

VHF-PECVD 制备不同衬底温度微晶硅薄膜结构研究

张晓丹, 赵 颖, 高艳涛, 朱 锋, 魏长春, 孙 建, 耿新华, 熊绍珍

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 天津 300071;
南开大学光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 天津 300071;
南开大学光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘 要: 采用微区拉曼散射、傅立叶变换红外吸收和光热偏转谱对 VHF-PECVD 制备的不同衬底温度硅薄膜进行了微结构分析. 结果表明: 随衬底温度的升高, 薄膜逐渐由非晶向微晶过渡, 晶化率(X_c)逐渐增大, 样品中的氢含量逐渐降低. 在 200~250℃ 条件下制备的微晶硅薄膜具有低的缺陷密度. 通过优化工艺条件制备出了效率达 7.1% 的单结微晶硅太阳能电池, 电池厚度仅为 1.2 μ m, 且没有 ZnO 背反射电极.

关键词: 甚高频等离子体增强化学气相沉积; 微晶硅; 衬底温度

中图分类号: TK514 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112(2005)05-0920-03

Structural Study of Microcrystalline Silicon Films Fabricated by VHF PECVD at Different Substrate Temperatures

ZHANG Xiao-dan, ZHAO Ying, GAO Yarr tao, ZHU Feng, WEI Chang chun,
SUN Jian, GENG Xirr hua, XIONG Shaor zhen

(*Institute of Photorelectronics Thin Film Devices and Technique of Nankai University, Tianjin 300071, China;*

Key Laboratory of Photorelectronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin, Tianjin 300071, China;

Key Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technology of Nankai University, Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract: A series of microcrystalline silicon thin films prepared at different substrate temperature (T_s) by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition were analyzed by Micro Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy and photo thermal deflection spectroscopy. The results showed that structure of sample evaluated from amorphous to microcrystalline and hydrogen content decreased with the increase of T_s . Microcrystalline silicon thin films prepared between 200℃ and 250℃ indicated low defect density. Microcrystalline silicon solar cells with conversion efficiency 7.1% was fabricated by VHF-PECVD. There was no ZnO back reflector and thickness of solar cell was only 1.2 μ m.

Key words: very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition; microcrystalline silicon; substrate temperature (T_s)

1 引言

微晶硅薄膜太阳能电池以及非晶/微晶叠层太阳能电池的研究已成为光伏研究领域的热点^[1,2]. 因为同非晶硅相比其稳定性好, 几乎没有 S W 效应, 相对于晶体硅可以很大程度的降低电池成本. 要想制备出高效率电池, 制备出高质量的微晶硅材料是关键. 国内在微晶硅材料和电池方面的研究相对于非晶硅和单晶硅电池来说还处于起步阶段^[3,4], 为了赶超世界, 加大对微晶硅材料和电池的研究是很重要的. 一般考察太阳能电池质量级本征微晶硅材料主要关注其电学特性和结构特性, 其中结构方面, 主要研究制备薄膜的晶化程度, 材料的择优取向, 薄膜中的氢含量、氧含量, 材料的缺陷情况等.

本文采用甚高频等离子体增强化学气相沉积 (VHF-PECVD) 技术制备了系列不同衬底温度的薄膜. 对材料进行了结构方面的测试分析研究, 并且将优化后的工艺应用于太阳能电池中.

2 实验

实验中薄膜都是在三腔室连续的等离子体增强化学气相沉积系统中制备, 而电池是在我们新研制的 Cluster tool 系统中制备的. 薄膜制备采用的衬底是 Corning 7059 玻璃 (经过 5%HF 腐蚀) 和双面剖光的硅片, 其中硅片用来进行傅立叶变换红外吸收测试 (FTIR). 电池衬底是湿法腐蚀的 ZnO 薄膜. 薄膜沉积时采用的本底真空约在 10^{-4} Pa, 甚高频电源采用的频

收稿日期: 2004-02-02; 修回日期: 2004-12-24

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (No. G2000028202, No. G2000028203); 国际合作项目 (No. 2002DF00051); 国家高新技术研究发展计划 (No. 2002CB3261)

率是 60MHz. 硅烷浓度(SC)为 5%. 通过改变衬底温度来研究制备硅基薄膜材料的结构变化, 通过控制沉积时间使薄膜的厚度在 1.5 μm 左右.

微区拉曼谱测试仪器型号是 MKI2000 Renishaw 型, 激光器是波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光器. 傅立叶变换红外光谱的仪器是 Magar 560. 光热偏转谱是在德国 Jülich 光伏研究所做的测试. 电池的 $I-V$ 测试所用光强 AM1.5, 100mW/cm².

3 结果与讨论

3.1 拉曼散射谱(Raman)

系列样品的微区拉曼测试结果如图 1 所示. 从图中可看出材料结构的演变. 随温度的逐步提高, 样品的晶化程度也逐渐增加. 当衬底温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, 拉曼谱峰出现的是典型的非晶硅类 TO 模(480 cm^{-1}), 而温度升高到 170 $^{\circ}\text{C}$ 时样品的谱图在 508 cm^{-1} 处出现一个“肩膀”, 说明此时材料中晶体成分增加, 而温度在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时“肩膀”变成“尖峰”, 晶化程度进一步提高. 到 250 $^{\circ}\text{C}$ 时类 TO 模的峰值移向 517 cm^{-1} , 同 c-Si 的 520 cm^{-1} 相比有一定的频移. 另外, 图 2 定量地给出了样品的晶化率(X_c)^[5]随衬底温度的变化, 从中可看出高温有助于材料的晶化. 一般用于微晶硅太阳能电池有源材料的晶化率要大于 33%. 因此, 从上面晶化率的计算结果可看出 200 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 满足相应的要求.

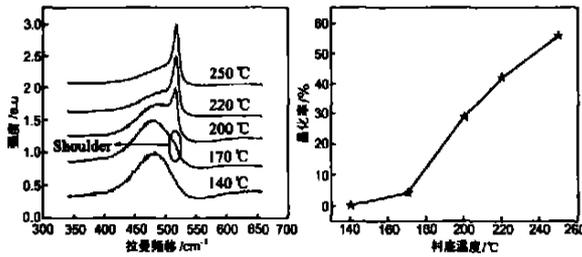


图 1 薄膜的喇曼谱随衬底温度的变化 图 2 薄膜的晶化率随衬底温度的变化

3.2 傅立叶变换红外光谱(FTIR)

利用 FTIR 可以研究氢在材料中的局域振动模式, 从而确定材料中的氢含量及其相应的结构. 图 3 给出了不同衬底温度条件下制备样品的红外吸收谱. 从图中可以看到每条谱线对应的典型峰. 在 630 cm^{-1} 附近出现的峰包含各种硅氢键的摇摆模, 通常用此处的面积来计算材料中样品的氢含量. 从图 3 中的插图可看出材料中的氢含量随衬底温度的升高而降低. 这是因为在其它条件确定的情况下, 衬底温度高, 则相应键合弱的氢原子就少, 结果样品中的氢含量相应的减少. 通常认为 2000 cm^{-1} 处的峰体现的是 SiH 键的伸展模, 而 2090 cm^{-1} 是 SiH₂ 的伸展模. 对于非晶硅来说, 认为 2090 cm^{-1}

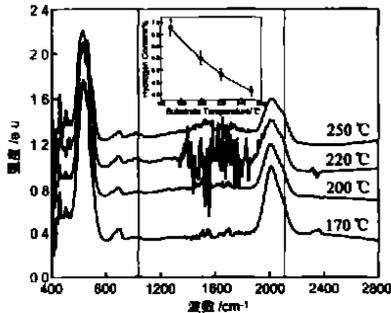


图 3 不同衬底温度条件下样品的傅立叶变换红外吸收谱

的出现意味着材料不是好的非晶硅材料. 而对于微晶硅材料, 大部分人认为此峰是和材料中的微晶成分密切相关的. 此峰越强则表明材料的晶化程度越高. 在此实验范围内也可看出 2090 cm^{-1} 处的强度逐渐增强, 这也说明随着温度的升高, 材料的晶化程度提高.

另外, FTIR 也可用于分析材料中键合氧的情况, 通常研究微晶硅材料中的氧关注的峰在 1017 cm^{-1} 附近^[4]. 从图中可以看出制备材料(170~250 $^{\circ}\text{C}$)中键合的氧含量不是很大. 这也是衡量材料能否用于电池有源层的一个很关键因素, 因为如果氧含量过高, 材料通常呈弱 n 型特征, 这种材料是不适用于做电池有源层的.

3.3 光热偏转谱(PDS)

图 4 给出不同衬底温度条件下制备样品的 PDS 谱. 从图中可看出, 温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 制备样品的 PDS 吸收曲线类似于非晶硅. 而 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 样品的 PDS 吸收曲线则是典型微晶硅材料的光吸收谱. 一般认为, 微晶硅材料是由非晶、晶粒及低密度的晶粒间界和空洞组成的混合相材料. 许多研究都已经证明微晶硅材料的吸收特性起源于它本身的结构. 通常 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料在 > 1.8eV 能量以上其吸收系数要低于非晶硅, 但高于 c-Si . 而在 1.1eV~1.8eV 之间其吸收则高于 a-Si:H , 同 c-Si 相比 $\mu\text{c-Si:H}$ 在可见光范围的光吸收要强. 通常认为: $\mu\text{c-Si:H}$ 材料在高能端吸收系数比 c-Si 强主要是因为其非晶组分起作用. 对于 $\mu\text{c-Si:H}$ 在低能端的吸收系数高, 认为是 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料本身的光散射造成的, 即 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料有一定的粗糙度, 增加了光的有效路径, 吸收光的几率提高, 使得吸收增强.

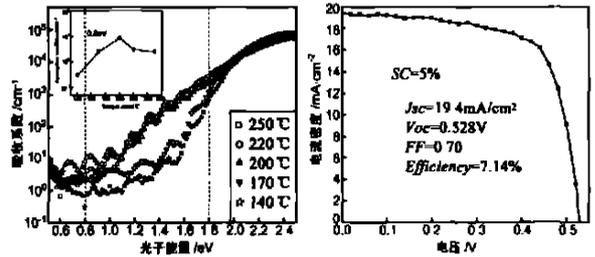


图 4 不同衬底温度条件下制备样品的 PDS 谱 图 5 电池的 $I-V$ 曲线 (硅烷浓度为 5%)

判断制备 $\mu\text{c-Si:H}$ 材料质量的一个关键是在 0.8eV 处的吸收系数. 这一吸收系数是和材料的缺陷相联系的(比如悬挂键或复合中心等), 因此越小越好. 从图中可看出制备薄膜在 $\alpha(0.8) < 10\text{cm}^{-1}$ (见图 4 插图). 因此可判定 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 制备的微晶硅材料缺陷态不多.

通过工艺条件的优化和选用合适的前电极, 在新研制的多功能系统(cluster tool)中制备出了效率达 7.1% 的单结微晶硅电池. 厚度仅为 1.2 μm , 且没有 ZnO 背反射电极(见图 5).

4 结论

研究表明: 材料的微结构随衬底温度的升高逐渐的由非晶过渡到微晶, 样品的晶化率逐渐增大. FTIR 测试结果计算表明样品中的氢含量随温度的升高而降低, 键合的氧不多. PDS 给出在 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 条件下制备样品的光吸收特性显示其微晶化和低缺陷密度. 结合各种分析结果认为制备出了

可应用于太阳能电池有源层的本征微晶硅材料. 通过优化, 采用 VHF PECVD 技术制备出了效率达 7.1% 的单结微晶硅电池, 电池的厚度仅为 1.2 μm , 且没有 ZnO 背反射电极.

参考文献:

- [1] Shah A, Meier J, Vallat-Sauvain E, et al. Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells[J]. Thin Solid Films, 2002, 403-404: 179- 187.
- [2] Klein S, Finger F, Carius R, et al. Intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot wire chemical vapour deposition for thin film solar cells [J]. Thin Solid Films 2003, 430(1- 2): 202- 207.
- [3] 郭晓旭, 朱美芳, 刘金龙, 等. 高氢稀释制备微晶硅薄膜微结构的研究[J]. 物理学报, 1998, 47(9): 1542- 1546.

- [4] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 麦耀华, 张晓丹, 等. 氢化微晶硅薄膜制备过程中的氧污染问题[J]. 太阳能学报, 2003, 增刊: 5- 8.
- [5] 张晓丹, 赵颖, 朱锋, 等. VHF-PECVD 低温高速生长的硅薄膜材料特性研究[J]. 光电子激光, 2004, 15(5): 507- 512.

作者简介:



张晓丹 女, 1973 年生于吉林, 1991 年毕业于吉林省四平师范学院物理系, 1999 年获凝聚态物理硕士学位, 现正攻读微电子学与固体电子学博士学位, 主要研究方向为半导体光电材料与器件, 现已发表论文近 20 篇. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn.