

MIS 多晶硅太阳能电池的 AES 和 ESCA 分析*

李炳胜** 王佑祥 余海仁 许振嘉

(中国科学院半导体研究所)

为了解决能源问题, 目前多晶硅太阳能电池的研究受到普遍重视。结构为 $50\text{ \AA Cr}/60\text{ \AA Cu}/32\text{ \AA Cr}/20\text{ \AA SiO}_2/\text{Si}$ 的多晶硅 MIS 太阳能电池, 据报道可以得到 $V_{oc} = 0.50$ 伏特, 效率达 8.8%^[1]。MIS 多层结构的组份对于太阳能电池的功能有很重要影响。本文目的是利用 AES 和 ESCA 研究 MIS 多层结构的组份, 以便改进太阳能电池的功能。

一、 实 验

W. A. Anderson 利用他们的 MIS 多晶硅太阳能电池工艺, 为我们提供了两种简化模拟样品: 一是 $100\text{ \AA Cr(O}_2\text{)}/20\text{ \AA SiO}_2/\text{Si}$; 另一是 $100\text{ \AA Cr(O}_2\text{)}/>20\text{ \AA SiO}_2/\text{Si}$ 。在金属铬中引进氧, 目的是降低铬的功函数, 以便提高太阳能电池的开路电压^[2]。模拟样品都是在 SiO_2 层上部份覆盖金属铬。未覆盖铬层的 SiC_2 层的厚度, 经椭圆偏振仪测定, 上述两种模拟样品, 一是 $\sim 20\text{ \AA}$; 另一是 $\sim 240\text{ \AA}$ 。

AES 和 ESCA 实验在综合电子能谱仪 PHI550 上进行。利用 Ar^+ 离子溅射*** 作深度分析。我们在不同深度对每一样品再进行 AES 和 ESCA 仔细研究, 以便了解元素组份和化学状态的变化。选用 Si 低能峰进行 SiO_2 深度分析, 分辨率原则上可达 $\sim 5\text{ \AA}$ ^[3]。为了确认多层结构中的一些组份问题, 我们曾用不同样品反复进行实验, 以便证实结果是可靠的。

二、 结 果

1. $100\text{ \AA Cr(O}_2\text{)}/20\text{ \AA SiO}_2/\text{Si}$ (样品 1)。

Cr 表面的 AES 和 ESCA 全谱见图 1, 图 2。由图可见, Cr 表面有较严重的 C, C_2 沾污。组份随深度变化情况如图 3 所示。与预期的组份不同, 在 Cr 层与 Si 层间未观察到 SiO_2 层。在 Cr 开始下降及 Si 开始上升阶段, 我们在样品的不同部位曾重复进行 ESCA 分析, 如图 4 所示。仍然没有观察到 Si 的氧化峰。我们还对一个 $62\text{ \AA Cu}/28\text{ \AA Cr}/20\text{ \AA SiO}_2/\text{Si}$ 的模拟样品(样品 3)进行了实验。结果如图 5 所示。仍未见到 SiO_2 层。在 Cr 表

* 1980 年 7 月 1 日收到。

** 美国 Rutgers 大学访问学者。

*** 离子流电压 1.0kV, 发射电流 $25\mu\text{A}$, 气压 $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$, Raster 2×2 法拉弟杯测得束流密度为 $8\mu\text{A/cm}^2$ 。从本文图 11 估计对 SiO_2 刻蚀速度为 8 \AA/min 。

