

doi: 10.3788/gzxb20124108.0927

氢稀释对纳米晶硅薄膜晶化特性的影响及 薄膜生长机理

于威, 詹小舟, 李彬, 徐艳梅, 李晓苇, 傅广生

(河北大学 物理科学与技术学院 河北省光电信息材料重点实验室, 河北 保定 071002)

摘 要:以 SiH_4 与 H_2 作为前驱气体, 采用射频等离子增强化学气相沉积技术制备了纳米晶硅薄膜. 利用 Raman 散射和红外吸收光谱等技术, 对不同氢稀释比条件下薄膜的微观结构和键合特性进行了研究. 结果表明, 随着氢稀释比增加, 薄膜的晶化率明显提高, 而氢稀释比过高时, 薄膜晶化率呈现减少趋势. 红外吸收光谱分析表明, 纳米晶硅薄膜中氢的键合模式与薄膜的晶化特性密切相关. 随着氢稀释比增加, 薄膜中整体氢含量和 SiH_2 键合密度明显减少, 而在高氢稀释比条件下, 氢稀释比增加导致薄膜中 SiH_2 键合密度和整体氢含量增加.

关键词: 纳米晶硅薄膜; 晶化率; 氢稀释; 生长机理

中图分类号: M23

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2012)08-0927-5

0 引言

氢化纳米晶硅薄膜是由大量的纳米晶硅颗粒镶嵌在氢化非晶硅结构中组成的. 与氢化非晶硅薄膜相比, 纳米晶硅薄膜更加稳定, 没有明显的光致衰退现象, 且具有更高的电导率以及光学带隙可调等优点, 在太阳能电池及光电器件等领域都具有广阔的应用前景^[1-2]. 因而, 氢化晶硅材料的制备技术和其微观结构的表征分析也是近年来硅基薄膜研究领域的热门课题^[3-4]. 尽管人们已在实验和应用上对氢化纳米晶硅薄膜的制备进行了大量的研究工作, 但为了制备精确可控的晶化薄膜, 还需要对薄膜晶化率与各参量的关系做进一步的研究. 同时对于其生长机理的深入理解也有助于人们在试验和应用生产中选择合适的生产工艺^[5], 从而制备性能优异的薄膜材料.

本文讨论了在低压强和高射频功率下利用射频等离子体增强化学气相沉积 (Radiofrequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, RF-PECVD) 技术制备氢化纳米晶硅薄膜, 通过改变反应过程中氢稀释比条件, 研究了薄膜的结晶状况和键合结构的变化, 并对氢化纳米晶硅薄膜的生长机理进行了初步分析.

1 实验

利用 RF-PECVD 技术制备氢化纳米晶硅薄膜. 实验中, 采用单晶 Si(100) 和康宁玻璃为衬底, SiH_4/H_2 为反应气体, 衬底温度、功率、沉积气压、沉积时间等工艺条件分别固定为 300°C 、80 W、70 Pa、60 min, 选取氢气对硅烷的稀释比 $R = [\text{H}_2]/[\text{SiH}_4]$ 分别为 30、40、50、60、70 进行不同结构薄膜的沉积. 对样品的测试, 利用 a-200 型台阶仪测量样品薄膜厚度, 通过 JYT64000 型显微 Raman 光谱仪对样品进行 Raman 光谱的分析, 激光光源为氩离子激光 (532 nm), 功率小于 1 mW, 采用 Bio Rad60V 型傅里叶变换红外透射光谱仪分析薄膜中氢含量及硅氢键合模式.

2 实验结果与讨论

2.1 氢稀释对薄膜沉积速率的影响

图 1 给出了不同氢稀释比 R 值条件下薄膜沉积速率的变化. 可以看出, 随着氢稀释 R 值从 30 增加到 70, 薄膜的沉积速率从 $1.56 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到 $0.79 \text{ A} \cdot \text{s}^{-1}$, 薄膜的沉积速率是由薄膜生长机制和活性氢刻蚀这两个过程共同所决定. 一方面, 随着氢稀释比 R 值的增加, 反应腔室内硅烷浓度降低, 相

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 60878040) 和河北省自然科学基金 (No. E2009000208) 资助

第一作者: 于威 (1965—), 男, 博士, 博导, 主要研究方向为硅薄膜材料及新型光电功能材料与器件. Email: yuwei@hbu.cn

通讯作者: 詹小舟 (1987—), 男, 硕士, 主要研究方向为硅基薄膜材料的制备. Email: boatzxx@163.com

收稿日期: 2012-04-12; 修回日期: 2012-04-24

同射频能量下所激发的 SiH、SiH₂ 和 SiH₃ 等硅基活性基团浓度降低,沉积到薄膜表面的硅基反应前驱物浓度随之降低,这将导致薄膜的生长速率下降;另一方面,随着氢稀释比的提高,等离子体中活性氢浓度增加,对 Si-H 和 Si-Si 弱键的刻蚀作用增强,该效应也将导致薄膜沉积速率的下降^[6].

