

掺杂对硅薄膜窗口材料生长的影响*

郭群超^{1,2} 耿新华¹ 张建新³ 刘国标⁴

(1 南开大学光电子所, 天津 300071)

(2 河北工业大学研究生院, 天津 300130)

(3 河北工业大学材料学院, 天津 300130)

(4 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 研究了掺杂剂对 p 型微晶硅窗口材料生长的影响。实验发现, 与 $B(CH_3)_3$ 不同, B_2H_6 作为微晶硅掺杂剂时, 掺硼量对材料的晶化率和生长速率有重要影响。在线等离子体发射光谱分析表明: B_2H_6 的掺入会使辉光光谱中 SiH^+ 等各种离子密度增强, 而 $B(CH_3)_3$ 作掺杂剂时, 随 $B(CH_3)_3$ 量的增加, SiH^+ 峰值增加较少, 而 H_2^+ 和 H^+ 的峰值会有较大幅度的提升。

关键词: 窗口材料; 掺杂; 等离子体发光谱

PACC: 7360F; 7280; 7865

中图分类号: TN304.1¹ 2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)09-1114-04

1 引言

p 型窗口层的性能是提高硅基薄膜太阳电池转化效率的重要因素之一^[1], 其带隙的宽窄、电导率的高低将直接影响电池的短路电流和填充因子。窗口材料在制备过程中的控制因素很多, 其中掺杂对材料的性能影响尤为显著, 国内外对掺杂引起材料结构和性能变化的研究多有报道^[2~5]。我们在制备微晶窗口材料的实验中发现, 在保持其他工艺条件不变, 加入少量的乙硼烷时, 微晶硅薄膜的生长速率迅速增加, 材料的晶化率急剧下降。为了解释这一现象, 我们采用 PR-650 光谱光度计, 对等离子体发射光谱(OES)进行在线监测, 对 OES 谱所反映的反应前驱物信息进行了分析, 并且对 $B(CH_3)_3$ 与 B_2H_6 作为掺杂剂的等离子体发射光谱进行了比较分析。

2 实验

本实验所有样品均在七室连续 RF-PECVD 系

统制备, 其工艺参数如表 1 所示。等离子体光发射谱采用波长范围在 380~780nm 的 PR-650 光度计, 通过 P 室的石英观察窗进行在线观测。由 PR-650 光度计测量各种工艺条件下的等离子发射光谱, 经过超级终端输送到计算机中进行记录和绘图。因为在实际制备过程中电池 P 层的辉光时间仅有短短几分钟, 为了更如实反映电池制备过程中辉光光谱的变化, OES 谱的观测均在起辉 1min 后开始测量, 此时, 辉光已稳定。

表 1 工艺参数

Table 1 Processing parameters

样品号	Flow rate/scm					Power /W	Pressure /Pa	T_0 /°C
	SiH ₄	CH ₄	B ₂ H ₆	B(CH ₃) ₃	H ₂			
①	6	0	0	0	74	27	70	200
②	6	0	0.01	0	74	27	70	200
③	20	0	0	0	0	27	55	175
④	20	0	2	0	0	27	55	175
⑤	20	0	0	2	0	27	55	175
⑥	20	3	0	0	0	27	55	175

* 国家重点基础研究发展计划资助项目(编号: G2000028202, G2000028203)

郭群超 女, 1978 年出生, 硕士研究生, 从事硅薄膜太阳电池窗口材料的研究。

耿新华 女, 1944 年出生, 博士生导师, 教授, 主要研究领域为光电子材料与器件。

张建新 男, 1956 年出生, 硕士生导师, 教授, 从事功能材料的研究。

3 结果及分析

3.1 B₂H₆ 对生长速率和晶化率的影响

在制备微晶硅窗口材料的实验中发现,当B₂H₆/SiH₄超过8×10⁻⁴时,微晶硅薄膜的生长速率由0.022nm/s快速攀升到约0.03nm/s以上,如图1所示。

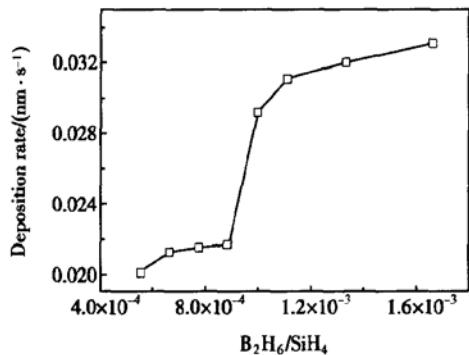


图1 微晶硅生长速率与B₂H₆/SiH₄的关系

Fig. 1 Dependence of μ c-Si deposition rate on B₂H₆/SiH₄

为了验证和解释这一现象,首先制备了本征微晶硅材料(样品①),然后在此基础上微掺B₂H₆制备p型微晶硅窗口材料(样品②)。其中,样品①的生长速率为0.022nm/s,而样品②的生长速率却急剧攀升到0.032nm/s。其Raman谱如图2所示,由Raman谱图三峰值高斯拟合计算,样品①的晶化率为57.4%,而样品②晶化率却不到25%。

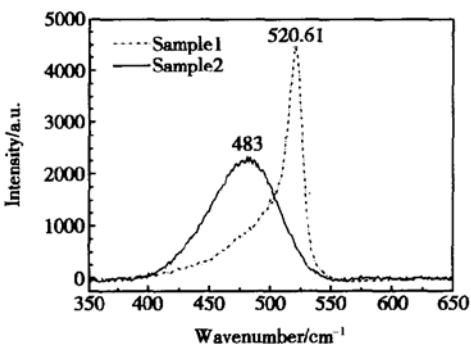


图2 本征和掺硼的Raman谱

Fig. 2 Raman spectra of undoped and B₂H₆-doped μ c-Si

这显然是由于掺硼使样品由微晶拉回非晶,那么掺硼给反应系统带来怎样的变化,使样品晶化率

发生这么大的差异呢?

硅烷辉光放电OES,因各研究者的材料制备系统、生长条件以及所用测试设备及其精度的不尽相同而有所差异,然而几个关键谱峰的位置却是大致相同的^[6]。它们分别是:412nm附近的SiH^{*}峰、602nm附近的H₂^{*}(即H_a)和656nm附近的H^{*}峰。另外,也有人把486nm附近的峰称为H_b^[7]。

上述两种生长条件下的等离子发射光谱如图3所示,从图3可以看出,由于B₂H₆的掺入,使各峰值均有明显提高。图4为其他条件相同,只改变辉光功率的OES。可以看出随着功率的增加,各峰值都显著提高。比较图3和图4,曲线走势非常相近,可见

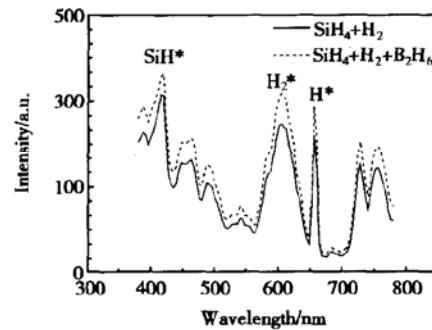


图3 未掺杂和B₂H₆掺杂时等离子体的OES

Fig. 3 OES spectra of plasma in undoping and B₂H₆-doping conditions

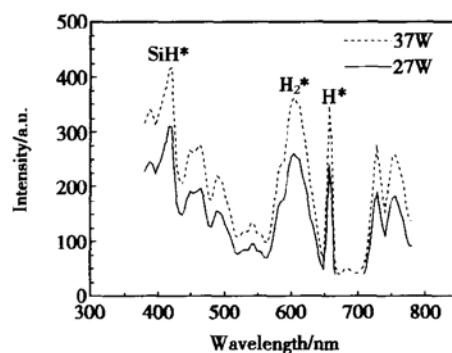


图4 不同功率下本征微晶硅生长时的OES

Fig. 4 OES spectra of plasma at different power for instinc μ c-Si

B₂H₆的加入起到了提高等离子体激发功率的效果,分析认为:B₂H₆易分解,在反应气体中最先分解为BH_x^{*}(x=0,1,2)和H^{*}等,这些离子与SiH₄、H₂分子碰撞,促进了SiH₄和H₂的分解,使等离子体密度

