

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2019.02.023

放电功率对微晶硅薄膜的晶化调控及光电性质的影响

祝祖送, 尹训昌, 张 杰, 易明芳, 闻 军

(安庆师范大学物理与电气工程学院, 安庆 246133)

摘要: 以 SiCl_4 和 H_2 为源气体、采用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)技术在不同放电功率下沉积微晶硅薄膜, 通过调节放电功率实现了微晶硅薄膜的晶化调控和光电性质的优化, 并利用 Langmuir 探针和质谱计分别对等离子体空间的电子特性和中性基团进行在线检测, 初步探讨了成膜的微观机理。

关键词: 微晶硅薄膜; 晶化控制; 光电性质; 电子特性

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2019)02-0318-05

The effect of discharge power on crystallization control and photoelectric properties of microcrystalline silicon thin films

ZHU Zu-Song, YIN Xun-Chang, ZHANG Jie, YI Ming-Fang, WEN Jun

(School of Physics & Electrical Engineering, Anqing Normal University, Anqing 246133, China)

Abstract: Microcrystalline silicon films were deposited, using H_2 diluted SiCl_4 gaseous mixture, by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) technology under different discharge powers. The crystallization control and optimization of photoelectric properties of microcrystalline silicon thin films were realized by adjusting the discharge power. Moreover, the electronic properties and the neutral radicals of the plasma space were detected online by the Langmuir probe and the mass spectrometer, respectively. The microscopic mechanism of film formation was also discussed preliminarily.

Keywords: Microcrystalline silicon thin film; Crystallization control; Photoelectric properties; Electronic properties

1 引言

微晶硅薄膜具有非晶-单晶两相结构, 相较于非晶硅, 其具有更高的光敏性和可见光吸收特性, 同时具有与单晶硅薄膜类似的光照稳定性。因此, 它在太阳能电池、场效应薄膜晶体管、传感器等光电领域^[1-4]具有广阔的应用前景。研究表明, 器件的性能受微晶硅薄膜的微结构影响很大, 而薄膜生长条件(如放电功率、温度、压强等)对参与成膜的各中性基团(如 SiCl 、 SiCl_2 等)有着直接影响, 这

些中性基团对微晶硅的微结构起决定性作用^[5, 6]。基于此, 本文讨论了放电功率在 PECVD 系统生长微晶硅薄膜的过程中对薄膜的沉积速率、微结构(晶化率、晶粒尺寸)及光学性质(光学带隙、光/暗电导率)的影响, 并借助 Langmuir 探针和质谱仪对等离子体空间的电子和中性基团进行了检测, 初步探讨了薄膜的生长机理。

2 实验

以新气源 SiCl_4/H_2 为反应气体, 采用中科院

收稿日期: 2017-09-21

基金项目: 国家自然科学基金(11447197); 安徽省教育厅资助项目(AQKJ2014B019); 安徽省自然科学基金(1608085MA21); 安庆师范大学资助项目(2017JYXM034)

作者简介: 祝祖送(1980-), 男, 安徽安庆人, 硕士, 讲师, 主要从事光电薄膜材料的制备及机理研究。E-mail: zszhu@aqnu.edu.cn

沈阳科学仪器股份有限公司生产的 PECVD 沉积设备来制备微晶硅薄膜, 射频频率为 13.65 MHz, 加装 Langmuir 探针和质谱检测系统对实验过程中的电子特性和中性基团进行在线检测, 实验装置示意图如图 1 所示. 衬底选用硅片和 Cor-

ning7059 玻璃片, 仅仅改变放电功率(20、40、60、80、100 W), 其它参数如下: 衬底温度 250 °C, 气体压强 100 Pa, H₂ 和 SiCl₄ 流量分别为 30 和 10 sccm, 即氢稀释度 $R_H=75\%$.