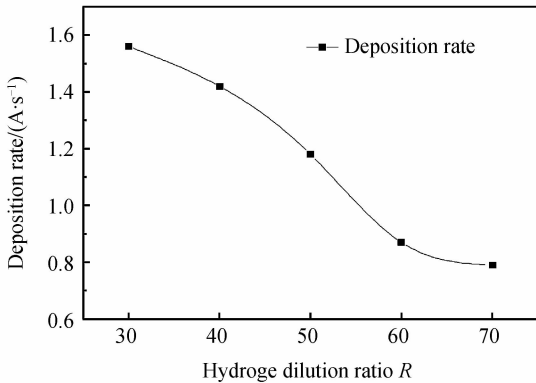


图1 不同氢稀释比条件下薄膜的沉积速率
Fig. 1 Deposition rate of nc-Si:H films prepared at different hydrogen dilution ratios

2.2 样品 Raman 谱分析

Raman 光谱是表征硅基薄膜晶化特性的常用方法.图 2 给出了不同氢稀释比条件下所制备样品的 Raman 散射谱.从图中可以看出,随着氢稀释比 R 值的增加,样品在 Raman 散射谱 520 cm⁻¹ 附件均出现了较强的窄带散射峰,且散射峰的强度在 R=60 时达到最大.该散射峰的出现说明所沉积样品均出现了晶态结构,通过对喇曼光谱进行高斯拟合,可以计算各样品的晶化率.图 3 插图给出了 R=60 条

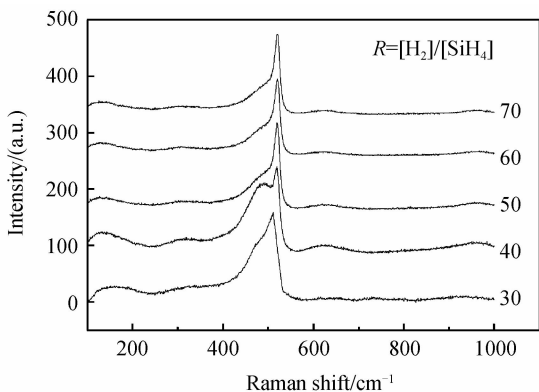


图2 不同氢稀释比样品的喇曼谱
Fig. 2 Raman spectra measured for Si:H flms obtained at different hydrogen rates

件下样品的 Raman 散射的三高斯拟合图,其中,波数为 480、520 和 510 cm⁻¹ 的高斯峰分别对应非晶硅类 TO 模散射、纳米晶硅的 TO 模散射和纳米晶硅的晶界散射.薄膜的晶化率可由式(1)计算^[7]

$$X_c = (I_{gb} + I_c) / (I_a + I_c + I_{gb}) \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_a 代表 480 cm⁻¹ 附近散射拟合谱的积分面积, I_c 代表 510~520 cm⁻¹ 间拟合谱的积分面积,而 I_{gb}

是 500~510 cm⁻¹ 拟合谱的积分面积.图 3 给出了不同氢稀释比样品的晶化率计算结果,同时给出了纳米晶硅与晶界积分强度的比值 I_c/I_{gb} .可以看出,随着氢稀释比的增加,薄膜晶化率首先表现为逐渐增大,而在高氢稀释比条件下又呈现为下降趋势.该结果说明在低氢稀释比条件下,等离子体中激发的氢原子促进了薄膜晶化;而高氢稀释比条件对晶态成分增长具有抑制效应.由图中 I_c/I_{gb} 比值可以看出,与晶化率趋势相似,该曲线也呈现先增加后减小的变化.该结果说明薄膜晶态成分变化主要反映了纳米晶粒尺寸的变化.

