

硅烷浓度对本征微晶硅材料的影响*

朱 锋 张晓丹 赵 颖 魏长春 孙 建 耿新华

(南开大学光电子所, 天津 300071)

摘要: 利用甚高频等离子体增强化学气相沉积技术沉积微晶硅材料. 随硅烷浓度的降低, 材料晶化率增加, 材料的光学带隙在 1.5~ 1.65eV 之间, 材料的电导率先增加后减小. 采用光发射谱测量技术对辉光进行在线测量, 研究沉积条件对 VHF 等离子体和微晶硅材料特性的影响. 实验表明, 等离子体中的 SiH^+ 和 H_α^+ 对微晶硅材料特性有重要的影响, 硅烷浓度为 2%~ 4% 时, 等离子体中 $\text{H}_\alpha^+/\text{SiH}^+$ 的比值处于 0.6~ 0.9, 可以得到晶化率在 40%~ 55% 的微晶硅材料.

关键词: VHF-PECVD; 微晶硅; 光发射谱

PACC: 8115H; 7360F; 7280N

中图分类号: TN304.1*2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2004)12-1624-04

1 引言

氢化微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)是由非晶硅以及镶嵌其中的小晶粒(1~ 50nm)构成的一种混合相材料. 获得微晶硅的技术主要有高压射频 PECVD, VHF-PECVD, 热丝 CVD 等基于高氢稀释硅烷分解的化学气相沉积技术, 它们各有各的优点和不足^[1]. 相比较而言, 与常规的 RF-PECVD 技术能很好地兼容的 VHF-PECVD 技术在 $\mu\text{c-Si:H}$ 薄膜材料的制备研究尤其令人关注, 并取得了很大的进展.

等离子体沉积微晶硅是一个很复杂的过程. 目前对微晶硅形成机理还知之甚少, 对微晶硅生长动力学方面的研究还鲜有报道. 瑞士的 Shah 小组指出 VHF-PECVD 中形成微晶的关键因素在于等离子体中的 $\text{H}_\alpha^+/\text{SiH}^+$ 比值, 当这个值大于 0.588 时就会形成微晶硅^[2], 他们当时只是提出了形成微晶硅的一个临界点, 对于微晶硅材料特性并没有深入研究. 杨恢东等人在国内首次研究 VHF 等离子体光发射谱, 研究了等离子体功率、反应气压、激发频率等因素对等离子体状态的影响. 对器件质量级微晶硅材料的生长动力学的研究还很少^[3].

本文重点研究了硅烷浓度对微晶硅材料特性的影响, 通过对光发射谱(OES)测量结果的分析, 获得微晶硅沉积过程中反应前驱物的相关信息, 为 VHF-PECVD 技术沉积微晶硅的生长动力学过程研究提供一些实验依据.

2 实验

实验用的设备是三腔室连续沉积系统. 电极平行板电容式结构, 面积为 $10.5\text{cm} \times 5\text{cm}$, 上下电极间距在 1.5~ 4cm 可调节. 系统的本底真空为 10^{-4}Pa . 用气体流量控制器测量和控制进入反应室的 SiH_4 和 H_2 , 通过调节反应室的抽气速率使反应室维持一定的气压. 玻璃衬底由热辐射方式加热, 温度由 SR71 型自动恒温系统通过热电偶进行控制, VHF 电源频率为 60MHz, 采用耦合方式馈入. OES 测量采用 PR650 分光光度计, 测量波长范围为 380~ 780nm, 这个范围可以测量等离子体中 SiH^+ , H_β^+ , H_α^+ , H_2^+ 的发光峰. 在石英玻璃观察窗和 PR650 探头之间采用合适的黑色圆筒套套住, 以减小测量环境中杂散射光对测量结果的影响. p, n 层微晶材料分别在 p, n 室中沉积, 等离子体功率采用 SY 型

