogen dilutions
(a) $R=10$; (b) $R=20$; (c) $R=28.6$; (d) $R=40$; (e) $R=66.6$

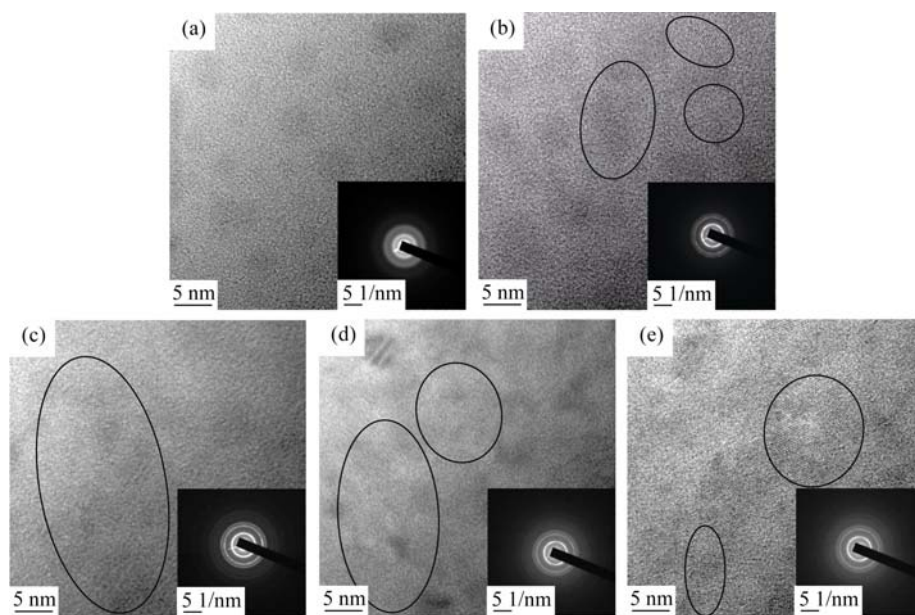


图 3 不同氢稀释条件下晶态沉积阶段的微观结构和电子衍射花样

Fig. 3 TEM images and SAED patterns of silicon thin films obtained at different hydrogen dilutions
(a) $R=10$; (b) $R=20$; (c) $R=28.6$; (d) $R=40$; (e) $R=66.6$

半径的圆环组成,并有一些分散的、较为明亮的斑点分布于圆环上,此为多晶结构的典型特征,从而揭示出硅膜结构有明显的从非晶相向晶相转变的趋势。进一步增大 R 值至 28.6(图 3(c))、40(图 3(d))和 66.6(图 3(e)),可以发现晶粒尺寸和晶化面积均有增加。另外,从其衍射花样还可以观察到,分布于圆环上的斑点变得更加明亮,也说明了高氢稀释比有效地提高了硅膜的晶化程度。从图中可以看出,尽管这三种条件下晶化区域与所观察总区域的面积

比均大于 90%,但 R 值为 40 和 66.6 时的晶粒尺寸较 28.6 有所减小。在 $R=28.6$ 条件下制得的硅膜中,可在接近表面区域发现大量如图 3(c)所示的尺寸达几十纳米的晶粒。对于这一现象,本研究将结合 XRD 结果作进一步分析。

2.2 XRD 分析

不同氢稀释比 R 条件下所得硅膜的 XRD 结果见图 4(a)。由图可见,在 $R=10$ 时,仅出现一个宽泛的隆起而没有尖锐的衍射峰,表明薄膜为非晶

相; 当 R 增至 20 时, 在 2θ 角为 28.442° 的位置检测出 Si(111) 衍射峰, 此时硅膜出现晶化现象。随着氢稀释比的增加, 不仅 (111) 衍射峰明显增强, 且在 2θ 角为 47.302° 和 56.121° 的位置分别出现了相对较弱的 (220) 和 (311) 两个衍射峰, 说明材料中晶相成分的增加。在三个衍射峰中, Si(111) 峰最强, 这是因为该取向的自由能最低^[16]。当氢稀释比大于 28.6, Si(111) 峰的强度又开始逐渐减弱。

根据主衍射峰可由公式 (1) 和 (2)^[13] 分别计算出其结晶度 X_c 和平均晶粒尺寸 D 。

$$X_c = I_c / (I_c + kI_a) \quad (1)$$

式中: I_c 为晶体部分的衍射强度; I_a 为非晶体部分的衍射强度; k 为相对衍射线系数, 理论上 $k \approx 1$ 。

$$D = k\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

式中: k 为 Scherrer 常数, 取值 0.89; λ 为单色入射 X 射线波长; β 为衍射峰半高宽, 在计算过程中需转化为弧度; θ 为布拉格衍射角。计算结果如图 4(b) 所示: 随着氢稀释比的增加, 硅膜的结晶度显著增加, 当 $R > 28.6$ 时趋于平缓; 而平均晶粒尺寸则呈先增后减的趋势。