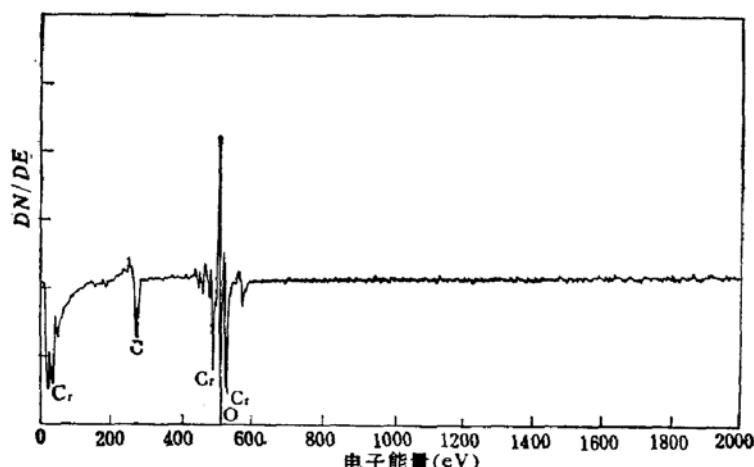
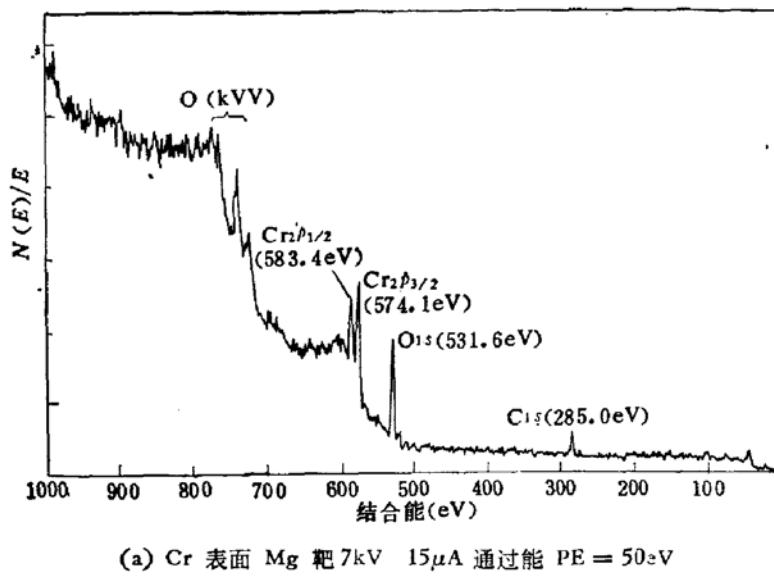
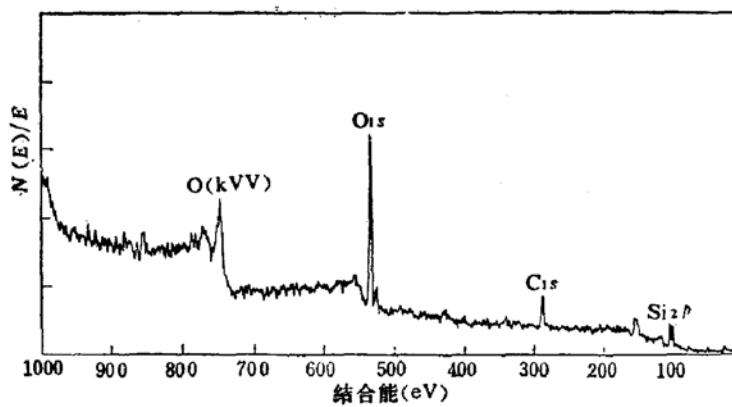


图 1 AES 全谱样品 1 Cr 表面 束压 5kV 束流 20 μ A 调制电压 6V



(a) Cr 表面 Mg 靶 7kV 15 μ A 通过能 PE = 50eV



(b) 未覆盖 Cr 的 SiO_2 表面 Mg 靶 9kV 30 μ A 通过能 PE = 50eV
图 2 ESCA 全谱样品 1

面层内(约 20 Å), 可观察到较高的氧组份浓度, 说明可能存在 Cr_2O_3 。经最初几分钟溅射后, 可观察到 O_2 及 Cr 组份的增加, 这是由于溅射除去表面的碳及其他沾污, 使 Cr_2O_3 的 Auger 发射增强所引起的。但溅射深入 Cr 层内, 则未观察到由 Cr_2O_3 所引起的 Cr 峰化。

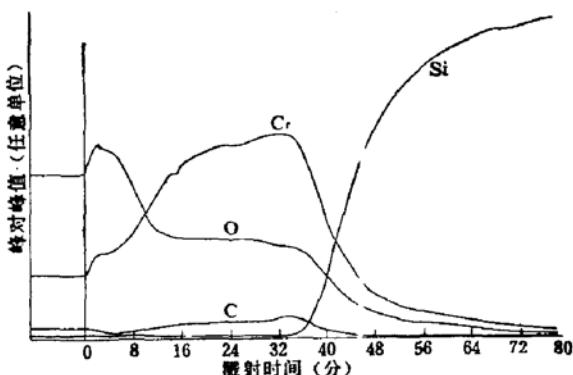
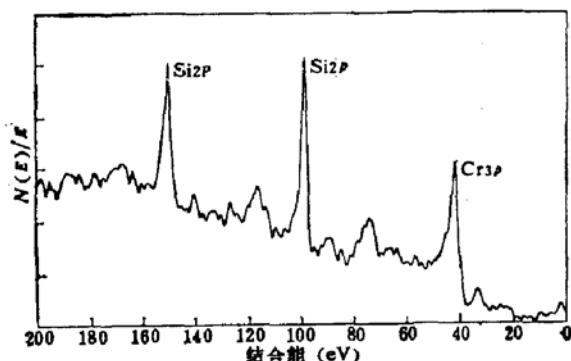
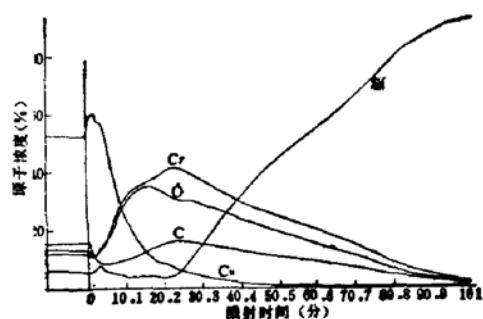


图3 深向分析 样品1 电子枪5kV 18μA; 离子枪参数见本文注***

图4 ESCA 局部谱样品1 Cr-Si 界面处 Mg 针
7kV 20μA 通过能 PE = 50eV图5 样品3 的组分深向分布曲线未发现内部
20 Å SiO₂ 层 电子枪5kV, 20μA, 离子枪参数同图3

学位移(见图9). 溅射剥离至Si衬底后, 其AES谱如图6所示. 以Si的Auger峰为主, O₂, C峰已很弱. Ar峰是由溅射后残留在表面的Ar离子所产生的.

2. 100 Å Cr(O₂) / >20 Å SiO₂/Si (样品2)

与前述相似, 在Cr表面同样存在C及O₂的沾污, 如图7所示. 在Cr表面层(~20 Å)的ESCA分析表明Cr峰的化学位移, 即Cr_{3p}_½由574.1eV位移至576.6eV. 这是形成Cr₂O₃所引起的. 在Cr层内, AES和ESCA分析如图8—10所示. AES谱的C峰形状