* 国家重点基础研究发展规划(批准号: G2000028203, G2000028202)和教育部重大研究(批准号: 02167)资助项目

朱 锋 男, 博士研究生, 从事光电子材料研究. Email: zhufeng@mail.nankai.edu.cn

2003-11-03 收到, 2004-02-18 定稿

©2004 中国电子学会

射频率源经 SP-II 型射频匹配器耦合馈入。

用蒸发法在材料上制作间距为 0.05cm 的方形铝电极,用 Keithley 617 获得材料的光、暗电流,光电流的测量在 AM1.5 的光强下进行,通过计算得到样品的光、暗电导率.采用 OMA(多通道光学分析仪 Model 1451,EG&G)获得材料光学带隙.采用英国 Renishaw 公司生产的聚焦显微 Raman 光谱仪(Micro-Raman scope MKI 2000),对样品进行 Raman 衍射谱的测试,以了解材料的晶化情况。

在复合绒面 ZnO/SnO₂ 透明导电薄膜上依次连续沉积 p, i, n 各层获得 pin 型微晶硅薄膜太阳能电池,不在 n 层上沉积 ZnO/Al 形式的背电极(它的作用是使经过电池的太阳光被反射回去再次经过电池的比例增大,增加材料对光的吸收),而直接在 n 层上蒸上面积为 0.086cm² 的小圆点铝电极,因而整个电池的结构为 glass/SnO₂/ZnO/p-μc-Si:H/i-μc-Si:H/n-μc-Si:H/Al.

3 结果和讨论

3.1 硅烷浓度(SC)对微晶硅结构和光电性能的影响

实验中保持本征微晶硅材料的沉积功率、反应气压和衬底温度(170℃)^[4],只改变硅烷浓度,获得一组微晶硅材料.图 1 是这组材料的喇曼谱.由图 1 可以看到,在硅烷浓度为 1% 时材料只有一个很陡的 520cm⁻¹ 单晶硅峰;随着硅烷浓度的增加,这个峰左肩逐渐向左扩展;当浓度达到 5% 时已经非常明显;浓度为 6% 时,已经出现明显的 480cm⁻¹ 非晶

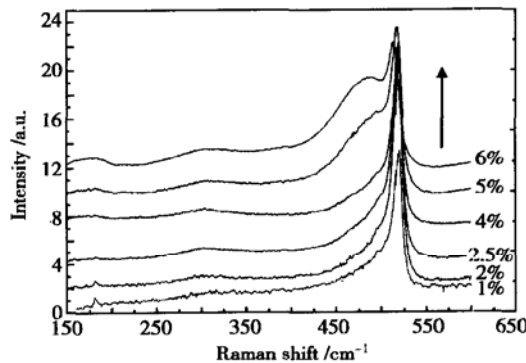


图 1 不同硅烷浓度微晶硅材料的喇曼谱

Fig. 1 Raman spectra of microcrystalline silicon with different SC

峰.采用 Origin 对各个样品的喇曼谱进行三峰拟合,晶化率(X_c)计算公式为^[5]:

$$X_c = (I_{500} + I_{520}) / (I_{500} + I_{520} + I_{480})$$

晶化率随硅烷浓度变化的曲线如图 2 所示.硅烷浓度从 1% 升高到 6%,材料的晶化率从 57.06% 下降到 34.73%,而材料的光敏性从接近于 1 升高到 10⁴ 量级.从 OMA 测得各个材料的光学带隙在 1.5~ 1.65eV 之间;材料的激活能随硅烷浓度的升高而线性地减小,如图 3 所示.随着硅烷浓度的增加,材料中非晶成分增大,材料的光敏性增加,光学带隙增大。

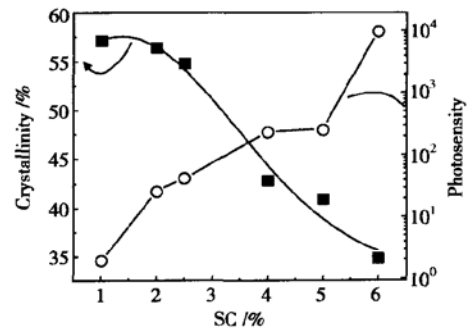


图 2 晶化率和光敏性随硅烷浓度的变化

Fig. 2 Crystalline volume fraction and photosensitivity versus SC

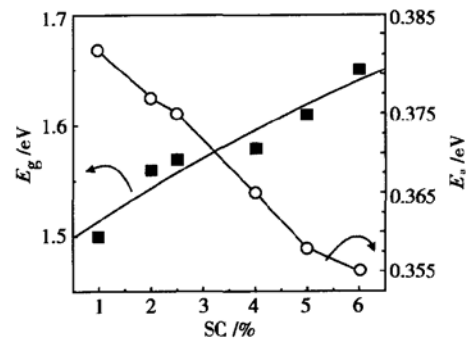


图 3 光学带隙和激活能随硅烷浓度的变化

Fig. 3 Optical bandgap and active energy versus SC

3.2 微晶硅沉积过程中的等离子体发射谱

对这组样品沉积过程中的辉光用 PR650 进行光谱分析,得到的结果如图 4 和 5 所示.硅烷浓度 < 2% 时,随着浓度的增加,等离子体辉光强度随之迅速增大, SiH^{*}, H₂^{*}, H_β^{*}, H_α^{*} 各个峰强度也迅速增强,而 H_α^{*}/SiH^{*} 比值却迅速减小;浓度 ≥ 2% 之后,等离子体辉光强度, H₂^{*}, H_β^{*}, H_α^{*} 峰强度迅速趋向饱

和, SiH^* 强度随浓度增加而缓慢增大, $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 比值单调减小. 在这个变化过程中, 等离子体辉光强度的变化趋势同 H_2^* , H_β^* , H_α^* 三个峰的变化趋势相同, 而不同于 SiH^* 峰随硅烷浓度的增大而增大, 因而我们认为等离子体的辉光强度主要来自于 H_2^* , H_β^* , H_α^* 这三个峰.

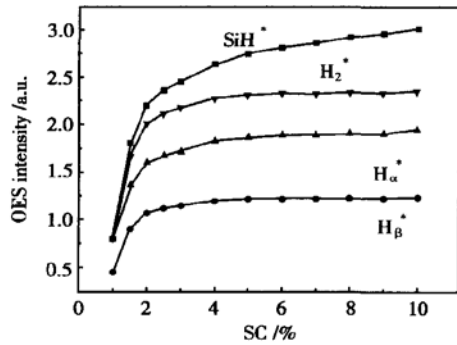


图 4 各个峰随硅烷浓度的变化

Fig. 4 Peaks versus SC

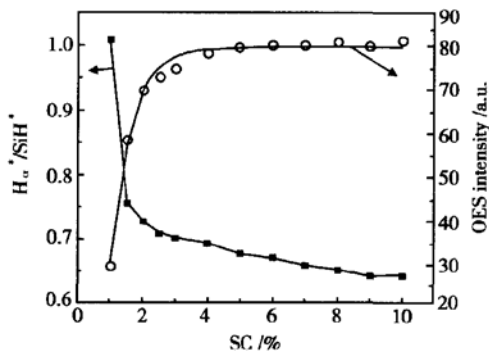


图 5 等离子体光强和 $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 比值随硅烷浓度的变化

Fig. 5 Plasma intensity and $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ versus SC

结合前面的喇曼谱结果, 我们可以知道, 在 H_2^* , H_β^* , H_α^* 三个峰趋向饱和时, 随着硅烷浓度进一步增大, 等离子体中 SiH^* 增强, 沉积薄膜中非晶成分增多; $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 大, 薄膜的微晶化程度高, 但不是正比关系, 这还要取决于其他各种因素. 用图 4 中各个峰的强度除以图 5 中等离子体辉光强度, 得到在相同辉光强度下各个峰的强度, 如图 6 所示. 可以看到, 在相同辉光强度下, 随着硅烷浓度的变化, H_2^* , H_β^* 一直保持不变; 而 H_α^* 在硅烷浓度为 1.5% 时下降之后, 几乎保持不变; 只有 SiH^* 随着硅烷浓度的增加而增大. H_α^* 是原子氢的产生伴随物, 它的强度决定原子氢的产生速率, 而原子氢对材料微晶化有重要的影响^[6]. 从图 4 中 H_α^* 的绝对数量和图 6 中

相对于辉光强度的相对数量都几乎保持不变, 而 SiH^* 的相对数量和绝对数量都随硅烷浓度的增大而增强来看, 我们认为随着硅烷浓度的增大材料中非晶成分增多是由于等离子体中 $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 比值变小, 也就是等离子体中原子氢所占的比值变小的缘故.

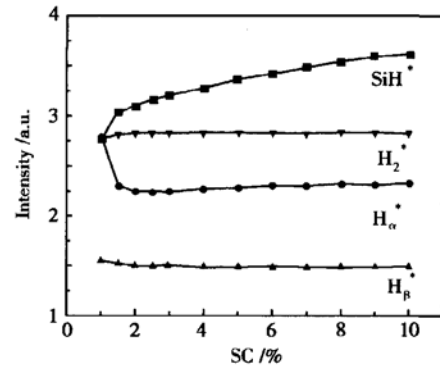


图 6 单位辉光强度下各个峰的强度随硅烷浓度的变化

Fig. 6 Per intensity of peaks versus SC

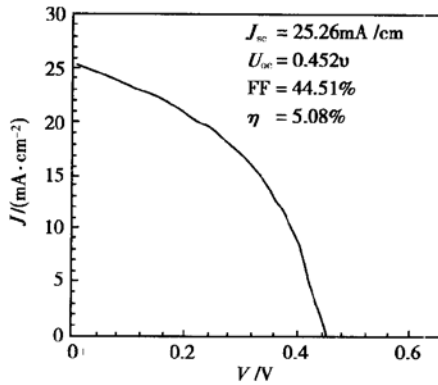
结合图 1 和图 2, 我们可以推测微晶硅材料的获得是原子氢和 SiH^* 两者共同作用的结果, SiH^* 促使薄膜形成, 原子氢在促使薄膜成微晶相的过程中起到了重要的作用. 当原子氢和 SiH^* 的比值达到一定值时可以获得高质量的微晶硅材料, 实验中当硅烷浓度为 2% ~ 4% 时, 这个比值范围在 0.6 ~ 0.9, 得到晶化率为 40% ~ 55%, 这种材料适合做微晶硅薄膜太阳能电池的吸收层.

4 微晶硅电池

结合上面材料的结果, 我们选取硅烷浓度为 4% 来沉积微晶硅电池的 i 层, p 层采用 p-n-c-Si:H 材料, n 层是微晶材料, 在复合绒面 ZnO/SnO_2 透明导电薄膜^[7]上制备微晶硅薄膜太阳能电池, 整个电池结构为 $\text{glass}/\text{SnO}_2/\text{ZnO}/\text{p-}\mu\text{c-Si:H}/\text{i-}\mu\text{c-Si:H}/\text{n-}\mu\text{c-Si:H}/\text{Al}$, i 层厚度为 $1.6\mu\text{m}$, 电池还没有进行优化, 获得的电池结果如图 7 所示.

5 结论

甚高频等离子体可以产生大量有利于微晶硅形成的基团, 采用不影响等离子体的光发射谱技术进行在线监测, SiH^* , H_2^* , H_β^* 和 H_α^* 随着硅烷浓度的增加而增强, 硅烷浓度大于 2% 时 H_2^* , H_β^* 和 H_α^* 达

图 7 微晶硅单结电池 $I-V$ 曲线Fig. 7 $I-V$ of microcrystalline silicon cell

到饱和,其中 SiH^* 和 H_α^* 对微晶硅材料的沉积有重要影响. 实验中,硅烷浓度为 2%~4% 时,这个比值范围在 0.6~0.9,得到晶化率在 40~60%,光敏性在几十到几百的微晶硅材料. 将这种材料应用于微晶硅薄膜太阳能电池中,初步获得转换效率为 5% 的微晶硅薄膜太阳能电池.

参考文献

[1] Shah A V, J Meier, Vallat-Sauvain E, et al. Material and solar

cells research in microcrystalline silicon. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2003, 78: 469

- [2] Torres P, Kroll U, Keppner H, et al. Deposition of thin-film silicon for photovoltaics: Use of VHF-GD and OES. *Proc of the 5th Thermal Plasma Process*, 1998
- [3] Yang Huidong, Wu Chunya, Li Hongbo, et al. Diagnosis of VHF plasma with optical emission spectroscopy. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(9): 2323 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 李洪波, 等. VHF 等离子体光发射谱(OES)的在线监测. *物理学报*, 2003, 52(9): 2323]
- [4] Zhang Xiaodan, Hou Guofu, Zhu Feng, et al. The electrical and structural characteristics of microcrystalline silicon deposited by VHF-PECVD. *Proceeding of 2003 Anniversary Solar Energy Conference of China Solar Energy Society, Shanghai*, 2003: 114 [张晓丹, 侯国付, 朱锋, 等. VHF-PECVD 沉积微晶硅薄膜的电学特性和结构特性研究. 2003 年中国太阳能学会学术年会, 2003: 114]
- [5] Droz C, Vallat-Sauvain E, Bailat J, et al. Application of Raman spectroscopy for the microstructure characterization in microcrystalline silicon solar cells. *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2001: 2917
- [6] Guo Lihui, Lin Rongming. Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure. *Thin Solid Films*, 2000, 376: 249
- [7] Zhu Feng, Zhou Zhenhua, Xiong Shaozhen, et al. Study of multiple textured transparent conductive films. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2003, 24(3): 344 (in Chinese) [朱锋, 周桢华, 熊绍珍, 等. 复合绒面透明导电薄膜研究. *太阳能学报*, 2003, 24(3): 344]

Effect of Silane Concentration on Intrinsic Microcrystalline Silicon*

Zhu Feng, Zhang Xiaodan, Zhao Ying, Wei Changchun, Sun Jian and Geng Xinhua

(Institute of Photo-Electronics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Microcrystalline silicon is deposited by very high frequency plasma enhance chemistry vapor deposition (VHF-PECVD) technology. With silane concentration decreasing, the crystalline volume fraction of material increases, the optical bandgap is between 1.5eV and 1.6eV, and the conductivity increases first, then decreases. From the measured OES spectra, the valuable information on the SiH^* , H_α^* , H_β^* , and H_γ^* intensities are provided, and the influence of deposition conditions on the VHF plasma and microcrystalline silicon materials are investigated. The SiH^* and H_α^* in plasma have important influence on the properties of microcrystalline silicon materials. When the silane concentration is 2%~4%, and the ratio of $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ in plasma between 0.65 and 0.9, the crystalline volume fraction of microcrystalline silicon materials is 40%~55%.

Key words: VHF-PECVD; microcrystalline silicon; optical emission spectroscopy

PACC: 8115H; 7360F; 7280N

Article ID: 0253-4177(2004)12-1624-04

* Project supported by State Key Development Program for Basic Research of China (Nos. G2000028202, G2000028203) and the Key Project of Education Bureau (No. 02167)

Zhu Feng male, PhD candidate. He is engaged in the research on photoelectronic materials. Email: zhufeng@mail.nankai.edu.cn

Received 3 November 2003, revised manuscript received 18 February 2004

© 2004 The Chinese Institute of Electronics