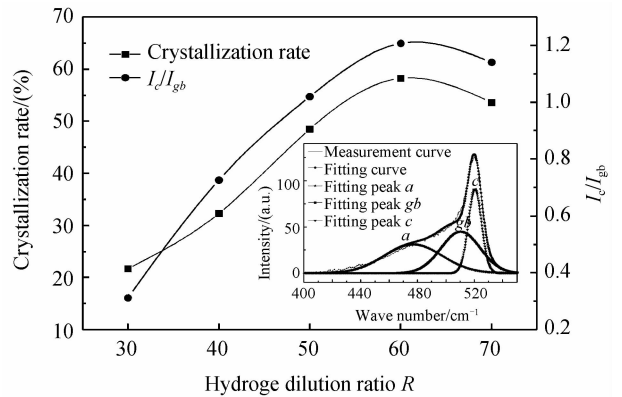


图3 不同氢稀释比样品的晶化率和 I_c/I_{gb} 比值,插图为 R=60 样品在 400~550 cm⁻¹ 的高斯拟合曲线
Fig. 3 Crystallization rate and the I_c/I_{gb} of nc-Si:H films prepared at different hydrogen dilution ratios. The inset presents The Gaussian fitting curve in $R(H) = 60\%$

晶体硅粒子的尺寸可由 Raman 散射的 TO 模峰位移动估算得出^[8]

$$d = 2\pi(B/\Delta\omega)^{1/2} \quad (2)$$

式中 d 表示晶粒的平均半径, $\Delta\omega$ 为本征纳米晶硅晶态峰与单晶硅的 TO 模峰的波数之差, B 为常量,通常取值 $2.21 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{m}$.图 4 给出了不同氢稀释比条件下薄膜中纳米晶硅的平均粒径,可以看出,随着氢稀释比的增加,薄膜晶粒尺寸从 R=30

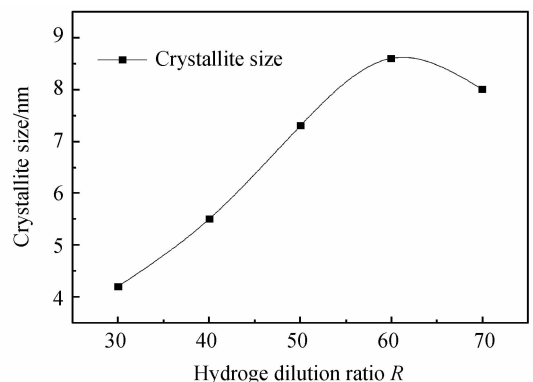


图4 喇曼谱估算不同氢稀释比下薄膜的晶粒尺寸
Fig. 4 The crystallite size under different hydrogen dilution ratios estimated by Raman spectroscopy

时的 4.2 nm 增长到 $R=60$ 的 8.6 nm, 即薄膜晶粒逐渐增加. 而氢稀释比进一步增加至 $R=70$ 时, 晶粒尺寸又呈略微减小的趋势.

2.3 红外吸收谱分析

薄膜中所存在的特征基团或化学键在红外吸收谱中产生特征吸收, 由吸收谱峰强度可以对各基团的含量进行定性和定量分析.

图 5 给出了不同氢稀释比 R 值下薄膜的红外吸收光谱. 根据 Lanford 和 Rand 模型^[9], 薄膜中的氢含量可由 Si-H 的摇摆模吸收所对应峰强计算得

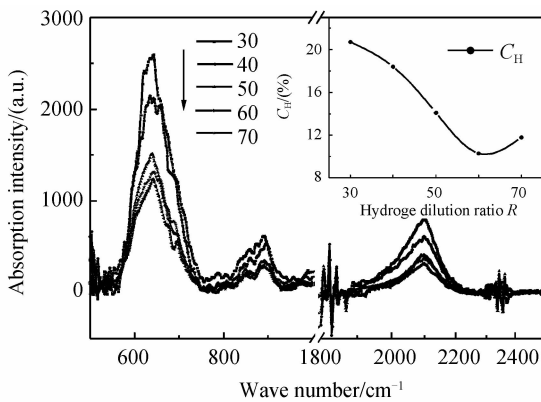


图 5 样品的红外吸收谱图(内插图是不同氢稀释比下薄膜中的氢含量)

Fig. 5 FTIR of Si:H films prepared at different hydrogen dilution ratio (The inset presents the hydrogen content under different hydrogen dilution ratios)