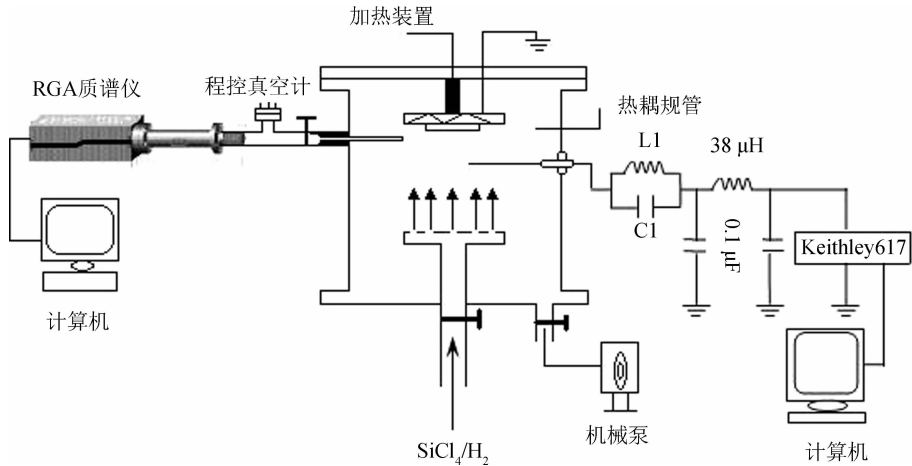


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 A schematic diagram of the experimental apparatus

采用光源为波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光器的 Labram I 型共焦显微拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司)对样品的拉曼谱进行了测试. 在 8×10^{-4} Pa 的真空状态下, 采用 Shimadzu 的 SPM-9500J₃ 获得了样品的原子力显微镜(AFM)表面形貌. 由 UV-8500 型紫外-可见光分光光度计(上海元析仪器有限公司)吸收谱计算出薄膜的厚度和沉积速率.

3 结果与讨论

3.1 样品的拉曼谱和 AFM

图 2 为不同放电功率(20、40、60、80、100 W)制备的微晶硅薄膜的拉曼谱图. 样品拉曼谱在对应于单晶硅的类 TO 模(520 cm^{-1})附近均出现一个强度较大的谱峰, 随着放电功率的减小, 类 TO 模的峰位发生蓝移, 谱峰半高宽逐渐变窄. 低功率时样品的谱峰半高宽较窄, 这意味着样品中晶态成分增多, 而非晶态成分减少, 硅网络结构变得更加有序. 将拉曼谱分解为 520、510 和 480 cm^{-1} 三个特征峰, 由该三个特征峰的积分强度并根据公式 $X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{480} + I_{510} + I_{520})$ 可估算出样品的晶化率 X_c , 其中 I_{480} 、 I_{510} 、 I_{520} 分别对应于三个特征峰的相对积分强度^[7, 8]. 结果表明, 减小放电功率有利于提高样品的晶化率, 放电功率从 100 减小到 40 W, 样品的晶化率从 69% 提高至 81%; 当放电功率减小到 20 W 时样品的晶化

率不增反降, 下降到 64%, 这说明通过改变放电功率能有效控制微晶硅薄膜的晶化率.

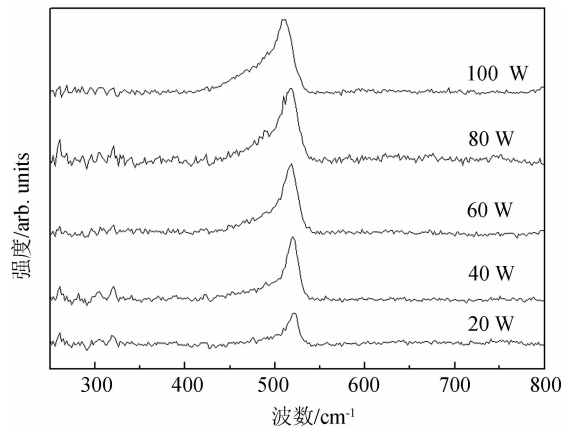


图 2 微晶硅 Raman 谱随功率的变化关系图

Fig. 2 Raman spectra of micro-crystalline silicon films versus RF power

图 3 是微晶硅薄膜的 AFM 表面形貌图. 随着放电功率的增大, 晶粒尺寸逐渐变大, 20 W 时晶粒平均尺寸约为 20 nm, 当功率提高至 40 W 时, 晶粒的平均尺寸增大到约为 70 nm, 继续提高放电功率, 晶粒的平均尺寸又开始逐渐变小, 100 W 时, 晶粒的平均尺寸约为 40 nm. 这是因为随着放电功率的增大, 参与成膜的中性基团的数量不断增加, 进而导致了晶粒数量的增加, 有利于提高样品的晶化率; 与此同时, 较高能量的粒子(尤其

是电子)数量也相应增多,而高能粒子的轰击反而会抑制晶粒尺寸的增大。

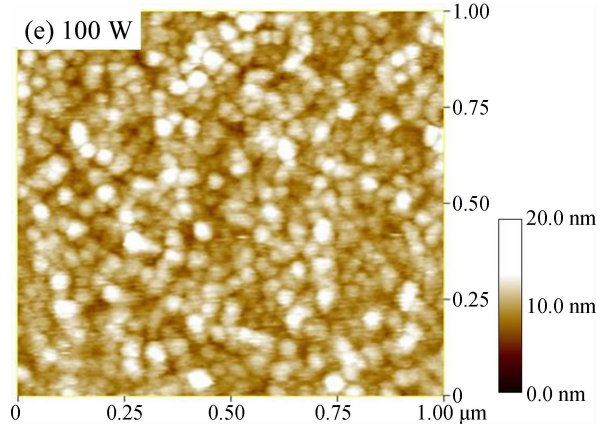
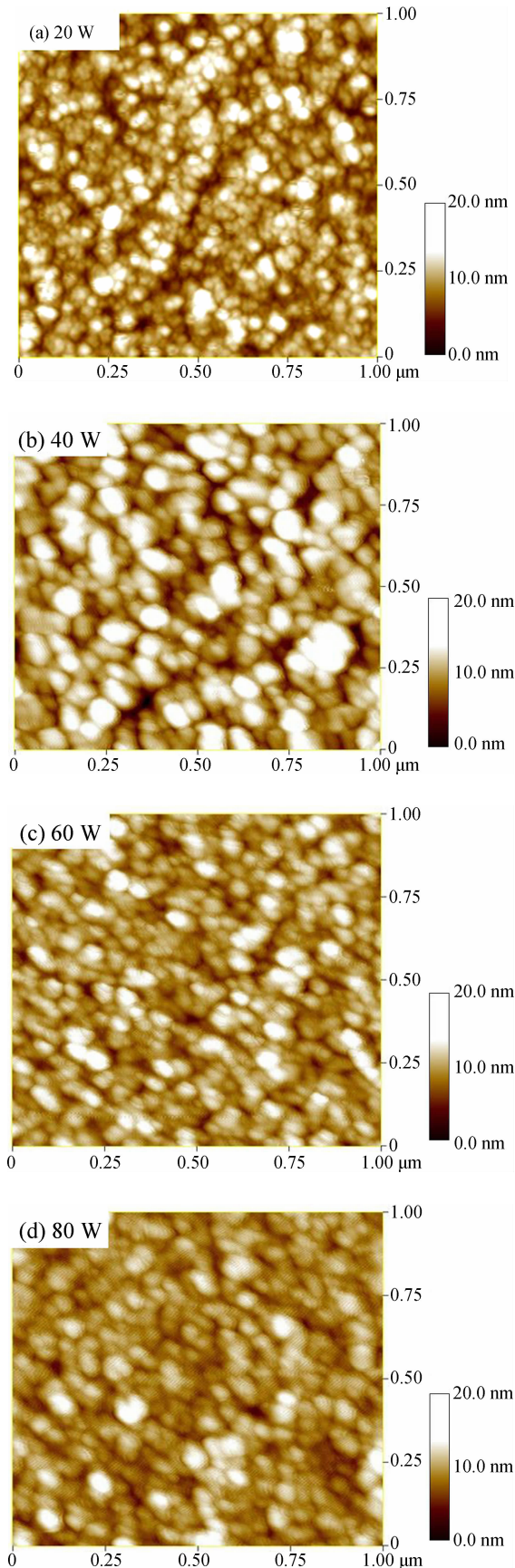


图 3 不同放电功率下微晶硅薄膜的 AFM 表面形貌图
Fig. 3 AFM images for the microcrystalline silicon films deposited at different discharge powers

3.2 放电功率对薄膜沉积速率的影响

图 4 给出的是微晶硅薄膜的沉积速率随放电功率的变化曲线。提高放电功率,沉积速率随之增大,低于 60 W 时沉积速率增长较快,高于 60 W 后沉积速率增加的幅度变小。由于 Si-Cl 键具有较大的键能(3.75 eV)^[9],为了促进 SiCl₄ 的有效分解而获得较高的沉积速率,必须相应提高等离子体空间的电子平均能量。通过 Langmuir 探针等离子体空间的电子特性进行检测,得出电子平均能量和电子密度随着放电功率的提高均逐渐增大(如图 5 所示),这将有利于 SiCl₄ 的有效分解;通过质谱计对所产生的各中性基团进行检测, SiCl_x ($x < 3$) 中性基团随放电功率的变化关系如图 6 所示,放电功率的增大有助于产生更多的成膜中性基团 SiCl,而 SiCl₂ 的数量却随之降低,且放电功率大于 40 W 时 SiCl 的数量比 SiCl₂ 要大得多,这证明了对微晶硅薄膜沉积起主要作用是中性基团 SiCl,其也是促进晶核形成的重要基团,最终导致了薄膜沉积速率的提高^[10]。

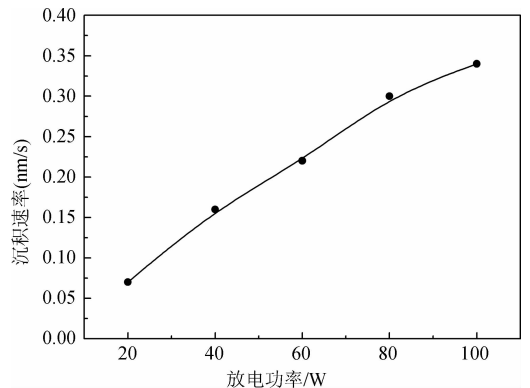


图 4 沉积速率随放电功率的变化关系
Fig. 4 Deposition rate versus discharge power

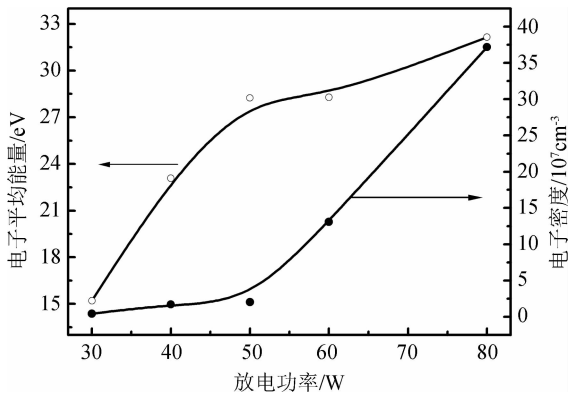


图 5 电子平均能量和电子浓度随放电功率的变化
Fig. 5 The mean electron energy and the electron concentration versus discharge power

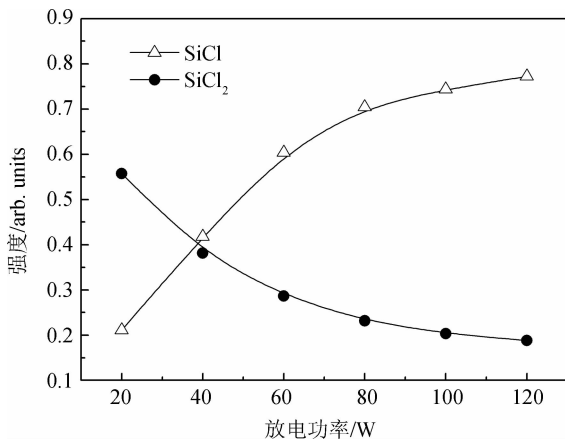


图 6 中性基团随放电功率的变化
Fig. 6 The neutral groups versus discharge power

3.3 微晶硅薄膜的光电特性研究

3.3.1 光学带隙 利用 UV-8500 型紫外/可见分光光度计(波长范围为 190~1100 nm)对玻璃衬底上的微晶硅薄膜的光吸收谱进行测量, 进而获得其光学带隙. 通过 Tauc 公式 $\alpha(\omega) \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_{opt})^2$ 可求出 E_{opt} ^[11], 其中 B 为与材料性质有关的常数, 一般在 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 之间, E_{opt} 为材料的光学带隙. 图 7 为微晶硅薄膜的光学带隙与放电功率(20、40、60、80、100 W)的关系图. 在较低放电功率(20 W)条件下, 薄膜的光学带隙较大, 大于 2.0 eV; 40 W 时, 光学带隙最小, 约 1.25 eV; 继续提高放电功率, 光学带隙逐渐增大. 光学带隙的展宽可能是因为: (1) 放电功率大于 40 W 后继续增大放电功率, 晶粒尺寸变小, 而晶化率逐渐降低, 由于量子尺寸限域效应导致光学带隙变宽. (2) Si-Cl 的键能(4.75 eV)要大于 Si-Si 的键能(2.4 eV), 当放电功率增加时, 薄膜中 Cl 含量也随之增大, Cl 含量的增大会如同氢化非晶硅中

H 的增大一样导致了带隙变宽^[12]. 由以上分析知, 通过改变放电功率, 可以有效控制中性基团的种类和数目, 进而控制薄膜的晶粒尺寸和晶化率, 从而有效地对光学带隙进行调制, 这为今后制备出性能优异的器件提供了可行的途径.

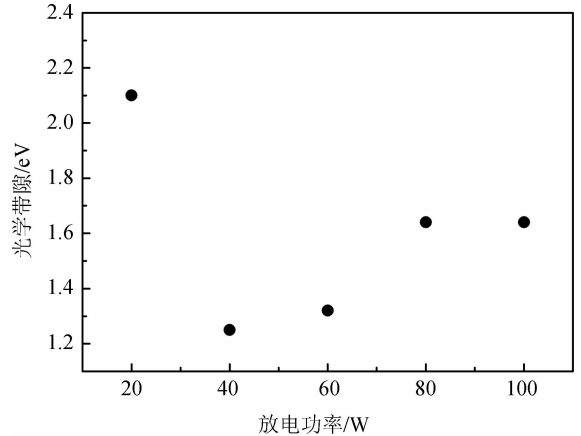


图 7 光学带隙与放电功率的关系
Fig. 7 Optical band gap versus discharge power

3.3.2 光/暗电导率 图 8 为微晶硅薄膜的光/暗电导率随放电功率的变化关系. 光/暗电导率均随放电功率的提高而增大, 80 W 前增长较快, 而 80 W 后增长较慢, 光电导率比暗电导率约大 1 个数量级, 光电灵敏度几乎保持恒定, 这表明微晶硅薄膜具有稳定的结构. 这是因为反应气体之一的 SiCl_4 中的 Cl 会腐蚀掉弱 Si-Si 键^[13], 进而阻止了非晶网络的形成和促进薄膜的晶化, 降低了载流子在晶界被俘获的几率.

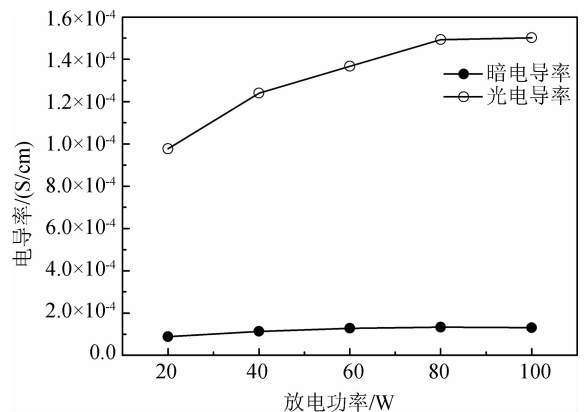


图 8 放电功率对光/暗电导率的影响
Fig. 8 Photo and dark-conductivity versus discharge power

4 结论

本文对采用 PECVD 技术、以 SiCl_4 和 H_2 为

源气体在不同放电功率下沉积的微晶硅薄膜进行了研究. 实验结果表明, 通过改变放电功率能有效地调节薄膜晶化和晶粒尺寸, 薄膜的沉积速率随放电功率呈增大趋势. 提高放电功率, 光学带隙逐渐展宽, 薄膜光/暗电导率增大. 通过 Langmuir 探针等离子体空间的电子特性进行检测, 电子密度和电子平均能量均随放电功率的增大而增大, 通过质谱计对中性基团进行检测, SiCl 是促进晶核形成的重要基团.

参考文献:

- [1] De Zoysa M, Ishizaki K, Tanaka Y, *et al.* Enhanced efficiency of ultrathin (~ 500 nm)-film microcrystalline silicon photonic crystal solar cells [J]. *Appl Phys Express*, 2016, 10: 012302.
- [2] Mandal S, Dhar S, Das G, *et al.* Development of optimized n- μ c-Si: H/na-Si: H bilayer and its application for improving the performance of single junction a-Si solar cells [J]. *Sol Energy*, 2016, 124: 278.
- [3] Khosropour A, Sazonov A. Microcrystalline silicon photodiode for large area NIR light detection applications [J]. *IEEE Electr Device L*, 2017, 38: 225.
- [4] Kalampounias A G, Farsari E, Amanatides E, *et al.* Measurement of intrinsic and laser heating-induced stress in microcrystalline silicon thin films [J]. *Chem Phys*, 2016, 469: 65.
- [5] Ohba D, Lai C H, Tang Z, *et al.* Surface chemistry of preferentially (111)-and (220)-crystal-oriented microcrystalline silicon films by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 081402.
- [6] Fukai C, Moriya Y, Nakamura T, *et al.* Enhanced crystallinity at initial growth stage of microcrystalline silicon on corning #7059 glass using SiH₂Cl₂ [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: L554.
- [7] 郜小勇, 李瑞, 陈永生, 等. 微晶硅薄膜的结构及光学性质的研究 [J]. *物理学报*, 2006, 55: 98.
- [8] 祝祖送, 张杰, 易明芳, 等. 优质高稳定性微晶硅薄膜的制备 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2016, 53: 157.
- [9] Cao T, Zhang H, Yan B, *et al.* High rate deposition of nanocrystalline silicon by thermal plasma enhanced CVD [J]. *RSC Adv*, 2013, 3: 20157.
- [10] Liu H, Jung S, Fujimura Y, *et al.* Low-temperature plasma-enhanced chemical vapor deposition of crystal silicon film from dichlorosilane [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2001, 40: 44.
- [11] Tauc J, Grigorovici R, Vancu A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium [J]. *Phys Stat Soli B*, 1966, 15: 627.
- [12] Futako W, Yoshino K, Fortmann C M, *et al.* Wide band gap amorphous silicon thin films prepared by chemical annealing [J]. *J Appl Phys*, 1999, 85: 812.
- [13] Dairiki K, Yamada A, Konagai M. Improvement of stabilized efficiency of amorphous silicon solar cell by SiH₂Cl₂ addition [J]. *Jpn J Appl Phys*, 1999, 38: 4007.

引用本文格式:

中文: 祝祖送, 尹训昌, 张杰, 等. 放电功率对微晶硅薄膜的晶化调控及光电性质的影响 [J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2019, 56: 318.

英文: Zhu Z S, Yin X C, Zhang J. The effect of discharge power on crystallization control and photoelectric properties of microcrystalline silicon thin films [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2019, 56: 318.