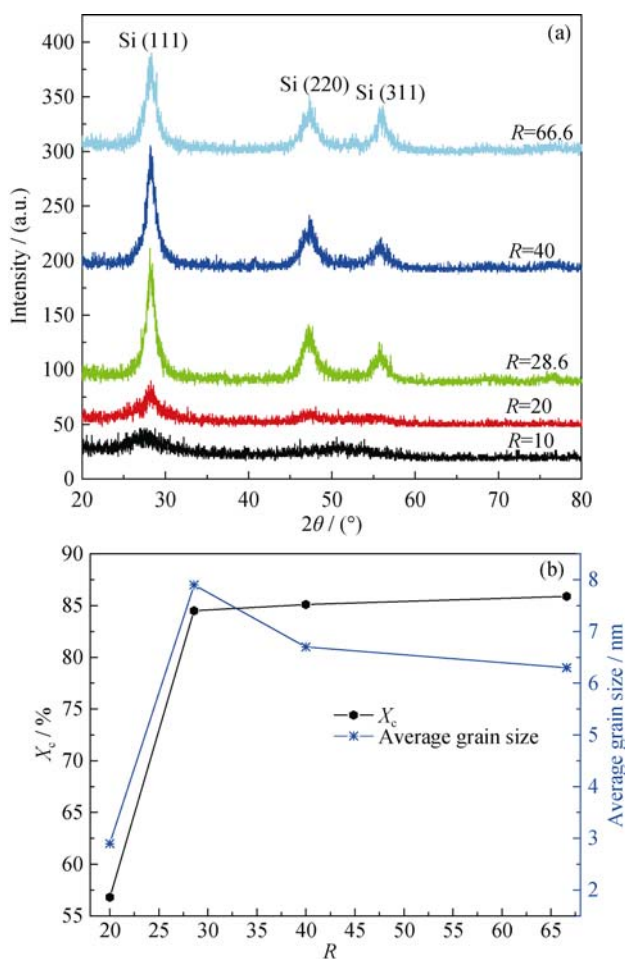


图4 不同氢稀释比条件下硅膜的 XRD 图谱(a)、晶化率和晶粒尺寸(b)

Fig. 4 XRD results (a), crystallinity and grain size (b) of silicon films deposited at different R values

由表面扩散模型可知, 氢原子从高氢稀释的等离子体中流向衬底表面可饱和薄膜硅表面的硅悬挂键^[17], 同时释放一定的能量, 这两个作用使得从等离子体中到达生长表面的粒子的扩散系数增加。具有较高扩散系数的粒子和离子容易在沉积表面找到能量较低的位置, 这些低能量的位置通常是在晶粒表面, 所以在高氢稀释比条件下容易形成微晶硅。因此, 氢稀释比的增加使得硅膜在沉积过程中晶化提前、非晶层变薄。然而, 由 HRTEM 观察结果可知, 硅膜在转变为晶态沉积以后, 晶粒尺寸并没有随着氢稀释比的增加而增大, 而是在 $R=28.6$ 时薄膜内部出现较大晶粒, 因此此时硅膜的平均晶粒尺寸最大。这可能是因为: 本实验条件下氢稀释比的增大是通过固定 SiH_4 流量、加大 H_2 流量而实现的, 在过高的氢稀释比条件下, 便会有过多的沉积粒子和离子流向衬底表面, 轰击较早到达表面的粒子和离子, 使其没有足够的时间和空间扩散到晶粒表面, 从而影响了晶粒尺寸的增大。

2.3 电学性能

图 5 是不同氢稀释比条件下制得硅膜的暗电导率和载流子浓度。可以看到, 随着氢稀释比的增加, 暗电导率和载流子浓度均先增后减, 在氢稀释比为 28.6 时达到最大值。硅基薄膜的暗电导率和载流子浓度与其微观结构密切相关^[18]。硅膜的晶化程度越高, 晶粒尺寸越大, 膜内缺陷越少, 载流子在迁移过程中消失的几率越小, 载流子浓度就越高。因此, 暗电导率和载流子浓度的变化趋势与硅膜晶化率和晶粒尺寸的变化趋势一致。

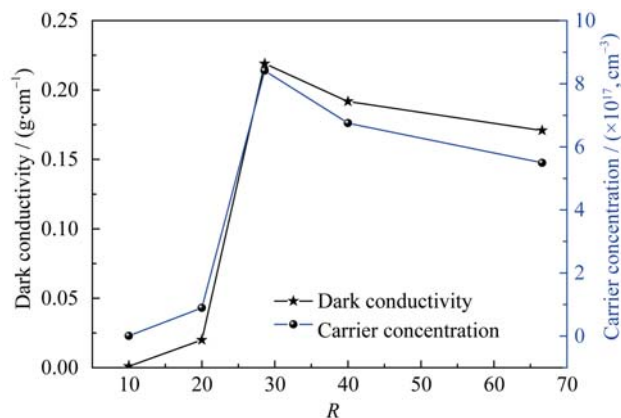


图5 不同氢稀释比条件下硅膜的暗电导率和载流子浓度
Fig. 5 Dark conductivity and carrier concentration of silicon films deposited with different R values

3 结论

本研究采用 PECVD 法制备出一系列具有不同

氢稀释比的氢化硅膜,并通过 XRD、HRTEM 和半导体光电测试系统等检测手段对硅膜的微观结构和电学性能进行了研究,得出以下结论:1)氢稀释导致硅膜从非晶硅转变为微晶硅,且微晶硅薄膜具有典型的两相结构。2)氢稀释比的增加可以使得硅膜在沉积过程中由非晶相向晶相的转变提前、非晶过渡层变薄,但过高的氢稀释比又会影响晶粒尺寸的增长。3)硅膜的晶化度和平均晶粒尺寸越大,暗电导率和载流子浓度也越大,说明其电学性能与整体结构状态有明显正相关性。

参考文献:

- [1] COLINA M, MOLPECERES C, MORALES M, *et al.* Laser ablation modelling of aluminium, silver and crystalline silicon for applications in photovoltaic technologies. *Surface Engineering*, 2011, **27(6)**: 414–423.
- [2] GIRGINOUDI D, TSIARAPAS C, GEORGOULAS N. Properties of a-Si: H films deposited by RF magnetron sputtering at 95 °C. *Applied Surface Science*, 2011, **257(9)**: 3898–3903.
- [3] PLENTZ J, ANDRĂ G, GAWLIK A, *et al.* Polycrystalline silicon thin-film solar cells prepared by layered laser crystallization with 540 mV open circuit voltage. *Thin Solid Films*, 2014, **562**: 430–434.
- [4] KOGA K, MATSUNAGA T, NAKAMURA W M, *et al.* Comparison between silicon thin films with and without incorporating crystalline silicon nano-particles into the film. *Thin Solid Films*, 2011, **519**: 6896–6898.
- [5] SHENG S, LIAO X, KONG G. Gap states of hydrogenated amorphous silicon near and above the threshold of microcrystallinity with subtle boron compensation. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**: 2509–2511.
- [6] QIN Y, FENG T, LI Z Q, *et al.* Structural, optical and electrical properties of amorphous silicon thin films prepared by sputtering with different targets. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 7993–7996.
- [7] ZHANG LI-WEI, ZHOU LING-LI, LI RUI, *et al.* Fabrication of polycrystalline silicon films with columnar grains structure on quartz. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(2)**: 369–372.
- [8] MATSUDA A. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas. *Thin Solid Films*, 1999, **337**: 1–6.
- [9] NOZAWA R, TAKEDA H, ITO M, *et al.* In situ observation of hydrogenated amorphous silicon surfaces in electron cyclotron resonance hydrogen plasma annealing. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85**: 1172–1177.
- [10] WESTRAA J M, VAVRUNKOVA V, ŠUTTA P, *et al.* Formation of thin-film crystalline silicon on glass observed by *in situ* XRD. *Energy Procedia*, 2010, **2**: 235–241.
- [11] QIU Y, KUNZ O, FEJFAR A, *et al.* On the effects of hydrogenation of thin film polycrystalline silicon: a key factor to improve hetero junction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, **122(0)**: 31–39.
- [12] CHAKRABORTY M, BANERJEE A, DAS D. Spectroscopic studies on nanocrystalline silicon thin films prepared from H₂-diluted SiH₄-plasma in inductively coupled low pressure RF PECVD. *Physica E*, 2014, **61**: 95–100.
- [13] ZHANG YI-KE, HAO HUI-LIAN, WU ZHAO-KUN, *et al.* Effect of the hydrogen dilution on the film structure and photoluminescence of nc-Si: H thin films. *Micronanoelectronic Technology*, 2014, **51(11)**: 717–723.
- [14] VYGRANENKO Y, FATHI E, SAZONOV A, *et al.* Nanocrystalline p-layer for a-Si: H p-i-n solar cells and photodiodes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, **94**: 1860–1863.
- [15] YUE G, YAN B, GANGULY G, *et al.* Record of the 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion. Hawaii, USA, May 2006: 1588.
- [16] ALFORD T L, SHETTY P K, THEODORE N D, *et al.* Nano-crystalline Si formation in the a-Si/Al system on polyimide and silicon dioxide substrates. *Thin Solid Films*, 2008, **516(12)**: 3940–3947.
- [17] CHEN YONG-SHENG, CHEN XI-PING, HAO XIU-LI, *et al.* The study of the substrate temperature depended growth properties of microcrystalline silicon films deposited by VHF-PECVD method. *Applied Surface Science*, 2013, **270**: 737–740.
- [18] BRYAN D V, BARRY O B, DAVID R A, *et al.* Distribution of hydrogen in low temperature passivated amorphous silicon (a-Si: H) films from neutron reflectivity. *Journal of non-crystalline solids*, 2011, **357**: 1114–1117.