#### 南开大学

硕士学位论文

高速沉积稳定氢化非晶硅薄膜与非晶硅太阳电池陷光结构的计

算机模型

姓名:麦耀华

申请学位级别:硕士

专业: 微电子学与固体电子学

指导教师: 耿新华

2002. 5. 1

摘要

要提高非晶硅太阳电池的普及率,我们必须降低非晶硅太阳电池的生产成本,提高非晶硅太阳电池的稳定效率,基于这两个目的,我开展了以下的工作。

一、高速生长稳定的非晶硅材料。

我们首先对等离子体辉光放电法的各个沉积条件对薄膜的生长速率和稳定性的影响进行了理论分析,然后制订出一个可行的方案。在实验中,我们采用了比射频更高的激发频率(70MHz),适当提高工作压力和氢稀释率,采用较高的衬底温度,我们制作出生长速率达 53.1Å/s、光敏性超过 10<sup>6</sup> 的样品,而且它们的稳定性和七室设备制作的、速率为 1.8Å/s 的样品相当。

提高功率可以较大的提高沉积速率,但是当功率增大到一定程度,随着氢 刻蚀作用的增强和硅烷的逐步耗尽,生长速率下降。

在我们的沉积条件下,光敏性能够在相当大的功率范围内保持在 6 个数量 级左右,但是随着功率和沉积速率的增加,样品的稳定性下降。虽然如此,由 于上面提到的提高稳定性的措施,我们的样品的稳定性还能和射频下沉积的样



通过对等离子体辉光光谱的监测和分析,我们证实了随着工作气压的增大, 电子的温度也随之下降。并且发现在低气压底下,增加功率对电子温度的提高 比高气压下更加明显。

二、在相变区沉积高稳定性的非晶硅薄膜材料

通过提高氢稀释率,可以使材料从非晶向微晶转变,在相变区域,随着氢 稀释率的提高,材料的暗电导和光敏性发生急剧的变化,材料很快向微晶过渡, 也就是说,相变区是一个很窄的区域。

(在相变区非晶一侧沉积的非晶硅材料具有良好的光敏性和光稳定性,是一种很有前途的光电子材料。我们在氢稀释率为 11.5 下,以 6.6A/Sec 的速率沉积的样品在经过 17 小时的光照后,只衰退了 9.4%,而且光暗电导比仍然接近

10%.

采用适当的氢稀释率(我们采用 15.7),我们发现功率对材料的晶化率有 调制作用,随着功率的增大,晶化率先下降,然后上升,这和提高功率有助于 提高晶化率的普遍认识不同。当氢稀释率较小时,功率对晶化率的调制作用仍 然存在,只是这种作用随着氢稀释率的下降而减弱。我们对这种现象进行了理 论分析,并且预计,当氢稀释率足够大时,功率对晶化率的调制作用也会减弱。

对于微晶硅材料,我们发现功率的提高有利于抑制氧的施主掺杂作用,从 而提高材料的光敏性。我们在没有采用硼补偿的情况下,沉积出光敏性约为10<sup>3</sup>, 激活能为 0.42 的器件级的微晶硅材料。但是对于晶化率很小的非晶或则相变区 材料,功率的提高使材料的性能恶化,这是由于离子轰击的作用随着功率的提 高而增强而造成的。

三、非晶硅太阳电池陷光结构的计算机模型,

为了更真实地模拟非晶硅太阳电池的陷光结构,我们在分析陷光结构的表面形貌后,对陷光结构提出一个新的模型,并用这个新的模型进行计算和分析 折射率、形貌等参数对陷光效果的影响。通过计算,我们找出这些参数的的最 佳值,再用这些值对陷光结构结构进行优化。我们发现,经过优化的陷光结构

的性能有了较大的提高,这将有助于提高非晶硅太阳电池的效率和稳定性。

关键词:非晶硅薄膜 高速沉积 调制作用 氧掺杂作用 陷光结构

#### Abstract

In order to reduce the producing cost and improve the stabilized conversion efficiency of amorphous silicon solar cells, we commence the researches as follow,

1, Stable amorphous silicon thin films with high deposition rates

Through the theoretical analysis of effects of deposition conditions to the growth rate and stability of amorphous silicon thin film, we brought forward a feasible scheme to improve the growth rate and stability at the same time. With higher plasma excitation frequency (70MHz), appropriate high working pressure and hydrogen dilution and substrate temperature, we obtained sample of high performance with high deposition rate of 53A/sec. It has a light sensitivity exceeding 10<sup>6</sup>, and it shows similar light soaking degradation as the samples with the deposition rate of 1.8A/sec from the rf seven chamber system.

We can reach higher deposition rate with higher power. But if the power is high enough to deplete the silane gas, it will depress the growth rate.

Our samples are deposited under variable power magnitudes, they have similar sensitivities of about 10<sup>6</sup>. But with the increasing of the power, the

stability of those samples drop down.

**\*** 

•

With the analysis of the OES of glowing discharge of VHF-PECVD, we proved that the electronic temperature drops with higher working pressure. And we found that the enhancement of power will lead to higher electronic temperature in relatively lower working pressure than the higher one.

2, amorphous silicon thin film with high stability deposited near the onset of microcrystallinity

By improve the hydrogen dilution, we found that the materials turn from amorphous phase to microcrystalline phase. In the zone of transformation, the dark conductivity and sensitivity change quickly.

Amorphous silicon deposited near the onset of microcrytallinity has high sensitivity and stability. The light conductivity only degraded 9.4% and its light

sensitivity keeps nearly 10°, after 17-hour light soaking.

۲

 $\sim$ 

With appropriate hydrogen dilution, we found that the power has a modulation effect to the crystal volume fraction. With the increasing of the power, the crystal volume decreases firstly and then increases. This modulation effect still exists but is weaken when the hydrogen dilution is cut down. With our explanation to this effect, we can foresee that it will also be weaken when the hydrogen dilution is high enough.

We found that increasing power can depress the donating effect of oxygen in microcystalline silicon thin film and improve the light sensitivity. Without Boron's compensation, we achieved device grade material with high light sensitivity of 10<sup>3</sup> and activation energy of 0.42. But for the amorphous silicon high power will do harm to the performance because of ion bombardment.

3, Computing model for light trapping scheme of amorphous silicon solar cell

In order to optimize the performance of light trapping scheme, which has been proved to be an effective measure to improve the efficiency of amorphous Silicon solar cell, we built a new model for it to investigate the effects of its several parameters, such as index etc. Through the calculation we acquired the variation trend and the optimum value of each parameter. We obtained the optimal light trapping scheme through the optimization of all the parameters.

Keywords: amorphous silicon thin film, high deposition rate, modulation effect, oxygen doping effect, light trapping scheme

## 第一章 绪论

在当今世界,有两个问题一直困扰着人们,一是人类生存环境的恶化,二 是能源的日益短缺。环境的恶化有一个很重要的原因是大量化石能源的使用, 排放出大量的废气和废渣,污染了环境,加重了温室效应。然而,就是化石能 源也即将被我们消耗殆尽,她球上剩下的煤和石油只够人类使用 100 多年<sup>0</sup>。所 以寻找出一种大量的、干净的、安全的新能源对我们来说非常的重要,太阳能 由于其干净、无污染和取之不尽、用之不竭而成为新能源的首选,而光伏应用 又是太阳能利用的首选,所以世界上,很多国家在太阳电池的研究上都投入了 大量的经费。

T

ì

由于非晶硅材料的高光吸收系数、高光敏性、易于大面积生产以及节省源 材料等优点,自从非晶硅太阳电池在七十年代诞生伊始,它一直受到广泛的关 注,甚至有人预言,它会取代单晶硅和多晶硅的太阳电池。但是,经过了二十 多年的研究和发展,虽然非晶硅太阳电池得到了很大的发展,由于非晶硅材料 本身的光致衰退效应和一直没能突破的效率瓶颈, 1999 年, 非晶硅太阳电池只 占全世界光伏器件的发货量的 13%, 远远低于单晶硅和多晶硅太阳电池的占有 额 (分别为 39%和 43%) <sup>20</sup>, 另外, 非晶硅太阳电池的生产成本也影响了它的广

泛应用。所以对于非晶硅太阳电池,人们的研究主要集中于如何提高稳定性和 稳定效率,以及降低生产成本上。因此,高速生长稳定的非晶硅材料成为提高 非晶硅普及度至关重要的一点。在保持转换效率不变的前提下,缩减太阳电池 的厚度,也是降低成本,提高稳定性的一个好方法。

当前, PECVD 法是沉积非晶硅薄膜材料最常用的方法, 而最近兴起的甚高 频 (VHF) - PECVD 技术更受人们的瞩目。由于甚高频的激发频率在等离子体中 产生大量的低温电子,使沉积速率大为提高,而生成更少对非晶硅薄膜的稳定 性有害的高硅烷聚合物,提高了材料的稳定性,所以它正在受到日益广泛的关 注。T. Takagi<sup>®</sup>等人使用 VHF-PECVD 生长了性能良好、沉积速率为 34A/sec 的 非晶硅薄膜材料。S. Suzuki<sup>®</sup>等人用加了网状电极(mesh electrode)的 VHF-PECVD法以50A/sec的生长速率沉积光敏性为10°的微晶硅材料。但是VHF-PECVD 还有很多需要解决的问题,如大面积的功率馈入问题,和薄膜的均匀性的问题。

国内还没有人使用 VHF-PECVD 法进行沉积非晶硅薄膜的研究,我们的 VHF-PECVD 沉积系统是全国第一套同类的设备。

热丝法 (Hot Wire CVD) 也是一种新兴方法。在 HWCVD 法中,首先将反应 气体通过高温的热丝,这热丝本身也是催化剂,反应气体就在高温和催化的作 用下分解,反应产物沉积于正对着热丝的衬底上。由于反应气体被预先有效的 分解,HWCVD 法的速率很大,甚至达到普通 PBCVD 法的 10 倍。A. H. Mahan<sup>®</sup>等 人采用热丝法沉积非晶硅,其生长速率为 150A/sec,当沉积速率达到 130A/sec 时,光敏性仍然能够保持在 10<sup>5</sup>。研究表明,用 HWCVD 法生长的非晶硅薄膜的氢 含量更少,徽空洞等缺陷更少,而且光照后的稳定性也更好。但是热丝法也有 很多问题有待解决,如:用 HWCVD 法沉积后,需要对晶界的缺陷进行氢钝化。 而且,用热丝法至今没有沉积出性能可以和 PECVD 法相比的太阳电池,虽然用 热丝法沉积的非晶硅材料具有很好的性能。

T

在这篇论文里,我们将研究使用 VHF-PECVD 法高速沉积稳定的非晶硅薄膜 材料,并且研究和材料以及和沉积过程相关的问题。

陷光结构已经被广泛应用于太阳电池当中,但是由于陷光结构表面形貌的 复杂性,人们使用计算机对其进行的模拟,以及优化还不是很多,现在研究也 存在着很多不足。这篇论文里,我将介绍我们的陷光结构的计算机模型,我们 使用这个模型对陷光结构的各个参数进行了计算分析,并且对这几个参数进行 优化,最后得到最优化的陷光结构。 X

① Shichi Nakano, Solar energy saves the world, Vol. 19 Research Report, SANYO Electric Co. Ltd.

② Adolf Goetzberger\*, Christopher Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, Solar Energy Materials & Solar Cells 62 (2000) 1}19

③ T Takagi, K Takechi, Y Nakagawa, Y Watabe and S Nishid, High rate deposition of a-Si:H and a-SiNx:H by VHF PECVD, Vacuum/volume 51/number 4/pages 751to 755/1998

④ S. Suzuki, M. Kondo and A. Matsuda, Growth of Device Grade uc-Si Film at over 50A/s Using PECVD

③ A. H. Maha, Y. Xu, B. P. Nelson and R. S. Crandall et al. Saturated defect densities of hydrogenated amorphous silicon grown by hot-wire chemical vapor deposition at rates up to 150 A/S, Applied Physics Letters, Volume 78, Number 24, 11 June 2001

# 第二章、高速沉积稳定的非晶硅薄膜材料的研究

# §2.1 PECVD 沉积非晶硅的机理<sup>1 2 3 4</sup>

X

为了提高非晶硅薄膜材料的沉积速率及其稳定性,我们有必要清楚地了解 非晶硅薄膜材料的生长机理,因为对生长机理的了解可以在理论上指导我们的 工作,使我们更容易实现膜的高速和高质量的沉积。但是非常不幸的是,由于 非晶硅薄膜的生长过程非常复杂,经过多年的研究,非晶硅薄膜的生长机理还 没有被完全弄清楚,不同的人,不同的研究得出的结论也不完全一致,所以, 我们首先从那些已经得到确认的理论开始分析。

自从非晶硅出现至今,人们发展了多种生长非晶硅薄膜的方法,如射频溅 射法、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)法、电子自旋共振化学气相沉积 (ESR-CVD)法、热丝化学气相沉积(HW-CVD)法等等,但是最常用的方法 是 PECVD法。

人们发现,等离子体提供了一个将能量转移给气体的有效方法。PECVD 以 辉光放电实现反应气体气体电离,气体在外界电磁场的激励下放电而形成等离 子体。等离子体是物质的一种电离状态,它包含由相等数量的正电粒子(离子) 与负电粒子(电子)。在辉光放电的等离子体中,电子容易被外电场加速,等离 子体中对反应气体的能量供给主要是通过电子的动能进行的。电子的动能 KT。 为 1—10eV,甚至更高。典型的化学键的结合能为 1—10eV。这就意味着,电 子具有足够的能量来打碎气体分子的化学键,并使之分解成不同的中性碎片或 离子碎片。等离子体中受到电场加速的电子和中性分子或原子碰撞生成激发状 态的分子和原子以及游离基和离子等新粒子,这些生成物的化学性质都很活泼, 由它们之间的相互反应从而形成薄膜。由于反应能量是由电场通过电子供给的, 所以能在较低的温度下进行薄膜沉积。

当电子由于电场加速获得能量以后,通过高能电子和气体分子的非弹性碰 撞,就会使气体分子电离或者分解,产生中性原子和分子生成物。正离子受到

离子层加速电场的加速与上电极碰撞,分解所产生的中性物依靠扩散到达管壁 和衬底。到达衬底并和被吸附的化学活性物(主要是基)之间发生表面反应的 结果就使得薄膜生长。

对于 SiH<sub>4</sub>来说,要使它分解得到基态的基所必需的能量是 6.7eV,这是 SiH<sub>4</sub> 光化学分解的阀值能量。由于等离子体中存在有几个电子伏以上能量的电子, 因此可使 SiH<sub>4</sub>分解。

X

٦Ľ

硅烷等离子体辉光放电沉积 a-Si:H 膜的过程可分为以下几个步骤完成:

(1) 一级反应: 电子与 SiH<sub>4</sub>分子发生非弹性碰撞使其分解或电离, 生成 SiH<sub>n</sub> (n=0~3) 自由基, 氢原子和氢分子以及 SiH<sup>+</sup><sub>n</sub> (n=0~3) 离子等;

其中最主要的反应是电子与 SiH<sub>4</sub> 分子碰撞使其离解,形成各种 SiH<sub>a</sub>(n=0~3)基,其反应过程为:

 $e^{-} + SiH_4 \rightarrow SiH_2 + H_2 + e^{-} 2.2eV$  (1)

 $SiH_3 + H + e^-$  4.0eV (2)

Si  $+ 2H_2 + e^{-1}$  4.2eV (3)

$$SiH + H_2 + H + e^2 5.7eV$$
 (4)

#### 另外一个重要的反应是 H2 的离解。

- $e^{-} + H_2 \rightarrow 2H + e^{-} 8.9eV$  (5)
- (2) 二级反应:等离子体中,由一级反应产生的各种粒子之间发生散 射及气相反应,其反应过程极为复杂,而且还有很多过程不为人 们所了解。下面我只将与薄膜性能密切相关的 SiH2 以及高硅烷聚 合物的反应过程列出来:

#### 与 SiH<sub>2</sub>相关的反应

x

. 🕈

X

 $SiH_2 + H_2 \rightarrow SiH_4$  -2.2eV (6)

 $SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6$  -2.1eV (7)

 $SiH_2 + SiH_4 \rightarrow SiH_3SiH + H_2$  (8)

后两种反应决定了上述 SiH<sub>4</sub> 一级反应的产物 SiH<sub>2</sub> 的大部分反应。其中,反 应(7)是插入反应。SiH<sub>2</sub> 插入到 SiH<sub>4</sub> 中可能产生激活的化合物 Si<sub>2</sub>H<sup>×</sup><sub>6</sub>。Si<sub>2</sub>H<sup>×</sup><sub>6</sub>即 可通过碰撞而达到稳定的 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>,也可通过分解产生 SiH<sub>3</sub>SiH 和 H<sub>2</sub>。由反应式(8) 得到的 SiH<sub>3</sub>SiH 也可插入到 SiH<sub>4</sub> 中,从而产生 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>。通过相似反应,上述的反 应可继续进行,从而得到更高硅烷聚合物 Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、Si<sub>5</sub>H<sub>12</sub>、Si<sub>6</sub>H<sub>14</sub>等。事实上在 辉光放电中大量存在的是稳定的 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>和 Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>。这种"链式的嵌入反应"是硅 烷分解过程中通常出现的"粉沫"的形成机制,高硅烷聚合物的存在也是非晶 硅材料不稳定的最大成因。由此可见,高硅烷聚合物的源头是一级反应生成的 SiH<sub>2</sub>,这给我们一个启示,减少等离子体内部生成的 SiH<sub>2</sub>含量将有助于提高非 晶硅薄膜材料的稳定性。

(3) 膜的生长反应: 薄膜的生长是通过固态生长表面与被其吸附的气 相产物之间的异相反应来进行的。被吸附的 Si 原子或含 Si 基团在生长表面有 一定的扩散能力,借以获得适当的表面位置来进行这种反应。通常生长表面的 悬挂键都是被 H 钝化了的,所以放氢是这种反应中的必不可少的过程。以 SiH<sub>2</sub> 说明这个过程。

SiH<sub>2</sub> + (Si-H) → (Si-SiH<sub>3</sub>\*) (成键过程)

(Si-SiH<sub>3</sub>\*) → (Si-SiH) + H<sub>2</sub> (放氢过程)

 $(Si-SiH) + (Si-H) \rightarrow (Si-Si-SiH_2)$ 

SiH,参与的过程与此相近,不同之处在于它被表面吸收的方式。

 $(Si-H) + SiH_3 \rightarrow (Si-) + SiH_4$ 

#### $(Si-) + SiH_3 \rightarrow (Si-SiH_3^*)$

随后的放氢以及与 Si-Si 键合,同 Si-H<sub>2</sub> 基团淀积过程中的情况可以完全一 样,但是也更容易通过相邻的(Si-SiH<sub>3</sub>\*)之间的(Si-H)合并而实现。

在成膜反应过程中,还有一个很重要的反应元素,就是原子氢。原子氢的 反应相当复杂,主要存在以下反应:

 $(Si-H) + H \rightarrow (Si-) + H_2$ 

.

 $(Si-Si) + H \rightarrow (Si-) + (Si-H)$ 

第二个过程就叫做氢的刻蚀作用,当等离子体内部的 H 原子浓度很大时, 已经附在薄膜上的 Si 原子就可能会因为与周围 Si 原子的键被刻蚀掉, 而重新 成为气态的基团。所以, H 原子对薄膜的刻蚀作用以及 Si 基团的沉积作用是等 离子体淀积过程中相互竞争的一对过程,其结果影响着薄膜的结构和生长速率。

## §2.2 高速生长稳定非晶硅薄膜材料的理论分析

从上面对用 PECVD 法沉积非晶硅薄膜的原理的分析,我们可以看到,对 于 PECVD 法,要提高生长速率,我们可以产生更多的原子和分子团,提高流 向衬底的分子团流量,或者降低氢的刻蚀作用。但是在很多情况下,高速生长 往往是和材料性能恶化联系在一起的。所以,为了在高速生长的同时获得高稳 定性,我们还要分析一下光致衰退的机制。

a-Si:H 材料的不稳定性是由于材料中存在着大量的缺陷态,在长时间的强 光照射下,产生大量的悬挂键。悬挂键的产生使材料的光电导下降,电子的俘 获截面增大,寿命下降,从而导致 a-Si:H 材料的性能恶化。

现在认为,在硅烷等离子体中产生的高阶硅烷聚合物导致了光致衰退,而 这些高阶硅烷聚合物是由 Si-H, 和 SiH, 等分子或基团经过复杂的反应形成的。 所以,如果在等离子体中产生过多的 Si-H<sub>2</sub> 将不利于材料的性能<sup>5</sup>。硅烷分裂一 次形成的 Si-H, 现在被认为是生成 a-Si:H 薄膜的最主要的前驱物。在 SiH, 等离

子体中,如果将硅烷分子电子激发到距离基态 8.75ev 的一个分裂态上,就可以 产生 Si-H<sub>3</sub>,而要生成 Si-H<sub>2</sub>,就要将硅烷分子激发到距基态 9.47ev 的分裂态上, 也就是说形成 Si-H<sub>2</sub>要比形成 Si-H<sub>3</sub>需要能量更大的电子。这就给我们高速生长 稳定的非晶硅薄膜提供一个线索,如果我们能够在硅烷等离子体中产生大量的、 更多的低温电子,就有可能实现高速生长稳定的非晶硅薄膜。这是我们的主要 工作依据。

Ă

1

2.

既然,非晶硅材料的光致衰退是由于大量缺陷态存在而产生的,所以减少 缺陷态,使材料更加有序化也是实现非晶硅材料稳定化的一个重要方法,例如 氢稀释,它的一个作用是加强氢的刻蚀作用,把那些连的不是很稳固的 Si-Si 键 刻蚀掉,以生成更加牢固的 Si-Si 键,使缺陷态减少,有序度提高。现在这方面 的研究很多,用 PECVD 法生长 pm-Si (polymorphous silicon), µ c-Si 和 poly-Si 薄膜太阳电池已经得到了很多有益的成果。

下面对各个沉积条件进行分析,判断每种条件对高速生长稳定的非晶硅材料的影响,为确立正确的实验方案打下理论基础。

对于 PECVD 法,当今人们一般采取以下的方法实现高速生长和稳定化。

1、增大等离子体的功率。增大功率可以在等离子体中产生更多的电子和离子,这些电子和离子与硅烷分子的非弹性碰撞,使更多的硅烷分子分裂,从而提高了生长速率。但是,增大功率同时也提高电子温度,"链式嵌入反应"增强,所以单独使用大功率生长的非晶硅材料存在很多的悬挂键和微空洞,稳定性比较差。而且由于大功率造成离子对衬底的轰击很严重,使材料性能变差。所以,这种方法很少单独使用。

2、采用高浓度的硅烷气体。硅烷分子浓度的增大,使它们被碰撞分裂的机 会增大,原子和分子团的数目增多,沉积速率也因此增大。但是硅烷浓度的增 大,导致碰撞后 Si-H<sub>2</sub>以及它的高阶生成物浓度增加,而现在普遍认为,这些 产物导致了非晶硅材料的不稳定性。虽然现在有很多研究采用低氢稀释的硅烷, 甚至采用纯硅烷来提高生长速率,但是它是配合别的方法一起使用。

3、采用较高的工作压力。根据 Paschen 定律,一般来说,反应气体压强取 在放电曲线极小值的附近。但是最近的研究表明',工作压力的增大,不但有利 于在等离子体内部产生更多的离子,提高生长速率,而且有助于降低电子和离 子的温度, 生成更少的 Si-H<sub>2</sub>, 提高了膜的性能。从图 1-17我们可以看到, 当工 作压力从 0.1Torr 升高到 1.0Torr 时,离子能量的峰值向能量低的方向移动。这 是一种正在被积极研究的方法,有人采用的工作压力已经达到 10 torr。但是工 作气压过大,大量反应物的离子之间的碰撞,也可能导致它们之间的聚合,形 成高硅烷聚合物(SiHx)n,降低 a-Si:H 薄膜的质量。这是一个值得注意的问 题。

4、采用 VHF-PECVD。很多研究表明<sup>8</sup>9<sup>10</sup>,随着 PECVD 系统采用的激发 频率的提高, 硅烷等离子体中电子密度大幅提高, 同时电子的温度在不断下降。 从图 1-1 我们可以看到,采用甚高频的激发频率后,不但离子能量的峰值向低 能方向移动,而且峰也变得更窄、更锐,也就是高能的离子的数量更少。根据 上面的分析,这有利于高速生长稳定的非晶硅材料。采用 VHF-PECVD 法来沉 积 a-Si:H 和 µc-Si:H 是当前的一个研究热点, 它取得了很大的成功, 也存在着 不少问题。例如薄膜厚度不够均匀、大面积时的功率输入(Power Feeding)等

问题。



图 1-1 不同等离子体激发频率和工作压力下,H<sub>2</sub>等离子体内部的离子能量 分布, 左图: 激发频率为甚高频 (VHF), 工作压力分别为 0.1Torr 和 1.0Torr,

右图:激发频率为射频 (RF),工作压力分别为 0.1Torr 和 1.0Torr

6、采用氢稀释。氢稀释率的定义为:R=[H2]/[SiH4]。如前面所述,采用较低的氢稀释的或者纯的硅烷可以较大的提高生长速率,采用氢稀释一般来说是会降低沉积速率的,它的作用在于生长出更加稳定非晶硅薄膜。 [SiH4]/([SiH4]+[H3])越小,也就是硅烷的浓度越低,在硅烷的等离子体中生成的Si-H,以及硅烷的高阶聚合物的浓度越低。而且随着氢气的浓度的增大,氢的刻蚀作用增强,这有利于把弱的Si-Si 键刻蚀掉,而生成更加牢固的Si-Si 键,使材料的有序性增强。但这不是说,硅烷浓度越小越好,当氢稀释到一定程度, 硅烷等离子体中的占主要地位的离子就会从较重的SiH3+离子向较轻的H2\*离子转变,等离子体中的电子温度就会增加,这是不利于高品质的非晶硅薄膜的生长的<sup>11</sup>。

7、在微晶化开始的地方沉积非晶硅薄膜。为了使材料保留非晶硅材料的高 吸收系数和高光敏性,同时获得更高的稳定性,很多人都在研究在非晶到微晶 的相变区沉积非晶硅材料,这些材料具有一定的晶化率,使得在非晶硅薄膜的 网格里,镶嵌着一些纳米硅晶粒。由于这些纳米硅晶粒的存在,这些材料的电 子迁移率对比起 a-Si 有很大的提高,悬挂键更少。我们也开展了这部分工作,

#### 详细情况我们将在下一章介绍。

上面是对沉积条件对材料的沉积速率和稳定性影响的理论分析。在实际的 工作中,这些方法也不是独立使用的,人们往往使用其中的一种或者多种方法。 而且,因为高速沉积和高稳定性在一定程度上是矛盾的,上述有的方法的某些 方面和别的方法矛盾,例如,高氢稀释有利于非晶硅材料的稳定性,但是它会 降低沉积速率,高功率有利于提高生长速率,但是它降低材料的稳定性,所以 这些方法的使用和它们应用的程度要视自己的实验条件和目标而定。综合考虑 上面各因素的影响,我们制定了我们的工作方针:采用 VHF-PECVD 沉积技术, 采用适当的氢稀释率和工作压强,和与其他工艺条件合适的功率,实现较高速 率下稳定非晶硅的生长。

§2.3 实验

#### 2.3.1 VHF-PECVD 沉积设备与电源系统

我们所用的 VHF-PECVD 沉积设备如图 1-2 所示,是线列式分室连续 PECVD 系统,该系统是在单反应室基础上发展起来的一种新型设备。最大特点 是消除了残余气体的交叉污染,提高了各种材料的质量,从而提高了太阳能电 池的效率,并且具有工艺稳定、重复性好的特点。

主机系统由三个真空室线性连接,每室之间由闸板阀使之隔离,成为各自 独立的真空室。依次为 n 反应室、i 反应室和 p 反应室。在这种制备方法中,p、 i、n 层在不同的反应室中被连续地沉积,并且界面不会暴露在大气中,防止了 硼和磷的交互污染,可以制备出高质量的 a-Si:H 薄膜,具有较好的重复性。



图 1-2 PECVD 沉积系统示意图

图 1-3 是我们沉积设备的电极结构示意图。由于我们的工作疏忽,这个电 极系统存在着两个缺陷,这在一定程度上影响了我们的工作,我们正在考虑解 决这两个问题。一是上下电极面积不一致,有实验认为,这会影响材料的质量, 而且这给功率密度的计算带来一定困难; 第二个缺点问题比较严重,在我们的 系统中,放置衬底的阴极在接 VHF 功率源的阳极的下面,衬底朝上,所以在生 长的过程中,一些生成的粉末可能会落到衬底上,使材料或者电池存在着缺陷。 由于加热炉的温度和实际温度有差异,我们工作过程中,必须进行温度教正。



图 1-3 系统的电极结构

为了研究高速沉积下的稳定硅基薄膜材料,我们通过国内外多方调研,与 北京广播器材厂合作,经过多次试验,成功解决了 VHF 电源功率辐射损失大和 难以匹配等关键问题,在国内率先研制成功第一台甚高频(VHF)-PECVD 电源系 统,包括:信号发生器、放大器、匹配器、频率计和功率计等,使我国具有了 高速生长优质硅基薄膜和电池的低成本技术。其主要技术指标为: 4 频段输出, 60MHz、70MHz、80MHz、90MHz,功率 200W。该电源系统于 2001 年 4 月 投入使用,并于 2001 年 9 月 8 日通过国家教育部组织的专家鉴定。

#### 2.3.2 实验条件和实验内容

在这个实验里,我们采用了 70MHz 的激发频率,固定氢稀释率为 5.7,虽 然有人认为电极间距对材料的性能影响很大,但是由于在甚高频的情况下,调 整匹配不是一个很容易的事情,所以我们固定了电极间距为 2.5cm。为了研究 不同沉积条件对材料的生长速率和性能的影响,我们将气压从 60Pa 升高到 180Pa,温度从 185℃提高到 250℃,功率密度从 0.16 瓦/cm<sup>2</sup>提高到 1.6 瓦/ cm<sup>2</sup>。 为了验证材料的稳定性,我们用卤钨灯在光强为 AM1.5 下,进行了 70 个 小时的光照,并且和在大设备用 rf 沉积的样品进行了比较。

所有材料研究的样品都是在 7059 玻璃上沉积的,太阳电池采用了 SnO2 透明导电膜。

### §2.4 结果和讨论

## 2.4.1 衬底温度对 a-Si:H 薄膜的影响

固定反应气体压强、氢稀释率和辉光功率密度,我们做了2组实验,氢稀释 率分别为: 5.7 和 7.3。如表 1-2 和表 1-3 所示,可以看出,随着温度的提高, 沉积速率也跟着提高。这是因为衬底生长表面的各种离子、原子团的迁移率随 着温度的提高而增大,反应发生的机会也就增大了,但由表 2-3 也可以看出, 温度过高时,样品的光敏性也有所下降。在调整了其它工艺参数后,在高温下 也可以获得光敏性在 6 个数量级的材料(如表 2-3 样品 M03011 所示)。

| HER.   | 气压<br>(Pa)            | 氢稀释 | 衬底温度 | 功率密度<br>(₩/cm2<br>) | 速率<br>(Å/s) | 光敏性      |
|--------|-----------------------|-----|------|---------------------|-------------|----------|
| M01102 | <u>    (raj</u><br>60 | 5.7 | 150  | 0.16                | 19.4        | 5.20E+05 |
| M01162 | 60                    | 5.7 | 185  | 0.16                | 21.2        | 3.80E+06 |

表 1-2 不同衬底温度下制备的 a-Si:H 薄膜(硅烷浓度 15%)

| 样品号    | 气压<br>(Pa) | <b>氢稀释</b><br>率 | 衬底温度<br>(℃)   | 功率密度<br>(₩/cm2<br>) | 速率<br>(A/s) | 光敏性      |
|--------|------------|-----------------|---------------|---------------------|-------------|----------|
| M12301 | 60         | 7.3             | 185           | 0.16                | 6.6         | 3.15E+06 |
| M01201 | 60         | 7.3             | 237           | 0.16                | 10.5        | 6.70E+04 |
| M03011 | 180        | 5.7             | 250           | 0.16                | 17.2        | 1.60E+06 |
| MUSUII | 100        |                 | <br>کی کے ایک |                     | (Tt Jarste  |          |

表 1-3 不同衬底温度下制备的 a-Si:H 薄膜(硅烷浓度 12%)

#### 2.4.2 反应气体压强对 a-Si:H 薄膜的影响

由我们前边的分析可知,用 PECVD 法制备 a-Si:H 膜时,气体压强也是影响薄膜的生长速率和质量的一个重要因素,在实验里,我们固定衬底温度、氢

稀释率和功率密度,改变气体流量,对应的压强分别为 60Pa、120Pa 和 180Pa。 由于我们的薄膜压力计的工作范围是 0~200Pa,我们没有进行更大压力的实验。 结果如图 2-2 所示。可以看到,在适当增加工作气压的情况之下,沉积速率随 着压强的提高而增大。



#### 图 1-4 不同气压下 a-Si:H 薄膜的沉积速率

#### 2.4.3 等离子体功率密度对 a-Si:H 薄膜的影响

我们优化沉积条件,采用较高的衬底温度(250°C),合适的氢稀释率(5.7), 适当的高气压(180Pa),改变等离子体辉光功率密度,沉积 a-Si:H 薄膜,获得 了沉积速率从 20.9 Å/s 到 53.6 Å/s 的 a-Si:H 薄膜材料,结果如图 1-5 所示。表 1-4 为这些样品的沉积条件和部分性能参数。我们发现,功率密度较低时,提高 功率对沉积速率提高很明显;当功率足够大时,进一步提高功率密度时,沉积 速率提高的就很少了。这是由于功率密度较低时,硅烷分解不充分,随着功率 的增大,硅烷分解增强,成膜基团增多,沉积速率增大。但是当功率密度在 1W/cm<sup>2</sup> 以上时,硅烷已经接近充分分解,再增加功率密度对于提高沉积速率的帮助就 不明显了,而随着功率的增加,氢刻蚀作用增强,沉积速率降低。

我们可以看到,在选择了优化条件下,样品的初始光敏性在相当大的功率 范围内保持在 6 个数量级或接近 6 个数量级。一般来说,样品的性能,如光敏 性等,对功率非常敏感,过大的功率很容易使性能恶化,为何我们这里能够在 这么宽的范围内获得性能优良的样品呢?这个问题我们将在下面的等离子体辉 光在线监测中给出解析。但这并不意味着我们可以随便增大功率来获得高速沉 积,因为这还存在着样品的稳定性问题。

我们以光照后样品的光电导与初始光电导之比作为稳定性的表征,当样品 不衰退时,稳定性为 1。我们发现随着功率的增大,样品的稳定性是不断降低 的,(如图 1-6 所示),所以高稳定性和高沉积速率还是相互矛盾的,我们必须 对其中之一进行取舍。



÷

| 样品号    | 气压   | 硅烷  | 衬底温度 | 功率密度       | 速率    | 光电导                | 暗电导                | لما المع عاد |
|--------|------|-----|------|------------|-------|--------------------|--------------------|--------------|
|        | (Pa) | 浓度  | (°C) | $(W/cm^2)$ | (Å/s) | $(\Omega.cm)^{-1}$ | $(\Omega.cm)^{-1}$ | 76年入1年       |
| M12201 | 180  | 15% | 250  | 0.16       | 20.9  | 1.12e-5            | 7.1e-11            | 1.6e+05      |
| M01251 | 180  | 15% | 250  | 0.44       | 34.2  | 7.44E-06           | 5.95E-12           | 1.25E+06     |
| M12281 | 180  | 15% | 250  | 0.64       | 41.8  | 7.51E-05           | 7.81E-11           | 9.60E+05     |
| M01242 | 180  | 15% | 250  | 1          | 50.2  | 6.73E-05           | 5. 39E-11          | 1.25E+06     |
| M01252 | 180  | 15% | 250  | 1.28       | 53.1  | 5.33E-05           | 5.60E-11           | 9.52E+05     |
| M01281 | 180  | 15% | 250  | 1.6        | 53.6  | 9.85E-05           | 4.23E-11           | 2.33E+06     |

表 1-4 不同功率下,样品的性能参数



图 1-6 样品的稳定性与功率关系

虽然随着功率的增大材料的稳定性下降,但是在最大功率的情况底下,光 电流的衰退仍然没有超过一个量级。而且样品 M01252 的生长速率为 53.1Å/s,

它的稳定性为 0.22, 和大设备在 rf 激发频率下沉积的、生长速率为 1.8 Å/s 的样品 st5\_8 相若。这说明我们经过理论分析后,制订的饿工作方针是非常有效的。

#### 2.4.4 VHF-PECVD 在太阳能电池上的应用

在研究材料的基础上,我们用 VHF-PECVD 初步研制了非晶硅太阳电池。 电池结构为 glass/TCO/p/buffer/i/n,使用蒸发工艺来沉积 n/A 底层的接触,从而 完成太阳能电池结构。

我们并没有采用 53.1Å/s 的生长速率来沉积太阳电池,主要是因为采用 53.1Å/s 的速率时,沉积 4000Å 的 i 层只用 75 秒,而我们的甚高频电源在启动 的时候,不能很快达到稳定工作状态,为了更精确的控制 i 层的厚度和处理好 p/i 界面,我们以 20.9 Å/s 沉积速率生长 i 层。我们用 VHF-PECVD 沉积非晶的 n 层,用射频沉积了非晶 p 层和 buffer 层。这是也和 VHF-PECVD 沉积的速率太

快,不好控制 p 层的厚度有关,用射频则可以准确的将 p 层厚度控制在 100 Å 以内。

我们使用标准的 J-V 测量法来描绘太阳能电池的特性, J-V 曲线见图 1-7。目前电池取得的最高效率为 3.92%;开路电压为 0.81V;短路电流为 10.30A; 填充因子为 0.47。由于本沉积系统以前还没有沉积过电池,所以对于系统的一 些参数,我们还在摸索之中。而且这个系统在设计上有不少不利于沉积电池的 地方,如衬底朝上,在生长过程中,容易受到一些生成物的污染等。同时因为 还是初步研究,只做了几次电池方面的实验,还有不少问题有待解决,如界面 问题、各层温度的配置和采用良好的 p 层材料等,现在我们的太阳电池的效率 还受到 p 层材料的低电导、窄带隙等缺点的限制。所以我们认为,用 VHF-PECVD 沉积非晶硅太阳电池还有很大的提高潜力。



图 1-7 我们的一个太阳电池样品的 J-V 曲线

由于使用 VHF-PECVD 技术的缘故,制备整个太阳能电池的沉积时间只有 8 分钟左右。而用 rf—PECVD 工艺制备相同厚度的电池,则需要 60 分钟以上。 相比之下,速率提高了接近 8 倍。也就是说,如果将 VHF-PECVD 技术运用在 产业化,可以极大地提高太阳能电池的产率,降低生产成本。

## 2.4.5 VHF-PECVD 等离子体辉光光谱的在线监测

器件质量级硅薄膜的低成本沉积技术,需要保证在高速沉积基础上的稳定 的可操作性及重复性。等离子增强气相沉积(PECVD)过程,取决于系统的辉 光放电及反应气体参与等离子反应的微观动力学过程的综合平衡<sup>12 13</sup>。因此常 规所说的对沉积条件的宏观控制常常难于达到上述要求。而甚高频(VHF)PECVD 沉积过程,因增强了等离子体有效温度<sup>14</sup>、降低电子轰击能量<sup>13</sup>,能够达到高速 度下的优质沉积,故受到关注,但是高速生长给有效控制带来难度。我们提出 采用等离子反应监控的在线过程研究以及所可能的反馈控制系统研究,希望有 可能为薄膜反应生长动力学研究带来实质性的效果。

硅烷辉光放电 OES 研究所报道的发光光谱曲线,因各研究者的材料制备 系统和生长条件、以及所用测试设备或其精度的不尽相同而会有所不同。但几 个关键的谱峰位置大致是相同的。如 288nm 附近的 Si\*峰、410nm 附近的 SiH\* 峰、以及 602nm 的 H\*、656nm 的 Hα(也有称 H2 峰)均会有相应的报道,对 486nm 的峰也有人称为 Hβ<sup>16</sup>。我们的研究将对这几个峰在不同沉积条件下的变 化。当前,等离子体中的 SiH<sub>3</sub>基团被认为是薄膜生长的最主要前驱物,而 SiH<sub>2</sub> 基团则被指责为薄膜光致衰退的罪魁祸首,但是非常不幸的是,这两个基团并 不发光,我们只能通过对别的基团的发光强度来推断它们的变化和等离子体内 部的状况。所以等离子体辉光光谱的在线监测还需要别的手段的辅助。

本实验的生长装置为三室的分室连续沉积系统,其观察窗口为石英观察窗, 以便透过位于紫外 288nm 的 Si\*发射谱线。我们采用波长范围在 200-1000nm 的 SD-1000 光纤光谱仪 (Fiber Optical Spectrometer-FOS) 进行等离子光发射谱的 测试。我们监测了在不同氢稀释率下,等离子体辉光光谱的变化,以及在氢稀 释率为 5.7 时,辉光光谱随着工作气压和功率的变化,并且结合我们上面的实 验结果对光谱的变化进行分析。



图 1-8 不同氢稀释率下,等离子体的辉光光谱,从上到下,氢稀释率增大

图 1-8 为不同氢稀释率下,等离子体的辉光光谱的变化,这些曲线的工作压 强为 60Pa,辉光功率都是 25W,衬底温度为 250℃。我们发现随着氢稀释率的 降低,各个峰的数值都得到较大的提高,特别是与规相关的峰值,如 SiH\*峰等,

说明硅烷浓度增大,离子的浓度增大。

图 1-9 氢稀释率为 5.7 时,在不同功率、不同工作压强下 SiH\*峰强度的变 化。我们可以看到,在不同功率底下,当工作气压从 60Pa 上升到 180Pa 时,SiH\* 峰的强度都有不同程度的减弱,这说明在等离子体中 SiH\*的浓度下降。但是从 我们前面的实验可以看到,随着工作气压的增大,生长速率在不断提高(如图 1-5 所示),因为 SiH<sub>3</sub>是成膜的最主要前驱物,说明了 SiH<sub>3</sub>的浓度增大了。因为 SiH<sub>4</sub> 浓度和功率是一样的,压力增大,SiH<sub>4</sub> 的粒子数增多。由于生成 SiH\*比 SiH<sub>3</sub> 需要更大的电子能量,而且 SiH\*的浓度在 SiH<sub>3</sub>和 SiH<sub>4</sub> 增大的同时下降了,这 表明了随着工作气压的增大,电子的温度也随之下降。



图 1-9 氢稀释率为 5.7 时,在不同功率、不同工作压强下 SiH\*峰强度的变化

图 1-9 还说明了另外的一个问题,就是随着功率的增大,增大工作气压导致 SiH\*峰值下降的趋势加快,或者我们可以换一个角度说明这个问题,也就是, 工作气压越低,增加功率对提高 SiH\*峰值的作用越明显。我认为,这是由于在 工作气压较低的情况下,等离子体中粒子(包括电子、离子、分子和基团)的 数目比较少,电子的自由程比较大,而更不容易因为和别的粒子碰撞而损失能 量,所以电子更容易具有更高的温度,导致了 SiH\*峰值增加的更快。在压强较 大的情况下,由于粒子数目增多,电子温度减低,增大功率对电子温度的升高 的作用比低气压下的弱。

这说明了为什么在我们的工作压强下(180Pa),我们可以在相当大的范围 内调整功率密度,都可以获得约为 10<sup>6</sup> 的光敏性,而在低气压下就不行(下一 章有例子说明这个问题)。

### §2.5 小结

从以上的研究我们可以看到:

- 1、我们在对 VHF-PECVD 沉积非晶硅薄膜材料的沉积条件进行了理论分析,并且根据这个分析,我们制订了正确的工作方针。在实验中,我们 采用了比射频更高的激发频率(70MHz),适当提高工作压力和氢稀释率, 采用较高的衬底温度,我们制作出生长速率达 53.1Å/s、光敏性超过 10<sup>6</sup>的样品,而且它们的稳定性和七室设备用 rf-PECVD 沉积的、速率为 1.8Å/s 的样品相当。
- 2、在一定范围内提高工作气压,可以较大的提高沉积速率。
- 3、提高功率可以较大的提高沉积速率,但是当功率增大到一定程度,随着 氢刻蚀作用的增强和硅烷的逐步耗尽,生长速率下降。
- 4、虽然在我们的沉积条件下,光敏性能够在相当大的功率范围内保持在6个数量级左右,但是随着功率的增加,样品的稳定性下降,但是由于上面提到的提高稳定性的措施,样品的稳定性还能和射频下沉积的样品相当。
- 5、通过对等离子体辉光光谱的监测和分析,我们证实了随着工作气压的增大,电子的温度也随之下降。在低气压底下,增加功率对电子温度的提高比高气压下更加明显,所以在高气压下,我们可以在相当大的范围内调整功率,使光敏性维持在10°左右。

但是我们的工作还有很多不足,而且还有不少工作需要更深入的研究。

- 1、虽然我们的样品的结果不错,但是我们的工作主要停留在研究沉积条件 对样品光学、电学性能的影响上,而对沉积条件对样品结构的影响和样品的结构对样品的性能的影响两个方面的工作做的还不够。所以我们以后要加强对样品的测试分析。
- 2、对辉光光谱的研究还有待深入,而且应该结合别的手段,加强对生长动 力学方面的研究,为更快、更好的沉积非晶硅材料奠定理论基础。

#### 参考文献

1 陈治明 《非晶半导体材料与器件》p55-p63,科学出版社1991
2 何字亮,陈光华,张仿清《非晶半导体物理学》,p26-p31,高等教育出版社 1989
3 王广才 《南开大学博士研究生毕业论文》 1996年

4 M. Takai, T. Nishimoto, T. Takagi et al, Guiding principle for obtaining stabilized amorphous silicon at larger growth rate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 266-269 (2000) 90-94

5 同上。

6 Masao Isomura, Michio Kondo, Akihisa Matsuda, High-pressure plasma CVD for high-quality amorphous silicon, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 66 (2001) 375)380

7 B. Yan, J. Yang, S. Guha, A. Gallagher, Analysis of plasma properties and deposition of amorphous silicon alloy solar cells using very high frequency glow discharge. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 557 1999 Material Research Society

8 U. Kroll, A. Shah et. al. Potential of VHF — plasma for low cost production of a-Si: H solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 48 (1997) 343-350

9 T Takagi, K Takechi, Y Nakagawa, Y Watabe and S Nishid, High rate deposition of a-Si: H and a-SiNx: H by VHF PECVD, Vacuum/volume 51/number 4/pages 751to 755/1998

10 S. Suzuki, M. Kondo and A. Matsuda, Growth of Device Grade uc-Si Film at over 50A/s Using PECVD

11 同4

12 M. Kondo, M. Fukawa et al., "High rate growth of microcrystalline Silicon at low temperatrues", <J. Of Non-Crystalline Solids>, Vol. 266-269 (2000), p.84-89

13 Wu Chunya Yang Huidong et al., accepted by 29th PVSC, 2002

14 同上

15 Baojie Yan, K. Lord et al., "Hydrogenated Microcrystalline Silicon Solar Cells made with Modified Very-High Frequency Glow Discharge", accepted by 29th PVSC, 2002

16 同 9

# 第三章 在相变区沉积高稳定性的非晶硅材料

从上一章的研究我们可以看到,用较高的等离子体激发频率和适当的高气 压,我们可以在大大提高非晶硅薄膜材料的沉积速率的情况下,仍然能够保证 样品的稳定性和 rf-PECVD 法以 1.8 A/Sec 的速率沉积的材料相媲美。我们希望 能够更进一步提高非晶硅材料的稳定性。

对于非晶硅材料的光致衰退效应(Stabler-Wronski 效应)的机理,虽然国际上 还没有一个统一的认识,但总的看法是,由于非晶硅材料是一种长程无序的材 料,内部存在很多弱 Si-Si 键和其他的缺陷态,光照导致在带隙中产生新的悬挂 键缺陷态(深能级),这种缺陷态会影响系统的费米能级 E<sub>F</sub>,使 E<sub>F</sub>下移(对本 征和 n 型样品),从而使电子分布发生变化,一方面使电导发生变化,另一方面 使电子的复合截面增大,降低了发光效率<sup>0</sup>。

由此可见,提高非晶硅材料的有序性有利于减少内部的缺陷态,从而提高 非晶硅薄膜材料的稳定性。但是由于非晶材料的长程无序的特性,简约波矢 k 不再是很好的量子数,电子的跃迁不用遵守动量守恒定则,也没有"直接跃迁"

和"间接跃迁"之分,这使非晶硅材料的光吸收吸收比单晶硅材料有很大的提高<sup>2</sup>。如果过份的提高非晶硅的有序度,选择定则的作用增强,就会使材料失去 很多非晶硅材料特有的特性,如高光吸收和高光敏性等。当前国际上一个研究 热点是在非晶硅和微晶硅之间的相变区沉积非晶硅材料,在微晶化开始的地方 沉积非晶硅薄膜。

这是一个崭新的研究方向,所以这种硅薄膜的状态的名字也很多,如 polymorphous Silicon (pm-Si), protocrystalline Silicon (pc-Si)等等,甚至只说在微 晶化开始的地方沉积的非晶硅材料。虽然在不同的报道中 pm-Si 和 pc-Si 的生长 条件略有不同,它们都是指这样的一种状态,就是在非晶硅薄膜的网格里,镶 嵌着很多的纳米硅晶粒<sup>③</sup>。这种新型的硅材料和 µ c-Si 的区别是,它的晶粒要比 µ c-Si 的小,一般是在几个纳米到十几个纳米左右,而且它的晶化率要比 µ c-Si 小,一般低于 20%,甚至只有百分之几。由于这些性质的存在,它拥有 a-Si 和

μ c-Si 的很多共有的优点,例如,它具有和 a-Si 差不多的光吸收系数和光敏性, 而且由于纳米硅晶粒的存在,它的电子迁移率对比起 a-Si 有很大的提高,悬挂键 更少,从而具有更好的稳定性。所以很多研究都认为它是一种非常有前途的材 料<sup>④©©©©</sup>。

但是由于在过渡区沉积非晶硅材料提高了材料的有序度,这限制了沉积速度。我们采用了 VHF-PECVD 沉积系统,并且研究了不同沉积条件对薄膜材料的晶化和沉积速率的影响,我们实现了在沉积过渡区非晶硅薄膜材料的同时, 实现较高速度的沉积。

#### §3.1 实验

我们在上一章提到的 VHF-PECVD 系统中沉积了我们的样品,等离子体的 激发频率为 70MHz,衬底为 7059 玻璃,工作压力为 60pa,极板的面积为 4X6cm<sup>2</sup>, 两极板的距离为 2.5cm。我们将氢稀释从 5.7 提高到 15.7,研究了氢稀释对材料 晶化的影响,找出过渡区。衬底温度是对晶化率影响很大的一个参数,在我们 的实验中,温度从 185℃升到 220℃。为了研究功率对晶化的影响,以及不同氢 稀释下,改变功率对材料性能的影响,我们分别在氢稀释率为 10.1、11.5 和 15.7 三个情况下,将功率从几瓦提高到几十瓦。我们对材料的光暗电导、激活能进 行了测试。为了了解材料的结晶状态,我们进行了 Raman 衍射谱的测试。为了 分析功率对氧掺杂作用的影响,我们对部分样进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试。

### §3.2 结果和讨论

### 3.2.1 过渡区的寻找

我们首先通过改变氢稀释找出过渡区的大致位置。在实验中,我们固定工作压力,衬底温度,功率等沉积条件,只改变氢稀释率,我们这一系列样品的

氢稀释率分别为 R=5.7、7.3、10.1 和 15.7。

样品的部分沉积条件和性能如表 2-1 所示。样品的沉积速率如图 2-1 所示, 我们可以看到,随着氢稀释度提高,沉积速率降低。图 2-2 为样品的 Raman 衍 射谱,图 2-3 为样品的暗电导和光暗电导比随着氢稀释变化的图样。我们可以 看到, 当氢稀释度 R=5.7 时, 谱线在波数为 479.43 处有一个峰(仪器在波数上 的最大测量误差为1个波数),这是标准的非晶峰,当氢稀释度继续增大时,这 个峰向 520 方向移动, 当 R=15.7 时, Raman 衍射谱在波数为 517.7 处有明显的 峰。与 Raman 衍射谱相对应, 当 R 从 5.7 提高到 10.1 时, 暗电导有微小的提高, 光敏性基本保持在 6 个量级左右, 然而当 R 升高到 15.7 时, 暗电导有一个陡峭 的上升,同时,光敏性明显下降。这反映了材料从非晶态转变为微晶化导电的 变化过程。

| 样品号    | 工作压力<br>(Pa) | 盖林林  | 温度 (C) | 功率 (11) | <b>频丰 ()(Hz)</b> | 薄膜厚度<br>  (人) | 光电导 (Ω <sup></sup><br>'cm <sup>-i</sup> ) |
|--------|--------------|------|--------|---------|------------------|---------------|---|
| M01271 | 60           | 15.7 | 185    | 4.0     | 70               | 6336          | 1.68e-5                                   |
| M01161 | 60           | 10.1 | 185    | 4.0     | 70               | 9356          | 9.7e-5                                    |
| M04191 | 60           | 7.3  | 185    | 4.0     | 70               | 6613          | 1. 1 <del>0</del> -4                      |
| M01162 | 60           | 5.7  | 185    | 4.0     | 70               | 15230         | 2.60e-3                                   |

表 2-1 不同氢稀释率下,样品的沉积条件及性能

我们可以说,如果我们通过改变氢稀释率来获得相变区材料的话,在我们 的沉积条件下,相变区在 5.7-15.7 之间。但是我们不能说具有多少晶化率或者 多氢稀释率的材料才是相变区材料,因为相变区材料不能单独用晶化率和氢稀 释率来表征。我认为,相变区材料应该是具有一定晶化率,具有良好的光敏性 和比一般非晶硅材料更好的稳定性的材料。样品 M01161 和 M04191 符合前两 个条件,但是它们是否是相变区材料或者良好的相变区材料还得通过它们的稳 定性来衡量。很多报道都认为,相变区是一个很窄的区域,必须通过微调沉积 参数来优化材料的性能。





图 2-2 不同氢稀释下沉积的 a-Si 样品的 Raman 衍射谱



图 2-3 在相变区暗电导和光敏性随着氢稀释的变化

我们可以看到当氢稀释度为 15.7 时,样品的光暗电导比只有 76,激活能为 0.25,和普通的本征非晶硅材料的激活能(约 0.8)相差甚远,甚至比单晶硅的 激活能(约 0.6)小得多,所以激活能的提高并不仅仅是因为晶化后带隙减少造 成的。我们认为这是因为在沉积的过程中,有施主杂质氧掺杂造成的。氧掺杂 作用,如氧含量、氧的键合结构的研究,我们将在下面提到。

#### 3.2.2 温度对材料晶化的影响

研究认为,提高衬底温度有利于材料的晶化,我们的实验也表明了这一点。 我们在温度为 185℃和 220℃下沉积了两个样品。图 2-4 为两个样品的 Raman 衍射谱。我们可以看到,温度提高后,材料的晶化率有了很大的提高。采用 Microcal Origin 6.0 进行三峰高斯拟合,得出其晶化率为 50%。

它们的沉积条件和各个测试结果如表 2-2 所示。

| 样品号    | 工作压力<br>(Pa) | 氢稀释  | <u>温度</u><br>(℃) | 功率<br>(W) | 频年<br>(MHz) | 生长速率<br>(人 /S) | 光电导<br>(Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | 精も子<br>(Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | 光暗电导<br>比 | <b>激活能</b><br>(ev) |
|--------|--------------|------|------------------|-----------|-------------|----------------|--|--|-----------|--------------------|
| M01271 | 60           | 15.7 | 185              | 4.0       | 70          | 5.3            | 1.68e-5                                    | 2.21e-7                                    | 76        | 0.25               |
| M02271 | 60           | 15.7 | 220              | 4.0       | 70          | 5.2            | 2.60e-3                                    | 2.60e-3                                    | 1         | 0.153              |

表 2-2 不同衬底温度对 a-Si 材料性能的影响



我们可以看到,温度提高之后,生长速率没有太大得变化,甚至略有下降, 光电导上升了大约一个量级,暗电导有较大得提高,升高了大约 3 个量级,光 敏性消失,激活能为 0.153,这和氧的激活能相近<sup>®</sup>。我们认为,使存在晶化现 象的样品的激活能急剧降低的因素是氧的掺杂作用。样品 M01271 和样品 M02271 是在相近的本底真空和漏率下沉积的,等离子体内部的氧含量应该相

近。但是由于温度提高,晶化率上升,导致了氧掺杂的不同,这个不同可能是 由不同温度下氧的掺杂效率不同造成的,也可能是氧在非晶硅和微晶硅里的作 用不同导致的,例如氧的键合模式不同。在非高真空的系统中,如何解决微晶 硅中氧掺杂是提高材料性能的一个重要问题,我们将在下面的工作试图解决这 个问题。

# 3.2.3 功率对晶化率的调制作用,以及氧在非晶硅和微晶硅 材料中掺杂效应的初探

在研究功率对 a-Si 材料晶化的影响的时候,我们发现一个有意思的现象。 这些样品的沉积条件和材料特性如表 2-3 所示。

| 样品号    | 功≇ (♥) | 温度(C) | 氯稀释  | 压力<br>(Pa) | 频丰<br>(MHz) | 速率(A<br>/S) | 光电导 (Ω<br><sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | 暗电导(Ω <sup></sup><br><sup>1</sup> cm <sup>-1</sup> ) | 光晴电导<br>比 |
|--------|--------|-------|------|------------|-------------|-------------|--|--|-----------|
| M02271 | 4      | 220   | 15.7 | 60         | 70          | 5.2         | 2.60e-3                                    | 2.60e-3  | 1         |
| M03141 | 10     | 220   | 15.7 | 60         | 70          | 7.9         | 1.72e-3                                    | 1. 72e-3   | 1         |
| M03151 | 18     | 220   | 15.7 | 60         | 70          | 9.8         | 1.92e-3                                    | 1.83e-3  | 1.05      |
| M03161 | 29     | 220   | 15.7 | 60         | 70          | 12.7        | 7.360-4                                    | 3. 37e-4   | 2.18      |
| M03231 | 40     | 220   | 15.7 | 60         | 70          | 13.9        | 1. 31e-4                                   | 6.01e-7  | 216       |
| M03271 | 58     | 222   | 15.7 | 60         | 70          | 15          | 3.25e-4                                    | 2. 69e-7   | 1. 2e-3   |

表 2-3 不同功率下晶化程度变化实验的样品的沉积条件和性能

图 2-5 是这六个样品的晶化率随着功率变化的曲线,我们发现材料晶化程 度和功率并不是一个单调递增或者单调递减的关系,而是在功率较低时,材料 具有较高的晶化率,当功率增大时,晶化率首先降低,接着升高。这和普遍的 认识---提高功率有助于提高材料的晶化率不同。



我们认为产生这种现象的原因是,在微晶硅薄膜沉积的过程中,有着两种 因素对薄膜生长起到决定性的作用,一是硅烷分子分解成 Si-H<sub>2</sub>, Si-H, Si-H<sub>3</sub>等 基团,这些基团在衬底的表面沉积形成薄膜,也就是成膜作用;二是氢原子对 已经形成的薄膜的刻蚀作用,在刻蚀作用中存在着如下反应,

Si(固)+H(气)--→SiH(气)

氢原子将已经形成的弱 Si-Si 键打断,形成气态的 SiH,这个过程有利于形 成更加牢固的 Si-Si 键,增加薄膜的有序度,但是这降低了薄膜的生长速率。在 功率比较小的时候,SiH,只有一小部分被分解,沉积作用比较弱,而由于氢稀 释度比较高,氢原子的数目就相对比较多,刻蚀作用也比较强,所以在这个条 件下沉积的薄膜有序性好,晶化率高。随着功率的提高,成膜作用和刻蚀作用 都得到增强,而 SiH,分解成 SiH,所需的能量(2.2ev)比H<sub>2</sub>分解成原子 H(4.6ev) 小得多,现在 SiH,被普遍认为是成膜的前驱物,所以,随着功率的增加,SiH, 比 H 原子的增量要大,成膜作用比刻蚀作用增加的更为显著,薄膜的生长速率 提高,而有序度下降。当功率足够大时,在较高氢稀释的等离子体中,SiH,将 接近耗尽状态,继续增加功率,对成膜作用提高不大,而刻蚀作用继续增强, 所以,薄膜的生长速率增加缓慢,甚至下降,而薄膜的有序度增加。图 2-6 是 样品的沉积速率与功率的关系,这也能对上述理论进行说明。

图 2-7 是样品的光、暗电导和光敏性随着功率变化的曲线,光电导和暗电导随着功率的增加而程下降趋势,而光敏性有较大幅度的增加。虽然样品 M02271 和样品 M03231 具有相近的晶化率,但是从图 2-7 我们可以看到, M02271 没有 光敏性,而 M03231 却有两个数量级的光敏性,是一个器件级的材料。

以上几个样品的激活能的变化也能反映了光敏性的变化,我们可以看到, 随着功率的增大,光敏性上升,激活能也在不断提高,如图 2-8 所示。当样品 的光敏性较差的时候,激活能在 0.16eV 左右,这和氧的离化激活能接近,所以 我们认为,功率不同导致光敏性和激活能不同的现象是因为不同功率底下的氧 的掺杂效应不同造成的,这个观点有待进一步的实验证明。但这为我们提供了 一个有用的线索,就是使用较大的功率有利于提高微晶硅薄膜的生长速率,削 弱氧的掺杂作用,优化材料的电学性能。当然,为了得到性能更好的材料,还 需要优化其他条件进行配合。

在普通真空环境下沉积的微晶硅薄膜,氧的掺杂作用使费米能级和暗电导 上升,而光敏性下降,整个材料呈 n 型,为了得到本征的微晶硅材料,一般都 要进行硼补偿,将费米能级控制在带隙的中央。但是,硼的掺杂作用影响材料 的结晶,增加了缺陷态,而且使材料的电学性能下降。由于提高功率可以抑制

氧的施主掺杂作用,我们可以不用或者减少硼补偿,有利于提高材料的性能。 我们在不采用硼补偿的情况下,获得了晶化率为 54%,激活能为 0.42eV,光敏 性达到三个数量级的器件级材料。



从上面的氢稀释率、温度和功率对晶化的影响的实验,我们可以看到,从 非晶向微晶转变的过程中,氧的影响增大,对于微晶硅薄膜材料来说,微晶硅 材料的氧掺杂对材料的性能有着重大的影响。对于氧掺杂问题深入研究正在进

行之中,我们还没有得出最后的结论,但是我们认为对这个问题的研究有助于 解决以下问题,

- 不同生长条件下, 微晶硅薄膜材料中氧的掺杂有什么不同, 这个不同只 要在哪些方面?
- 2、由于功率对材料的晶化有控制作用,是否可以选取适当的氢稀释,然后 用功率对晶化率进行微调,达到高速生长优质相变区材料。
- 3、氧的掺杂在非晶硅和微晶硅材料的影响是不一样的,有什么区别?
- 4、 对氧的掺杂过程的研究对微晶硅生长动力学的研究有哪些有益的启示?



为了解决第一和第三各问题,我们到电子工业部第四十六研究所作了 X 射 线光电子能谱(XPS)的测试,希望得出材料内部氧的含量和氧的键合模式, 但是后来我们发现,四十六所的仪器存在着缺陷,薄膜的剥离区是一个中间深, 边缘浅锅底状的区域,在测试的过程中,表面的氧影响到测试结果,所以结果 不能真实反映薄膜内部的情况。我们正在考虑做进一步的实验。

虽然还没有得到实验的证实,我们还是试图对以上的实验结果进行解释,我们进一步的工作将会验证我们的猜想。

- 氧对非晶硅和微晶硅材料的性能影响是不一样的。氧在非晶硅中可能主要是以 Si-O-Si 等不起导电作用的键合方式存在,而在微晶硅中,由于晶化成分比较高,氧很容易处于晶粒的边缘,或者在晶粒当中,取代了Si 原子的位置,起到施主的作用,使材料的暗电导和激活能增大。
- 2、功率对氧掺杂的影响可能体现在以下两个方面
  - (1)、随着功率的增大,氧的含量减少。

(2)、在不同的功率下,氧原子和微晶硅薄膜中其他原子的结合方式不同。在功率较高的情况下,由于氢刻蚀作用的增强,使晶粒内部的结构更加完整,氧原子取代 Si 原子的几率减低,或者更倾向与其他原子结合形成 Si-O-Si 键或者 O-H 键等键合模式,处于非激活状态,对材料的导电性能 没有贡献。我本人更倾向这种解释。

对于第二个问题,我们将在下一小节详细介绍。

## 3.2.4 高速沉积高稳定性的相变区材料

由于相变区材料要求有一定的晶化率,但是这个晶化率不能过大,以致使 选择定则发生作用,而使非晶硅材料的吸收系数大、光敏性好等优点消失。通 常人们通过调整氢稀释度来改变晶化率,我们上面的实验和别人很多的实验证 明,在相变区,晶化率对氢稀释度非常敏感,微小的氢稀释度的变化,都能够 引起晶化率和光暗电导比的巨大变化,所以我们希望能找出另外一个参量,能 够利用这个参量对晶化率进行微调。

从上一小节的实验,我们可以看到,功率对晶化率的调制效应可能能解决 上面的问题。

在实验中,我们希望,在晶化率的谷底位置,沉积出来的材料是典型的非 晶硅材料,我们可以通过改变功率来获得相要晶化率,当然,我们的目标是在 功率较大的时候沉积相变区材料,这样,一、可以获得较大的生长速率,二、

抑制氧的掺杂,将费米能级控制在带隙的中央。为此,我们必须选取适当的氢稀释率,由于在氢稀释率为 15.7 时,所得的材料都是微晶化的材料,所以,我 们将我们下一步的实验的氢稀释率定为 11.5 和 10.1。这两种氢稀释率下沉积的 样品的条件和部分性能分别如表 2-4 和表 2-5 所示。

| 样品号    | 功年 (¥) | 温度(C) | 氢稀释  | 压力 (Pa) | 频丰(MRz) | 薄膜厚皮<br>(人) | 速率 (Å/S) |
|--------|--------|-------|------|---------|---------|-------------|----------|
| M04221 | 4      | 220   | 11.5 | 60      | 70      | 7971        | 6.6      |
| M04225 | 11     | 220   | 11.5 | 60      | 70      | 9381        | 10.4     |
| M04222 | 20     | 220   | 11.5 | 60      | 70      | 10720       | 16.2     |
| M04223 | 34     | 220   | 11.5 | 60      | 70      | 9796        | 23.3     |
| M04224 | 53     | 220   | 11.5 | 60      | 70      | 9604        | 22.8     |

表 2-4 氢稀释率为 11.5 时 a-Si 薄膜的的沉积条件和材料性能

| 样品号    | 功率 (¥) | 温度(C) | 氢.稀释  | 压力 (Pa) | 频卓(MHz) | 薄膜厚度<br>(え) | 选率 (Ā/S) |
|--------|--------|-------|-------|---------|---------|-------------|----------|
| M04041 | 4      | 220   | 10.1  | 60      | 70      | 9055        | 7.55     |
| M04071 | 19     | 220   | 10.1  | 60      | 70      | 13176       | 18.3     |
| M04111 | 36     | 220   | 10, 1 | 60      | 70      | 7988        | 26.7     |
| M04151 | 54     | 220   | 10.1  | 60      | 70      | 8346        | 27.2     |

表 2-5 氢稀释率为 10.1 时 a-Si 薄膜的的沉积条件和材料性能

图 2-9 和图 2-10 分别为表 2-3 和表 2-4 中的样品的沉积速率随着功率变化的 图样,我们发现,它们的变化规律和氢稀释率为 15.7 的样品的变化规律相似, 在功率较低的情况下,生长速率随着功率的增加增长较快,当功率足够大,使 SiH<sub>4</sub> 接近耗尽时,继续增加功率对生长速率影响不大,甚至有所下降。





图 2-10 氢稀释为 10.1 时, a-Si 材料的沉积速率随着功率的变化

图 2-11 和图 2-12 是氢稀释率为 11.5 和 10.1 两个系列的 a-Si 材料的 Raman 衍射谱。

图 2-11 经过了归一化。我们可以看到,功率对晶化率的调制仍然存在,在

图 2-11 中,功率较小的样品 M04221 和功率较高的样品 M04223 和 M04224 在 波数为 520 处存在着特征峰,而功率处于中间位置的样品 M04222 和 M04223 则表现为典型的非晶硅。

图 2-12 经过了 5 点快速傅立叶变换 (FFT) 滤波平滑,我们发现,所有曲 线在波数为 520 处没有明显的峰,但是在 480 处的非晶硅特征峰已经向 520 方 向移动。在我们实验的功率范围内,随着功率从 4 瓦增大到 54 瓦,峰的位置从 486.35 下降 483.21,也就是功率增大了,晶化率有所下降。我们认为这很有可 能是我们的功率还不够大,在氢稀释率为 10.1 的情况下,54 瓦的功率还不能使 SiH,完全分解,所以,我们只能观察到晶化率下降这一部分。

1



图 2-11 氢稀释率为 11.5 时,不同沉积功率下制备的样品的 Raman 衍射图样



图 2-12 氢稀释率为 10.1 时,不同功率下制备的样品的 Raman 衍射图样

和氢稀释率为 15.7 的系列相比,我们发现,提高 SiH<sub>4</sub>浓度后,功率对晶化 率的调制作用不再那么明显。我们认为,这是由于 SiH<sub>4</sub>浓度的增大,在相同的 功率下,SiH<sub>4</sub>的分解强度相对比较大,氢刻蚀作用相对比较弱,晶化率就降低 了。而且在高功率的情形下,由于 SiH<sub>4</sub>的浓度增大引起的 SiH<sub>4</sub>分压增大,使 SiH<sub>4</sub> 耗尽状态需要更高的功率,这都使功率对晶化率的调制作用减弱。上一章提到 的非晶硅材料性能的随着功率的变化的一系列材料的 Raman 衍射谱 (如图 2-13

所示)也说明了这个问题,这个系列的材料的工作压力比较大(180Pa),氢稀 释率比较低(5.7),SiH,的分压更大,所以在我们实验的功率范围内,这些材 料都表现为非晶硅特性。

可以预计,如果我们采用比 15.7 更高的氢稀释率,当氢稀释率足够大,硅 烷的分压足够小,硅烷将在小功率的时候就已经处于耗尽状态,这个时候,我 们很可能没法观察到晶化率随着功率增大而下降的部分,只能看到晶化率随着 功率的增大而升高,这就是我们通常观察到的情况。在不同氢稀释率下,功率 对晶化率的调制作用的示意图如图 2-14 所示。





图 2-14 在不同氢稀释率下, 功率对晶化率的调制作用示意图

下面我们对这些材料的性能进行分析,图 2-15 和图 2-16 分别是氢稀释率 为 11.5 和 10.1 时材料的光电导、暗电导和光暗电导比。我们可以看到,随着 功率增长,材料的光电导和光敏性都下降了,特别是功率大于 20 瓦后,暗电流 显著上升,这说明材料中的缺陷态显著增加。这和氢稀释率为 15.7 时,材料的 性能随着功率的增加而得到改善的情形有着很大的差异。在氢稀释率为 15.7 时,沉积的材料的晶化比和晶粒相当大,晶态的材料性能对整个材料的性能影 响最大,而氢稀释率为 11.5 与 10.1 时,材料的晶化率非常的小,只存在非常 小的晶粒,非晶态的材料的性能对整个材料的性能起到决定性的作用。功率的 增加,不但存在我们发现的对晶化的调制作用和对氧掺杂的影响,也使材料在 沉积的过程中受到的离子轰击增强。很多研究表明,过强得离子轰击使材料的 电学性能恶化。我们前面的研究表明,氧的施主掺杂对微晶硅材料性能的影响 比非晶硅材料性能的影响大得多。所以在氢稀释率比较低、晶化率较低的情况 下,提高功率对材料的氧掺杂的作用影响不大,而离子轰击的作用增强却使材 料的性能大大恶化。

所以我们的结论是,在氢稀释率较低时,功率对晶化率的调制仍然存在;

但是由于材料的晶化率较低,功率对氧掺杂作用的影响不大:在较大功率下, 同时获得较高的晶化率、生长速率、光敏性和稳定性的相变区材料比较困难, 这是由于功率提高导致离子轰击造成的,所以在沉积非晶硅材料和相变区材料 时,应该采用较低的生长速率。



图 2-15 氢稀释率为 11.5 时,各样品的光、暗电导和光暗电导比



图 2-16 氢稀释率为 10.1 时, 各样品的光、暗电导和光暗电导比

4

这一章我们的目的是为了沉积高稳定性和高光敏性的的相变区材料。在这 一章里,我们采用多种方法改变了材料的晶化率,沉积了多个具有适当晶化率 的非晶硅材料,这些方法如下:

- 1、改变氢稀释率在 R=7.3,10.1 时获得了具有微小晶化率的两个样品 M01161 和 M04191。
- 2、利用功率对晶化率的调制作用,在氢稀释率为 11.5 和 10.1 的情况下, 获得多个具有适当晶化率的样品。

.

3、和 M01161 相比, M04041 具有更高的温度。

我们挑选其中具有较高光敏性的典型样品 M01161 和 M04221 进行光致衰 退实验,光照强度为 AM1.5,温度约为 45℃这些样品的光暗电导随着光照时间 的变化如图 2-17 所示。



图 2-17 样品 M01161 和 M04221 的光暗电导随光照时间的变化

我们发现,经过17小时的光照,M01161的光电导衰退了86%,而相比之下, M04221 的稳定性要好的多,它的光电导只衰退了 9.4%,具有良好的稳定性。

#### 需要说明的是,

- 1、样品 M04041 是一个相当不错的样品,可惜在光照 30 分钟之后损坏,所 以无法得知其光稳定性。
- 2、样品 M04221 具有六个数量级的光敏性,但是其光电导并不是很大,而 是由于其暗电导比别的样品小,光照之后,样品的暗电导测不出来。以 我们测试的经验,我们的测试系统能够稳定的分辨 0.1PA 的电流,所以 我们将样品 MO4221 的暗电流固定为 0.1PA。这说明一个问题,我们还 需要优化别的条件来优化这个样品的性能。

### §3.3小结

我们的研究得出以下有用的结论:

- 1、通过提高氢稀释率,可以使材料从非晶向微晶转变,在相变区域,随着氢稀 释率的提高,材料的暗电导和光敏性发生急剧的变化,材料很快向微晶过渡, 也就是说,相变区是一个很窄的区域。
- 2、在相变区非晶一侧沉积的非晶硅材料具有良好的光敏性和光稳定性,是一种 很有前途的光电子材料。我们在氢稀释率为 11.5 下,以 6.6Å/Sec 的速率 沉积的样品在经过 17 小时的光照后,只衰退了 9.4%,而且光暗电导比仍然 接近 10<sup>6</sup>。
- 3、提高衬底的温度,有助于提高微晶硅材料的晶化率。
- 4、采用适当的氢稀释率(我们采用 15.7),我们发现功率对材料的晶化率有调制作用,随着功率的增大,晶化率先下降,然后上升,这和提高功率有助于提高晶化率的普遍认识不同。当氢稀释率较小时,功率对晶化率的调制作用仍然存在,只是这种作用随着氢稀释率下降而减弱。我们对这种现象进行了

理论分析,并且预计,当氢稀释率足够大时,功率对晶化率的调制作用也会 减弱。

5、对于微晶硅材料,我们发现功率的提高有利于抑制氧的施主掺杂作用,从而 提高材料的光敏性。我们在没有采用硼补偿的情况下,沉积出光敏性约为 10<sup>3</sup>,激活能为 0.42 的器件级的微晶硅材料。但是对于晶化率很小的非晶或 则相变区材料,功率的提高使材料的性能恶化,这是由于离子轰击的作用随 着功率的提高而增强而造成的。

但是,我们很多的工作没有做,如:

 不同功率下,氧的掺杂究竟发生了怎样的变化?是氧的含量变化了呢?还是 氧与别的原子的键合模式发生了变化?

2、在相同真空条件下沉积的非晶硅材料和微晶硅材料中,氧的掺杂究竟有什么

不同,是氧的掺杂量不同,还是在两种不同的网格结构里,氧与其他原子的 键合模式不一样。

- 3、在不同的功率下,是什么机制导致了氧掺杂的不同?对这个问题的深入研究 有助于对微晶硅材料的生长动力学的理解。
- 4、对样品的结构分析手段欠缺。

\*

.

#### 参考文献

① 何字亮,陈光华,张仿清,《非晶态半导体物理学》,333-336,高等教育出版社,1989
② 罗晋生,戎霜伦,《非晶半导体》,88-89,西安交通大学出版社,1986

(3) A. Fontcuberta i Morral, P. Roca i Cabarrocas. Shedding light on the growth of amorphous, polymorphous, protocrystalline and microcrystalline silicon thin films. Thin Solid Films 383 2001 161-164

④ C. Longeaud, J.P. Kleider, P. Roca i Cabarrocas, S. Hamma, R. Meaudre, M. Meaudre Properties of a new a-Si:H-like material: hydrogenated polymorphous silicon, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230 1998 96-99

(5) Yoram Lubianiker, Yanyang Tan, J. David Cohen, Gautam Gangrly, Amorphous silicon deposited at high growth rates near the onset of microcrystallinity, Journal of Non-Crystalline Solids 266-269 (2000) 340-454

(a) Guozhen Yue, Daxing Han, D. L. Willianmson, Jeffrey Yang, Kenneth Lord and Subhendu Guha, Electronic states o intrinsic layer in n-i-p solar cells near amorphous to microcrystalline silicon transition studies by photoluminescence, Applied Physics Letter, Volume 77, Number 20, (2000)

⑦ S. Guha, J. Yang, D. L. Williamson, Y. Lubianiker, J. D. Cohen, A. H. Mahan, Structural defect and device behavior of hydrogenated amorphous Si near and above the onset of microcystallinity, Applied Physics Letters, Volume 74, Number 13, (2000)

⑧ 刘恩科、朱秉升 《半导体物理学》p40, 国防工业出版社

# 第四章 a-Si 太阳电池陷光结构的计算机模型

### §4.1 简介

虽然人们对 n-i-p 结构的非晶硅太阳电池也进行了不少的研究,但是 p-i-n 结构和光从 p 层入射已经成为非晶硅太阳电池的标准结构。为了提高非晶硅太阳 电池的转换效率,我们可以通过生长高电导率、宽带隙的 p 层材料和具有高光吸 收系数、低缺陷态密度的 i 层材料来实现。我们也可以通过加入陷光结构,使入 射的太阳光被限制在顶、底电极之间,提高太阳光的吸收几率,从而在保持太阳 电池的转换效率不变的前提下,缩减 i 层的厚度,提高太阳电池的稳定性。目前 这也是一种被广泛使用的方法。

陷光结构通过反射、折射和散射,将入射角度比较单一的光线分散到各个角度,从而增加光在太阳电池中的光程,使光吸收增加。大量的研究表明,在太阳电池中引入陷光结构有利于提高太阳电池的短路电流和转换效率<sup>000</sup>。所以太阳电池中,任何一个不平整的表面都可能充当陷光结构的作用,例如单晶硅体太阳电池表面用刻蚀方法构造的倒金字塔结构,以及多晶硅薄膜太阳电池的本身的不平整性,都能将入射太阳光通过散射到各个方向,增大光吸收。

非晶硅太阳电池和多晶硅薄膜电池等别的薄膜电池不同,多晶硅薄膜太阳电 池的厚度相当大(一般有几十微米),它材料本身的不平整性的线度和光的波长 相若,可以起到将光线发散到各个方向的作用,所以多晶硅薄膜本身就具有陷光 作用,虽然很多情况下,多晶硅薄膜电池还是加上了陷光结构来增强光吸收。而 非晶硅太阳电池的厚度很小(一般为一微米左右),其材料的不平整性由于线度 过小,对光线的折射和反射的影响很弱,所以非晶硅太阳电池就需要一个外加的 陷光结构<sup>®</sup>。现在非晶硅太阳电池采用的陷光结构有两种,一是绒面前电极,二 是背反射电极。普通的绒面前电极一般是由一层透明导电膜构成,如 SnO<sub>2</sub>、ZnO 或者 SnO<sub>2</sub>/ZnO 的复合膜等,而背反射电极由一层透明导电膜和一层反射层构成, 如: ZnO/Ag、CdS/TiO<sub>2</sub>等。

对陷光结构的性能影响最大的是它的表面形貌、折射率等参数,这里为了更 好地提高陷光结构的效果,我们对陷光结构提出了一个新的模型,计算了表面形 貌的各个参数和折射率的影响,并对这些参数进行优化,得出具有最佳陷光效果 的结构。

#### §4.2 模型

图 4-1 是用金属氧化物化学气相沉积法(MOCVD)生长的 ZnO 薄膜的表面图 样,ZnO 的晶粒为四角锥体(tetrapod)<sup>®</sup>。而且,当前人们为了提高陷光结构的性 能而人为塑造的陷光结构的表面突起都是棱锥状的<sup>®</sup>,所以在这个模型里,我们 用三棱锥模拟透明导电膜的晶粒。为了更充分地考虑光线在太阳电池和陷光结构 里的路径对光吸收的影响,我建立了一个三维空间的模型,这比二维空间中的模 型更接近实际情况。非晶硅电池中起陷光作用的透明导电膜的晶粒在膜上的分布 不是有规律的,而且是随机地分布在表面上。所以在这个模型里,我们用表面上 带有随机分布的棱锥的薄膜来模拟透明导电膜。这样透明导电膜就可以分成绒面 部分和非绒面部分,我们定义绒面面积和总面积的比值为粗糙度(RSF)。我们除 了用粗糙度对薄膜进行描述之外,我们还用折射率和倾角描述薄膜,倾角是指棱 锥的侧面与底面的夹角(如图4-2 所示)。

在模型里,我们假设太阳光垂直入射到太阳电池,被 ZnO 的绒面反射后,发 散到各个方向,太阳光在界面的反射和折射由折射定律、菲涅尔定律和薄膜光学 理论决定。我们跟踪每一条光线,直到它被完全吸收,或者出射。入射光线随机 地入射到 ZnO 的绒面或者平面上,入射到绒面的概率等于粗糙度(陷光结构的绒 面面积与总面积的比值)。光在棱锥里的入射点也是随机的,概率正比于以此点 为中心的面元在垂直入射光线的平面上的投影面积。由于这些随机性的存在,在 这个模型中必须应用统计的方法。光线在锥里的反射方向和折射方向由严格的数 学计算获得(如图 4-2 所示)。



图 4-1 用 MOCVD 工艺制作的 ZnO 薄膜的扫描电镜图样



图 4-2 三棱锥的倾角以及光线在棱锥内部发射的示意图

我们模拟了两种陷光结构,一是散射背反射电极,电池结构是:玻璃/TCO/asi pin/背反射电极,背反射电极有绒面透明导电膜和反射层组成:二是绒面前电极,结构是:玻璃/绒面前电极/a-Si pin/平面背反射电极。具有陷光结构的太阳电 池模型如图 4-3 所示。



(b) 具有背反射电极的 a-Si 太阳电池模型

图 4-3 具有陷光结构的太阳电池的模型

由于在我们的计算中侧重于分析陷光结构的表面形貌和折射率对光吸收的影响,我们忽略了透明导电膜的透过率和电导的影响。由于在实际的应用中,电池 最底层的反射层所用的材料很多,它们对不同波长的光的反射率往往不一样,因 为一样的理由,我们假设反射层所有波长的光线的反射率都是100%。

在这里,我们采用的电池是 p-buffer layer-i-n 结构的单结 a-Si 太阳电池和 a-Si/a-Si 叠层太阳电池, a-Si 太阳电池的 p、i、n 三层的带隙分别是: 1.98ev、1.72ev、 1.80ev, 玻璃和 a-Si pin 结构的折射率我们分别采用 1.5 和 3.4。

我们以大气质量为 AM1.5 的太阳光谱进行计算,太阳光在进入太阳电池之前 的光通量为

 $\Phi(\lambda) = (E \lambda \cdot \Delta \lambda) / (hc/\lambda)$ 

Eλ • Δ λ 为波长为λ、单位波段的光谱能量。假设一束光在 a-Si pin 三层中某一 点的光通量为Φx,当这束光线直线传播到距离为 dl 的另一点是,光吸收量为

$$\Phi(\lambda, x+dx) = \Phi(\lambda, x) - \Phi(\lambda, x) \cdot a(\lambda) \cdot dx$$

其中吸收系数 α ( λ )为

$$\alpha (\lambda) = \begin{cases} C \cdot (h \upsilon - Eg)2 / h \upsilon & (h \upsilon > Eopt) \\ 0 & (h \upsilon < Eopt) \end{cases}$$

C为光吸收因子,这里取 5×104。

### §4.3 结果和讨论

陷光结构的表面粗糙度对光吸收的影响非常大,我们的计算结果表明无论对 于绒面前电极,还是背反射电极,粗糙度越大,光吸收越大。如图 4-4 所示。在 通常情况下,作为前电极的透明导电膜还起到增透膜的作用,但是当光线入射到 绒面部分时,由于膜的厚度不再恒定,膜的两侧经过反射透射的光线不再在一个 方向上,所以不存在多光束干涉,透明导电膜不再起到增透膜的作用。在粗糙度 比较小的时候,透明导电膜对光吸收的影响比较明显,这在我们的计算结果里可 以看到,随着粗糙度的增大,由于薄膜干涉引起的吸收波峰和波谷越不明显。对 于绒面前电极,我们以波长 0.52 微米为标准,对透明导电膜的厚度进行优化,但 是膜的增透作用比不上绒面对光吸收的影响大,随着粗糙度的增大,光吸收不断 提高。



(a) 绒面前电极



图 4-4 陷光结构的粗糙度(RSF)对 a-Si 太阳电池光吸收影响

折射率也是一个对光吸收影响非常大的一个参数,由于上面提到的电池的结构的不同,它们对折射率的要求也不同。通过计算,我们发现对于绒面前电极, 折射率在 1.5--2.5 之间比较合适,过大或者过小都会降低光吸收。如图 4-5 所示:



图 4-5 绒面前电极的折射率对 a-Si 太阳电池光吸收的影响

对于背反射电极, 折射率越高越好, 计算结果如图 4-6 所示:



图 4-6 背反射电极的透明导电膜折射率对 a-Si 太阳电池光吸收的影响

绒面前电极的折射率界于玻璃和 a-Si pin 结构的的折射率之间,和背反射 电极的折射率越大,都有利于在玻璃/空气的界面形成较大的入射角,出射到空 气中的光线强度越小,甚至形成了全反射。但是,如果绒面前电极的折射率和玻 璃的折射率相差越大,玻璃/透明导电膜界面的反射率也越大,导致入射到 a-Si pin 结构的光线减弱,所以绒面前电极的折射率在 1.5-2.5 之间比较合适。

我们发现, 绒面前电极的最优折射率的计算结果和普通的认识并不一致, 一般的计算认为, 绒面前电极由于起到增透膜的作用, 它的折射率为 2.1 左右最佳, 我们的计算结果放宽了对绒面前电极折射率的要求。但是, 我们认为我们计算结果是正确的, 因为, 在这个结果为 2.1 的计算过程中, 仅仅是使通过玻璃和 TCO 膜的光强最强, 并没有考虑太阳电池的背反射电极, 特别是绒面背电极, 所以并 不能像我们的模拟计算那样完整的反映光线在太阳电池中路程。

陷光结构的形貌对光吸收影响非常大,在本模型里,决定陷光结构的形貌的 参数是棱锥侧面的倾角,倾角是指棱锥侧面中线与水平面的夹角。我们发现,当 棱锥倾角为 40 度左右时,绒面前电极和背反射电极的光吸收取得较大值。如图 4-7 所示:

\_\_\_\_

至此,我们已经对陷光结构的几个参数进行了计算,得出了这些参数的最佳 情况。下面我们对这两种陷光结构进行优化,对于绒面前电极,我们取的参数分 别是:粗糙度:1.0,倾角角度:40°,折射率:2.0。对于背反射电极,我们取

的参数分别为:粗糙度: 1.0,倾角角度: 40°,折射率: 3.5。我们对具有这两种经过优化的陷光结构的太阳电池和没有陷光结构的太阳电池的光吸收进行了比较,我们发现,这两种陷光结构都大大提高了吸收。相比之下,绒面前电极的效果更加好。结果如图 4-8 所示。我们认为,这很可能是因为绒面前电极的存在, 使后边的反射层也自然而然形成绒面导致的。



图 4-7 棱锥角度对 a-Si 太阳电池光吸收的影响



图 4-8 具有优化后的陷光结构和不具有陷光结构的 a-Si 太阳电池的光吸收的比 较

§4.4 小结

由上面的计算我们可以发现,采用陷光结构可以大大的提高太阳电池的光吸 收,而相比之下绒面前电极的陷光效果要比背反射电极好。要最大限度的提高陷 光结构的性能,我们要尽可能的提高粗糙度,虽然,提高粗糙度降低了透明导电 膜的增透作用。使锥状突起的倾角为 40°左右。要适当的选择陷光结构的透明层 的折射率,使更多的光穿过玻璃/透明导电膜界面进入太阳电池,而使尽可能少 的光从玻璃/空气界面穿出去。为此,我们认为,绒面前电极的折射率应为 1.5-2.5,我们的结果放宽了对折射率的要求,背反射电极的折射率应尽可能的大。 优化后的陷光结构可以较大的提高光吸收,从而提高非晶硅太阳电池的短路电 流、转换效率和稳定性。

### 参考文献

① 陈治明 《非晶半导体材料与器件》 P225,1991 科学出版社

② Annual Res. Report (1992). Tokyo Ins. of Tec. P88,

③ K.Winz, C.M. Fortmann, Th. Eichhoff and H. Wagner, P723, 26th IEEE PVSC (3), 1997

• Wilson W. Wenas et al. High Efficiency a-Si Solar Cells With ZnO Films, First WCPEC; Dec. 5-9, 1994; Hawaii

③ David Thorp, Patrick Campbell and Stuart R. Wenham, P705, 25th PVSC, 1996

•

# 致 谢

首先我向我的导师耿新华教授表示深深的谢意,耿新华教授学识渊博、治 学严谨、为人正直、品德高尚,我在工作上取得每一点进步,都和耿先生的帮助和指导是分不开的。所以我要在这里向耿先生说一声:"谢谢你!"。

徐温元先生和熊绍珍先生在工作上给过我很多帮助,他们热心地为我解答 了很多疑难问题,并且为我收集了很多相关的资料,和他们的讨论总是使我有 **茅塞顿开的感觉。还有徐**先生和熊先生在工作上一丝不苟态度使我感触甚深。

非常感谢薛俊明教授、杨恢东博士、李洪波博士,他们理论水平高,动手 能力强,没有他们的帮助,我的工作不可能开展的这么顺利。我认为,和他们 一起工作是我三年最有利的一个条件之一。

非常感谢黄维海同学,他在我工作最忙的时候,给了我很多支援,他为我

制作了很多样品,并且为我整理很多数据,我的论文顺利完成有他的很多功劳。

**非常感谢孙建**老师、任慧志老师、张德坤老师、李岩同学、朱峰同学在工作上、生活中给予的热心帮助。我还要对所有帮过我的老师和同学表示感谢。

#### 谢谢!

•