到, 对 640 cm^{-1} 附件的红外吸收谱峰进行高斯拟合, 由拟合函数的积分面积来确定薄膜中氢含量 C_H , 可由式(3)和(4)得到

$$C_H = A_{640} I_{640} / N \quad (3)$$

$$I_\omega = \int_{\omega_2}^{\omega_1} \frac{\alpha}{\omega} d\omega \quad (4)$$

式中 I_ω 是吸收带的积分强度, 对应振子强度的比例系数 $A_{640} = 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$, 硅原子与氢原子的密度之和 $N = 5.0 \times 10^{22} \text{ cm}^{-2}$. 图 5 插图给出了不同氢稀释比条件下样品氢含量 C_H 的变化规律. 可以看出, 随着氢稀释比 R 值的不断增加, 薄膜中的氢含量 C_H 呈现先减少后略微上升的趋势. 该结果反映了活性氢原子对纳米硅薄膜结构的影响特征, 一方面, 随着氢稀释比的增加, 到达薄膜表面氢原子对表面复合反应的促进作用及表面弱键的刻蚀作用增强^[10], 这将有利于薄膜表面晶格的弛豫和晶化, C_H 呈现减少趋势. 另一方面, 过量的氢原子浓度将会导致生长表面脱氢反应速率和刻蚀效应的增强, 这将在一定程度上抑制纳米粒子生长.

为进一步研究氢稀释比对纳米硅薄膜中硅氢键合结构的变化特征, 本文对图 5 中 SiH 伸缩振动所对应 $1850 \sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ 区域的红外吸收谱进行拟

合分析, 图 6 给出了氢稀释比 $R=40$ 样品的谱线拟合结果. 可以看出, 该区域吸收可以拟合为 2000 cm^{-1} 和 2090 cm^{-1} 的双峰叠加, 其分别对应 SiH 和 SiH_2 的伸展振动模.

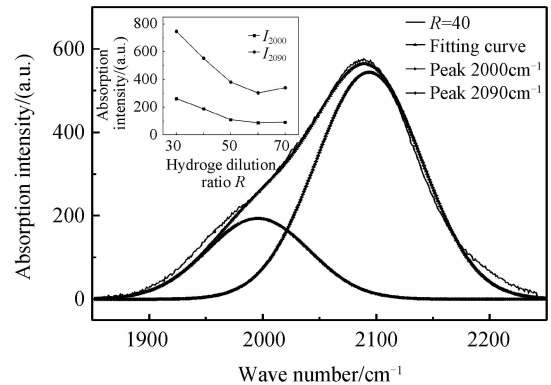


图 6 氢稀释比 $R=40$ 样品的伸缩膜拟合图(内插图为不同氢稀释比 2000 cm^{-1} 与 2090 cm^{-1} 峰的吸收强度)

Fig. 6 The fitting curve of the Si-H stretching mode Vibration area under hydrogen dilution ratio $R=40$ (The inset presents the intensity of the 2000 cm^{-1} and 2090 cm^{-1} peak of different hydrogen dilution ratios)

SiH 和 SiH_2 吸收谱的积分强度反映了各键合模式的相对含量, 图 6 插图给出了不同氢稀释比导致的 SiH 和 SiH_2 吸收强度变化. 结果显示, 随着氢稀释比 R 从 30 增加到 60, 两峰积分强度都呈现明显减弱的趋势, 且两峰在氢稀释比变化的初始过程中减弱速率较大. 当氢稀释比超过 60 以后, 薄膜中 SiH 键合密度基本保持不变, 而 SiH_2 键合密度又呈上升趋势, 这与由 640 cm^{-1} 吸收谱峰计算的氢含量变化趋势相一致. 结果说明, 薄膜中硅氢键的强度变化主要反映了纳米晶硅颗粒表面 SiH_2 密度的变化特征. 结合喇曼分析, 本实验结果揭示, 氢稀释比的提高首先导致了纳米晶硅颗粒度增大及其表面 SiH_2 键合密度减小, 而在高氢稀释比条件下, 氢稀释比的提高导致纳米晶硅颗粒度减小, 所对应其表面 SiH_2 键合密度增加.

3 沉积机理分析

硅烷等离子体辉光放电沉积硅基薄膜包括空间反应和表面反应两个过程, 其中空间反应又分为初级反应和次级反应^[11-12]. 在初级反应中: 高能电子与 SiH_4 分子发生非弹性碰撞, 使其分解或者电离, 生成 SiH_n ($n=0 \sim 3$) 自由基、氢原子和氢气分子以及 SiH_n^+ ($n=0 \sim 3$) 的等离子体. 空间初级反应式为

$$e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e^- \quad (\Delta H = 11.9 \text{ eV})$$

$$e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3^+ + \text{H} + 2e^- \quad (\Delta H = 12.3 \text{ eV})$$

$$e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si}^+ + 2\text{H}_2 + 2e^- \quad (\Delta H = 13.6 \text{ eV})$$

$$e^- + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e^- \quad (\Delta H = 15.3 \text{ eV})$$

之后,上述反应生成的各种活性基团与单体分子之间发生次级反应并向薄膜表面进行运输的过程.从反应所需能量 ΔH 可以看出,初级反应生成物中 SiH_2 和 SiH_3 是主要的自由基团,其所对应的反应速率决定了到达薄膜表面反应前驱物浓度.初级反应物和次级反应物到达生长表面作为反应前驱物发生复合和放氢反应,与邻近的表面硅原子键合形成新的表面键合结构.等离子体中氢分子解离和上述反应中所产生氢原子对薄膜生长具有多重作用^[13],按照纳米晶硅的表面扩散生长模型,反应过程中,氢原子几乎完全覆盖薄膜表面的硅原子形成硅氢键,同时还会发生氢原子复合的脱氢反应,使得薄膜局部受热,以上两方面因素均将导致反应前驱物扩散速率提高,使其找到能量较低的稳定位置,进而产生晶核,使得晶体得以生长.在此过程中,氢原子还具有对较弱的 Si-Si 键的刻蚀作用,即表面硅原子与紧邻硅原子的键合被氢原子断开而脱离生长表面.结合前面实验分析,随着氢稀释的增加,纳米硅粒子的尺寸增加和薄膜的晶态率提高.该结果说明反应前驱物的表面复合反应及氢原子的刻蚀反应的共同作用促进了规则的 Si-Si 键的形成.具体说就是含硅自由基前驱物的表面复合反应促进 Si-Si 键的形成,同时 H 原子能够打断非晶硅网络中 Si-Si 键,使得非晶硅中较弱的非晶键合模式被去除,该位置被一个新的薄膜前驱物所替代,形成一个更加坚固的晶态模式的 Si-Si 键.因此,氢原子的表面迁移速率提高促进了纳米晶硅粒子尺寸的增长和薄膜晶化率的增加,在此过程中,纳米粒子的表面无序程度的减小导致 SiH_2 键合密度的减小.同时氢刻蚀作用的不断增强也导致了沉积速率的下降.

在氢稀释比达到 60 以上时,由实验结果可以看出,氢稀释比增加导致薄膜的晶化率和纳米粒子尺寸均呈减小趋势.以上结果归因于氢原子导致的薄膜表面脱氢反应的增强.在高的氢原子浓度下,所增加的氢原子的解吸附反应导致薄膜表面氢原子覆盖率的降低,该效应将有利于纳米硅生长的中止和新的结晶核的生成^[14],这也导致了在高氢稀释比条件下纳米硅晶粒的尺寸的减小,所对应粒子表面无序程度增加导致 SiH_2 键合密度的增加.

4 结论

以 SiH_4/H_2 为气源,采用 RF-PECVD 技术制备了纳米晶硅薄膜.研究了氢稀释对 nc-Si:H 薄膜晶化特性的影响,并结合实验分析对其机理作了初步讨论.结果表明,当氢稀释比 R 从 30 增加到 60,氢原子的表面迁移速率提高促进了纳米晶硅粒子尺

寸的增长和薄膜晶化率的提高,在此过程中,纳米粒子的表面无序程度的减小导致了 SiH_2 键合密度的降低.而随着氢稀释比进一步增加,薄膜中过量的氢导致了脱氢反应的增强,使得薄膜中悬挂键密度提高, SiH_2 键合密度和整体氢含量也都有所增加,从而导致了纳米晶粒尺寸的减小和薄膜晶化率的下降.

参考文献

- [1] YUE Guo-zhen, YAN Bao-jie, YANG J, *et al.* Effect of electrical bias on metastability in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, **86**(9): 092103.
- [2] HE Y L, HU G Y, YU M B, *et al.* Conduction mechanism of hydrogenated nanocrystalline silicon films [J]. *Physical Review B*, 1999, **59**(23): 15352-15357.
- [3] CHEN H, GULLANAR M H, SHEN W Z. Effects of high hydrogen dilution on the optical and electrical properties in B-doped nc-Si:H thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **260**(1-2): 91-101.
- [4] WANG De-sheng, YANG Zhi-bo, LI Fei, *et al.* The microstructure and optical properties of crystallized hydrogenated silicon films prepared by very high frequency glow discharge [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 8350-8354.
- [5] LIU Shi-yong, ZENG Xiang-bo, PENG Wen-bo, *et al.* Optimization of double nanocrystalline silicon p-layers for amorphous silicon solar cells[J]. *Material Engineering*, 2011 (8): 5-7.
刘石勇,曾湘波,彭文博,等.双纳米硅P层优化非晶硅太阳能电池[J].材料工程,2011(8):5-7.
- [6] DING Yan-li, ZHU Zhi-li, GU Jin-hua, *et al.* Effect of deposition rate on the scaling behavior of microcrystalline silicon films prepared by very high frequency-plasma enhanced chemical vapor deposition[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(2): 73-79.
丁艳丽,朱志立,谷锦华,等.沉积速率对甚高频等离子体增强化学气相沉积制备微晶硅薄膜生长标度行为的影响[J].物理学报,2010, **59**(2): 73-79.
- [7] MADHUSUDAN J, DEBAJYOTI D, BARUA A K. Promotion of microcrystallization by argon in moderately hydrogen diluted silane plasma[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2002, **74**(1-4): 407-413.
- [8] COMEDI D, ZALLOUM O H Y, IRVING E A, *et al.* X-ray-diffraction study of crystalline Si nanocluster formation in annealed silicon-rich silicon oxides[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(2): 023518.
- [9] MOLINARI M, RINNERT H, VERGNAT M. Improvement of the photoluminescence properties in a-SiNx films by introduction of hydrogen[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(14): 2172-2174.
- [10] CHEN Cheng-zhao, QIU Shen-hua, LIU Cui-qing. Infrared analysis on hydrogen content and Si-H bonding configuration of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2009, **58**(4): 2565-2572.
陈城钊,邱胜桦,刘翠青.纳米晶硅薄膜中氢含量及键合模式的红外分析[J].物理学报,2009, **58**(4): 2565-2572.
- [11] YAMAMOTO K, NAKAJIMA A, YOSHIMI M, *et al.* A high efficiency thin film silicon solar cell And module[J]. *Solar Energy*, 2004, **77**(6): 939-949.
- [12] MATSUDA A, TAKAI M, NISHIMOTO T, *et al.* Control

- of plasma chemistry for preparing highly stabilized amorphous silicon at high growth rate[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, **78**(1-4): 3-26.
- [13] MATSUDA A. Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas[J]. *Thin Solid Films*, 1999, **337**(1-2): 1-6.
- [14] SRIAMAN S, VALIPA M S, AYDIL E S, *et al.* Hydrogen-induced crystallization of amorphous silicon thin films . I. Simulation and analysis of film post growth treatment with H₂ plasmas[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, **100**(5): 053-514.

Effect of Hydrogen Dilution on the Crystallization Behavior of Nanocrystalline Silicon Films and Their Growth Mechanism

YU Wei, ZHAN Xiao-zhou, LI Bin, XU Yan-mei, LI Xiao-wei, FU Guang-sheng

(Hebei Key Laboratory of Optic-electronic Information Materials, College of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

Abstract: Nanocrystalline silicon films were prepared by radio frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (RF-PECVD) technique with SiH₄ and H₂ precursors. The micro-structure and the bonding characteristics of deposited films with different hydrogen dilution ratios were studied by Raman scattering spectroscopy and Fourier transform infrared absorption (FTIR) spectroscopy. The results show that with the increase of hydrogen dilution ratios, the thin film crystallization rate obviously improves to a certain extent, however, with the further increase, the film crystallization rate shows a downward trend. The analysis of infrared absorption spectra shows there is a close relationship between the silicon-hydrogen bonding model and the crystallization characteristics. With the continuous improvement of the hydrogen dilution ratios, the SiH₂ bond density and the total hydrogen content in the film reduce significantly. In conditions of high hydrogen dilution ratios, the intensification of dehydrogenation reaction lead to the SiH₂ bond density and the total hydrogen of film increases, and lead to a decline in the rate of film crystallization.

Key words: Nanocrystalline silicon films; Crystallization rate; Hydrogen dilution; Growth mechanism