增加。等离子体中 SiH^* 密度增强导致生长速率加快, 而生长速率的加快又使沉积的薄膜变得疏松。另外薄膜中的 B 不稳定, 较容易脱离键合位置, 产生新悬挂键, 从而造成原子有序性下降, 缺陷态密度增加。因此掺入 B_2H_6 后材料晶化率下降。

3.2 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 与 B_2H_6 掺杂的 OES 区别

$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作为掺杂剂有不同于 B_2H_6 的特点: 掺 B_2H_6 的窗口材料光学带隙随掺入量的增加而减小; 随光学带隙的增大, 光电导下降很快。但是 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作为掺杂剂, 其光学带隙基本上保持不变, 光电导下降很少。其原因是掺入 B_2H_6 易在 a-Si 材料中产生 B—B, B—H 键, 引起高密度缺陷态。而 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作掺杂剂则不产生 B—B, B—H 键等缺陷态。 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 对硅薄膜的生长速率和晶化率无显著影响。另外, $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 较 B_2H_6 毒性小, 热稳定性好。

本文按表 1 样品③④⑤的工艺条件进一步研究了 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 作为掺杂剂时等离子体的 OES。其 OES 如图 5 所示, 掺 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 窗口材料的 OES 显示 SiH^* 峰值密度虽然较本征材料有所增加, 但不如掺入等量 B_2H_6 窗口材料增长明显, 然而其 H_2^* 和 H^* 的峰值却有较大幅度的提升。引起这一现象的原因究竟是什么呢? 三甲基硼与乙硼烷比在元素组成上的不同在于它有三个甲基。假设 $-\text{CH}_3$ 起作用, 于是我们按表 1 中样品⑥的工艺条件在本征材料的基础上加入了 CH_4 , 观测其 OES 的不同, 结果如图 6 所示: 掺 CH_4 的材料各峰值都有所下降。从而证实正是因为 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 中引入了 $-\text{CH}_3$ 抑制了 SiH^* 的生成。此即 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 与 B_2H_6 掺杂行为不同的根本原因。

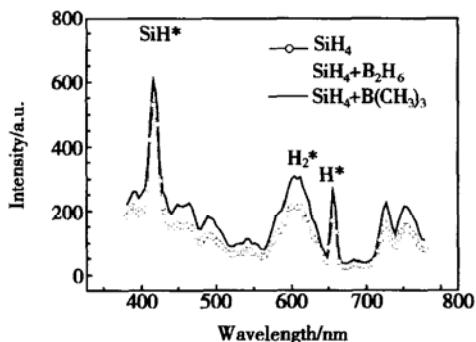


图 5 B_2H_6 和 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 掺杂的等离子体 OES 谱

Fig. 5 OES spectra of plasma in B_2H_6 and $\text{B}(\text{CH}_3)_3$

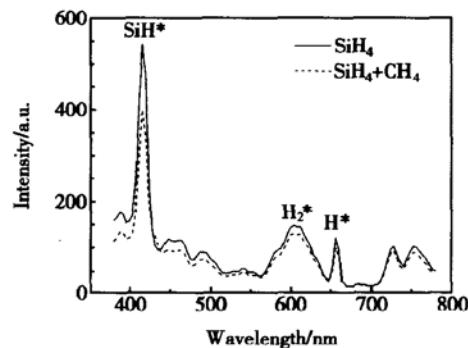


图 6 掺 CH_4 时等离子体的 OES

Fig. 6 OES of plasma in CH_4 -doping condition

4 结论

通过本实验得出结论如下:

(1) 在一定的掺杂量范围, B_2H_6 增加使微晶硅窗口材料的生长速率加快, 晶化率下降。其原因是加入 B_2H_6 使辉光光谱中 SiH^* 等各种离子密度增强, 其现象与增加功率相似。