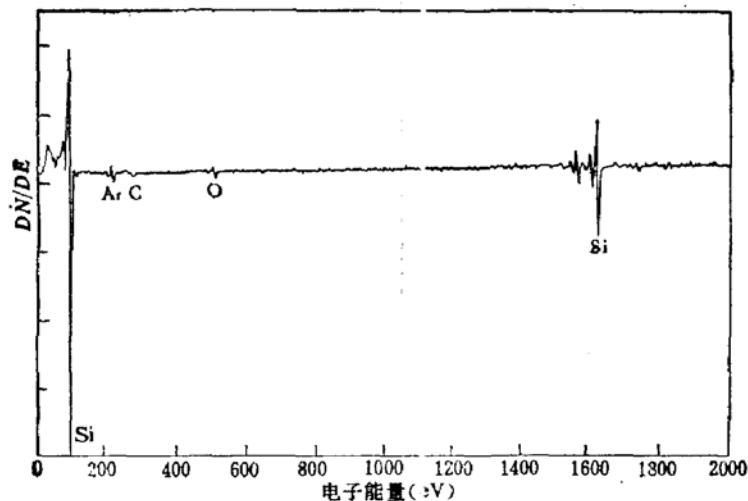


图6 AES 全谱 样品1 5kV 15μA 调制电压 6V

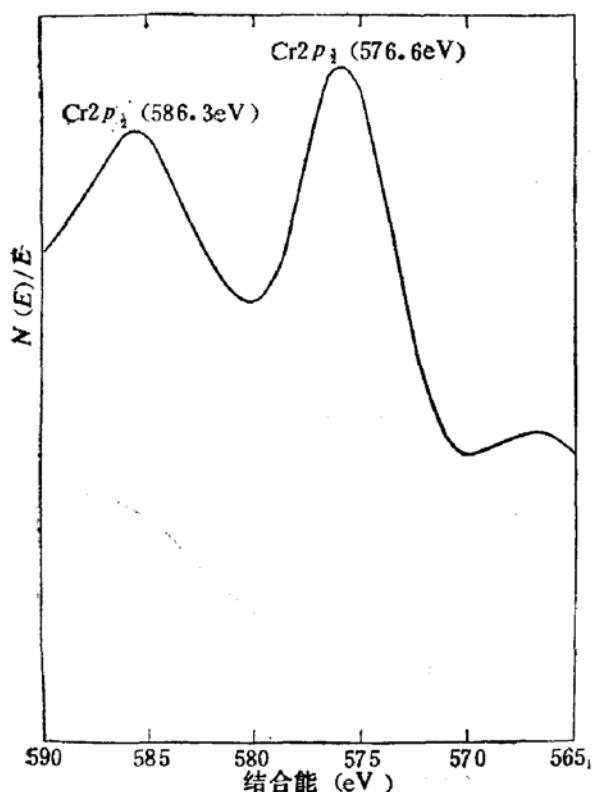


图 7 ESCA 局部谱 Cr 表面层内 Mg 靶 7kV
20 μA , 通过能 50eV

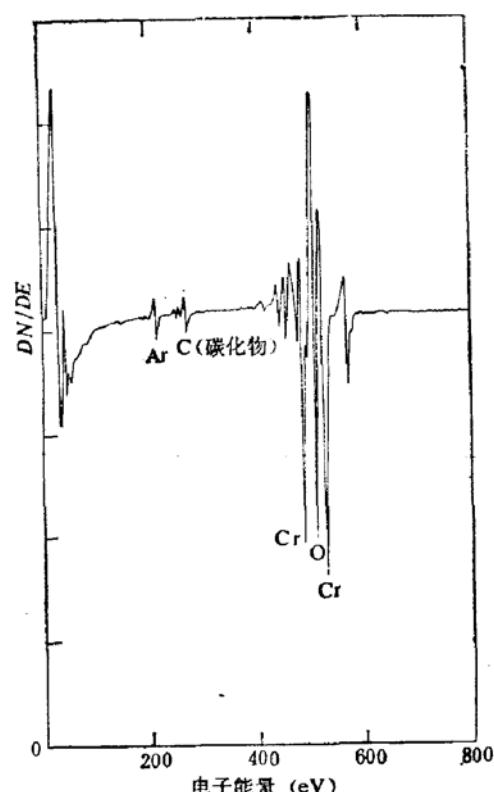


图 8 AES 谱 Cr 层内 C 峰由不对称变成对称形状 5kV 20 μA 调制电压 6V

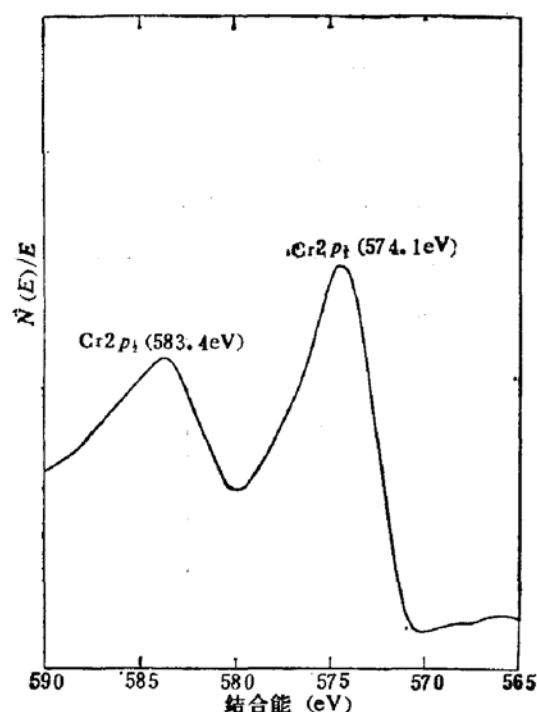


图 9 ESCA 局部谱 Cr 层内纯 Cr 峰
Mg 靶 7kV 15 μA , 通过能 PE = 50eV

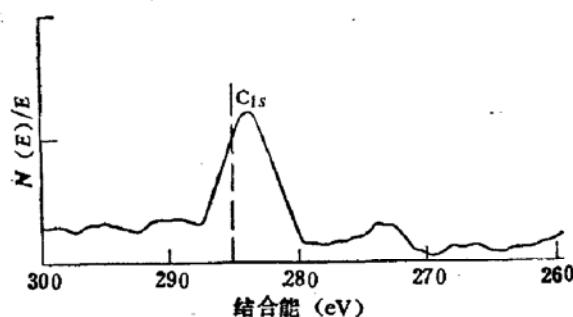


图 10 ESCA 局部谱 Cr 层内 C 峰 Mg 靶
7kV 20 μA , 通过能 50eV

由不对称变成对称, ESCA 谱 C_{1s} 峰的能量位置 $< 285 \text{ eV}$. 由此可见已形成碳的化合物. 如图 11 所示的深度分布, C 和 Cr 同时共存并相互消长, 若是 C 的非金属化合物, 结合能增高 ($E_{1s}(\text{C}_{1s}) > 285 \text{ eV}$). 所以我们初步认为形成了金属铬的碳化物. 在铬层内, $\text{Cr}2p_1$ 峰仍处于 574.1 eV 处, 说明主要是纯 Cr 峰(见图 9). 但 AES 的深度分析(图 11), 结

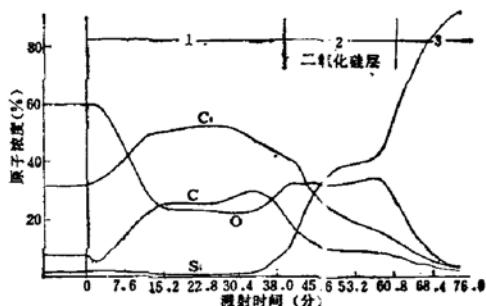
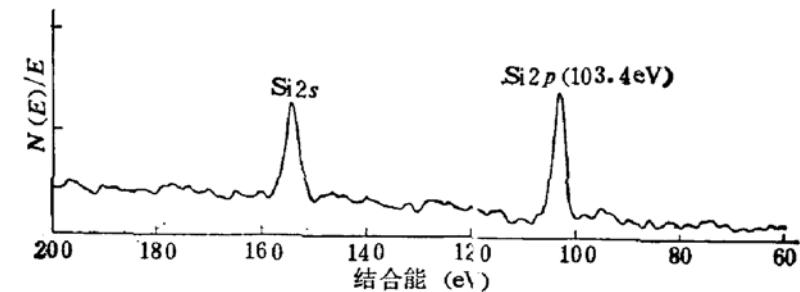
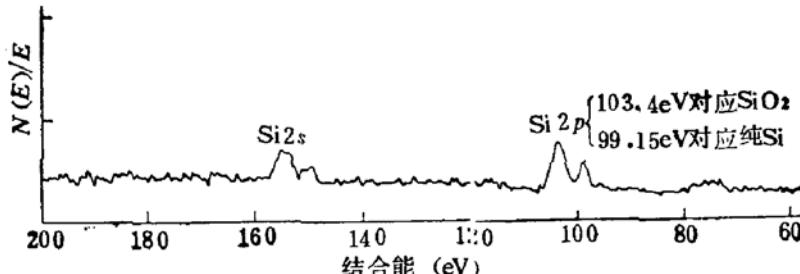


图 11 组分深向分布曲线 样品 2
电子枪 5kV 18μA 离子枪参数同图 3



(a) 未覆盖 Cr 的 SiO_2 表面 Mg 靶 (kV 15μA, 通过能 50eV)



(b) Cr, Si 间 SiO_2 夹层处 Mg 靶 7kV 15μA, 通过能 50eV

图 12 ESCA 局部谱 样品 2

果显然与前一样品不同, 可以清楚看见较厚的 SiO_2 层。图 12 所示的 ESCA 谱, 证明 SiO_2 是明显存在的。由图 11 可见, Cr 与 SiO_2 及 Si 的界面不是截然分开的。Cr 通过 SiO_2 层向 Si 衬底扩散达 $\sim 30 \text{ \AA}$ 之深, 原子浓度达 $\sim 15\%$ 。

三、讨 论

从设计的制备工艺, 可以设想 MIS 多晶硅太阳能电池的结构为 $50 \text{ \AA} \text{Cr}/60 \text{ \AA} \text{Cu}/32 \text{ \AA} \text{Cr}/20 \text{ \AA} \text{SiO}_2/\text{Si}^{\text{[1]}}$ 。但是从以上模拟样品的 AES 和 ESCA 分析结果, 我们认为:

1. 在 $100 \text{ \AA} \text{Cr(O}_2\text{)}/20 \text{ \AA} \text{SiO}_2/\text{Si}$ 样品中, 未观察到 $\sim 20 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 层。在未覆盖 Cr 的 SiO_2 层中, 我们确实证明有 SiO_2 层(图 2(b))。因此很可能在 SiO_2 层上淀积 Cr 的过程中, SiO_2 层发生了变化, 以致我们无法观察到 SiO_2 层的存在。由此可见, 在 MIS 多晶硅太阳能电池中, 氧以一种什么方式存在金属与半导体之间, 是应当探讨的。同时, 若能进一步生长好 $\sim 20 \text{ \AA}$ 的 SiO_2 层, 能否进一步提高太阳能电池的功能, 也应研究。

2. 在铬层中引进氧是为了降低功函数，提高太阳能电池的开路电压^[2]。但以上结果表明，氧只存在铬的表面层内，并不形成整个氧化铬层。因此，在铬层中引进氧究竟起什么作用，改善工艺可否提高太阳能电池功能，都应认真探讨。

3. 显然，在制备样品的工艺中有可能存在碳的严重污染。铬的碳化物可以导致串联电阻增加。因此，改善工艺条件，尽量减少碳的沾污，可以有助于提高器件功能。

本工作是在半导体所电子能谱组的同志们大力协助下完成的，我们对此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] W. A. Anderson et al., *Appl. Phys. Lett.*, **33**, 588(1978).
- [2] W. A. Anderson et al., *JVTS*, **13**, 1158(1976).
- [3] C. C. Chang, *Proc. Electrochem. Soc. Meeting*, May, 1978. Seattle, Washington, Vol. 78-3, p. 106.

Study of MIS Polycrystalline Silicon Solar Cell Using AES and ESCA

B. W. Lee,* Wang Youxiang, Yu Hairen and Xu Zhenjia

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences)

*Visiting Scholar from the Department of Electrical Engineering, Rutgers University, N J 08854.
U.S.A.

Supported by USDOE SERI XJ-O-9070-1, USAFOSR and Research Corporation.