(2) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 不明显影响硅薄膜的生长速率和晶化率的原因是: $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 中所含的 $-\text{CH}_3$ 离子抑制 SiH^* 的生成, 使 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 比 B_2H_6 作掺杂剂时等离子体中 SiH^* 等各种离子密度增加较少, 而其 H_2^* 和 H^* 的峰值却有较大幅度的提升。

因此选择适合的掺杂剂以及严格控制掺杂水平是实现高性能窗口材料的关键。

参考文献

- [1] Tarui H, Kishi Y, Nakamura N, et al. On "P layers" for high efficiency amorphous silicon. Solar Cells Solar Energy Materials, 1991, 23: 227
- [2] Zhang Hongtao, Xu Zhongyang, Zou Xuecheng, et al. Doping of nanocrystalline four hexagonal silicon carbide films. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(7): 722 (in Chinese) [张洪涛, 徐重阳, 邹雪城, 等. 纳米 4-H 碳化硅薄膜的掺杂现象. 半导体学报, 2002, 23(7): 722]
- [3] Yu Zhenrui, Pereyra I, Carreno M N P. Wide optical band gap window layers for solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2001, 66: 155
- [4] Fan Zhixin. Theoretical calculation of optimum doping content for oxide semiconductor films. Chinese Journal of Semiconductors, 2002, 23(6): 589 (in Chinese) [范志新. 透明导电薄膜最佳掺杂含量的理论计算. 半导体学报, 2002, 23(6): 589]

- [5] Cheng Wenchao, Xia Jianbai, Jeong M S, et al. Absorption edge shift in δ -doped Si n-i-p-imultiple quantum wells. Chinese Journal of Semiconductors, 1999, 20(6): 497 (in Chinese) [程文超, 夏建白, 郑文硕, 等. δ 掺杂硅 n-i-p-i 结构多量子阱吸收边的漂移. 半导体学报, 1999, 20(6): 497]
- [6] Yang Huidong, Wu Chunya, Zhu Feng, et al. Optical emission spectroscopy investigation on the RF-generated SiH₄ plasma.
- [7] Suzuki S, Kondo M, Matsuda A. Growth of device grade μ c-Si film at over 50 Å/s using PECVD. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002, 74: 491
- [8] Journal of Optoelectronics • Laster, 2003, 14(4): 375 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 朱锋, 等. 射频辉光放电硅烷等离子体的光发射谱研究. 光电子 • 激光, 2003, 14(4): 375]

Influence of Doping on Growth of Silicon Window Layers *

Guo Qunchao^{1,2}, Geng Xinhua¹, Zhang Jianxin³ and Liu Guobiao⁴

(1 Institute of Photoelectronics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

(2 Graduate School, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(3 School of Material Science, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

(4 School of Chemical Engineering, Tinjin Univisity, Tianjin 300072, China)

Abstract: The effect of doping on the growth of μ c-Si window layers is studied. The experiments reveal that the deposition rate and crystallinity of μ c-Si film are substantially affected by the amount of B₂H₆ dopant, which is quite different from B(CH₃)₃. The analysis of on-line plasma optical emission spectra exhibits that the density of SiH⁺ and other ions in the plasma are enhanced due to B₂H₆ doping, whereas B(CH₃)₃ doping makes the increase of SiH⁺ peak much less than that of H₂⁺ and H⁺ peaks.

Key words: window layer; doping; plasma optical emission spectroscopy

PACC: 7360F; 7280; 7865

Article ID: 0253-4177(2004)09-1114-04

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203)

Guo Qunchao female, was born in 1978, graduate student. She is engaged in the research on window layer of silicon solar cells.

Geng Xinhua female, was born in 1944, professor and advisor of PhD condidates. She is engaged in the photoelectric materials and devices.

Zhang Jianxin male, was born in 1956, professor and advisor of postgraduate students. He is engaged in the functional materials.

Received 1 December 2003, revised manuscript received 22 April 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics