

第一章 引言

§ 1.1 概述

随着全球能源危机以及环境污染等问题的日益加剧,人类需要寻找新的可再生能源以替代煤、石油及天然气等,太阳能作为一种取之不尽用之不竭的清洁无污染能源受到人们的青睐,太阳能电池研究受到全世界广泛的重视。在过去的几十年里,太阳能电池研究取得了巨大的进展,并且全世界太阳能电池年产量以每年平均 35% 的速度逐年增加,目前太阳能电池主要应用于航天、通讯及微功耗电子产品等领域,也有一些并网太阳能电站建立,但是由于价格昂贵,限制了其大规模应用,太阳能电池作为社会整体能源结构的组成部分所占的比例不足 1%。

一直以来,晶体硅和多晶硅太阳能电池以其高效率的特点占据着市场主导地位,占据~85% 的市场份额。这些电池都采用高温烧结工艺,能耗多,因此生产成本高,尽管随着技术的发展,已经降低了成本,但是目前的价格仍然相当高(大约为 4~5 美元/W),这样的生产成本大大限制了其大规模应用。因此需要采用新技术新方法制备太阳能电池以减少生产成本,从而开拓更广泛的市场。

采用低温薄膜制备技术生产薄膜太阳能电池是太阳能电池研究的一个新方向,因为薄膜太阳能电池比晶体硅和多晶硅太阳能电池具有更大的优势,主要表现在: 1. 晶体硅材料占了约 60% 的晶体硅太阳能电池成本份额,而薄膜太阳能电池厚度仅为晶体硅电池的 1%,节省了昂贵的材料费用。2. 薄膜太阳能电池的制备采用的是低温技术,降低了能耗,并且可以使用玻璃等廉价衬底,减少了成本。3. 薄膜太阳能电池生产工艺简单,易于大面积连续化生产,有利于降低制造成本。薄膜太阳能电池的这些特点使得薄膜太阳能电池得到迅速发展。

现有的薄膜太阳能电池主要有:铜铟硒、碲化镉、染料敏化物以及薄膜硅等薄膜太阳能电池。它们已经有了很大的发展,铜铟硒薄膜太阳能电池效率较高、稳定性好,目前铜铟硒薄膜太阳能电池的转换效率已经达到 19.5%,组件效率为 13.4%。碲化镉太阳能电池效率达到 16.5%,组件效率为 10.7%。染料敏化物薄膜电池制作工艺简单、成本低,在大面积工业化生产中具有较大的优势,染料敏化物太阳能电池转换效率已达到 8.2%,组件效率为 4.7%。单结非晶硅薄膜太阳

能电池转换效率也达到了 10.1%。然而这些电池都存在不同的问题：1. 铜铟硒薄膜太阳能电池多元组分的原子配比不容易得到控制，因而重复性问题是限制其发展的瓶颈。2. 碲化镉薄膜电池采用的窗口层 CdS 及吸收层 CdTe 与电极间的能带匹配是影响其效率和稳定性的重要因素，并且镉和碲本身具有很强的毒性会带来环境污染，成为其发展的障碍。3. 染料敏化物薄膜电池采用的液体染料对电池腐蚀作用严重，以及存在液体电解质封装等问题，使得电池的寿命受到影响。4. 薄膜硅太阳能电池尽管减少了材料成本，避免了高温工艺，然而目前转换效率还不高，需要进一步提高转换效率。

目前来看，晶体硅和多晶硅体太阳能电池仍然占据市场主导地位，然而它们在制备过程中存在高温过程，限制了其发展。日本三洋公司最早提出新型的薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池（HIT）的概念，在晶体硅衬底上沉积非晶硅薄膜从而形成异质结，晶体硅背面也沉积一层非晶硅薄膜，形成双面异质结的结构，电池转换效率可达 21.5%，这种 HIT 太阳能电池已经产业化，组件转换效率已达到 17%，产量占全世界光伏电池产量的 7%。薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池结合了晶体硅和薄膜硅的优点，具有效率高、结构相对简单、稳定性好及低能耗等特点，同时薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池还具有很好的温度特性，特别是在高温下仍然有高的输出，具有实现高效率低成本硅太阳能电池的发展前景，并且整个过程采用低温工艺制备，大大降低了生产成本具有广泛的市场前景。薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池已经成为最有市场前景的太阳能电池之一，受到国际上许多国家的关注，特别是欧美国家。目前薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池研究已经成为国际热门研究之一，世界各国薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池的研究进展如表 1.1 所示。

薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池中薄膜硅层的制备通常采用比较成熟的等离子体化学气相沉积（PECVD）技术，尽管已经通过 PECVD 获得比较高的电池性能，但是 PECVD 设备成本高、气体反应不充分且沉积速度低等缺点限制了太阳能电池成本的进一步降低，太阳能电池的成本是限制其大规模生产的主要因素，因此需要研究新的薄膜硅制备技术以进一步降低薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池生产成本。自从 1979 年 Wiesmann 等人通过热丝分解获得硅薄膜以来，短短二十几年时间，HWCVD 技术获得很快的发展，HWCVD 以其设备简单、气

体反应充分、无离子轰击、沉积速率高及高氢含量易晶化等优点被广泛的应用于薄膜硅材料的制备中。1993 年 HWCVD 技术首次报道被用于太阳能电池的制备中, HWCVD 技术的优点得到充分发挥且不断走向完善, 已经通过 HWCVD 技术制备出性能与 PECVD 相当的太阳能电池。经过不到十年的研究, HWCVD 能获得这样的成果是鼓舞人心的。美国国家再生能源实验室 (NREL) 首先将 HWCVD 技术应用到异质结太阳能电池的制备中, 目前在 FZ 单晶硅衬底上已经获得 18.18% 的转换效率, 这个结果说明了 HWCVD 技术制备薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池的可行性。

表 1.1: 世界各国异质结太阳能电池的研究进展

Country	Group	Convert efficiency	Substrate
Belgium	IMEC	15.3%, 14.6%	CZ-p-Si, multi-Si
	HMI	19.8%	FZ-p-Si
Germany	University Stuttgart	16.6%	transfer cell
	FhI-ISE	13.5%, 12%	CZ-Si, multi-Si 100cm ²
	Universitat-Hagen	17%	p-Si
	CNR-Inst MIP	15%	Si
Italy	CNR-Inst MM	>14%	n-Si
	Univ Rome	17.1%	p-Si
	Utrecht	>16%	p-Si
Netherland	Univ Ljubljana	14.01%	mc-Si
America	NREL	18.18%	FZ-p-Si
Japan	Sanyo	>21%	CZ-n-Si

目前国际上薄膜硅/晶体硅异质结太阳能电池的研究主要集中在非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池方面, 采用非晶硅薄膜作为发射极和缓冲层, 这种电池具有高的开路电压, 最高可以达到 718mV, 但是非晶硅薄膜低的掺杂效率和电导率限制了载流子的收集, 这将限制短路电流的提高, 因此新的缓冲层: 微晶硅、外延硅及纳米晶硅概念被提出, 由于纳米晶硅薄膜的性质与晶态比有关, 可以通过控制纳米晶硅材料的晶态比来缩小异质结界面势垒高度, 从而达到提高太阳能电

池性能的目的, 因此探索纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池有重要的意义, 这种太阳能电池具有低成本高效率太阳能电池的潜能, 同时结合新的 HWCVD 技术的特点, 可以有利于进一步减少生产成本。在 HWCVD 技术制备薄膜硅研究方面, 我们实验室已经做了大量的工作, 且已通过 HWCVD 技术制备出器件质量的薄膜硅材料, 因此我们应用这些薄膜硅材料到太阳能电池制备中, 以期望得到好的电池结果, 在 HWCVD 技术制备异质结太阳能电池的研究中还有许多问题有待于进一步研究, 主要包括:

(1) 沉积参数对薄膜的质量和致密性有重要的影响, 如何在 HWCVD 系统中制备出稳定致密的薄膜硅材料需要深入地研究。

(2) HWCVD 技术沉积纳米晶硅材料的掺杂问题, 要制备异质结太阳能电池, 首要的是实现纳米晶硅材料的掺杂, 从而获得器件质量的纳米晶硅薄膜, 所谓器件质量是指在得到一定薄膜电导率的同时, 还需要尽可能让薄膜内缺陷态密度最小, 因此需要确定 HWCVD 系统中合适的薄膜沉积参数以及掺杂浓度。

(3) 晶体硅表面和异质结界面问题, 在异质结太阳能电池的制备过程中, 晶体硅表面的处理是关键问题, 直接决定了太阳能电池的性能参数, 如何处理晶体硅表面以及处理后表面的形貌这些问题需要研究, 为了深入理解太阳能电池性能与界面的关系, 需要研究不同的界面处理方法对太阳能电池界面缺陷态以及太阳能电池性能参数的影响。

(4) 太阳能电池内部载流子输运问题, 太阳能电池作为光电器件, 当光照以后会有大量光生载流子产生, 然而这些载流子在产生后到被电极搜集这个过程中会存在一些可能的输运机制, 如: 缺陷复合, 载流子复合, 隧穿等, 这些机制需要去分析研究。

(5) 太阳能电池结构参数问题, 太阳能电池包括掺杂层和本征层, 各层的厚度和晶态比需要优化, 同时需要系统给出各个结构参数对太阳能电池性能的影响。

(6) 上下电极问题, 太阳能电池的每一层薄膜的质量都直接决定了太阳能电池性能好坏, 包括电极层, 电池有上下电极, 因此需要知道不同上下电极结构对太阳能电池性能的影响, 此外对于上电极 (ITO), 因为光从上面入射需要通过 ITO 层, 因此 ITO 的光透过率是个重要的参数, 此外为了更好的搜集光生载流子, ITO 层的方块电阻也是一个重要的参数, 这些参数都需要在实验中优化。

(7) 新结构电池的可行性问题及发展前景分析, 需要找到理论的根据说明纳米晶硅/晶体硅这个新的电池结构的可行性, 以及通过理论分析研究其特点和性质, 从而从理论上确定这个结构电池的应用和发展前景。

(8) HWCVD 技术制备薄膜均匀性的问题, HWCVD 技术中催化器的结构会直接影响薄膜的均匀性, 而为了大规模生产的应用, 需要能够获得大面积均匀性的薄膜, HWCVD 技术如何获得大面积均匀的薄膜是一个需要解决的问题。

本论文围绕着以上这些问题开展工作, 通过理论和实验结合, 深入研究了掺杂纳米晶硅薄膜的性质, 研究异质界面的钝化机制, 制备了不同结构的太阳能电池, 通过相关测试分析了异质界面缺陷态分布和电池中载流子输运机制, 通过优化电池结构参数及工艺参数, 获得了高效率的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池。

§ 1.2 论文主要内容

围绕以上提到的问题, 本论文共分九章, 具体内容如下:

第一章概述了本论文的选题背景、研究目的及研究主要内容。

第二章简单介绍了常见的半导体硅材料特性和异质结太阳能电池的一些基础知识, 阐述了表征太阳能电池性能的参数及提高太阳能电池性能所要考虑的因素。

第三章主要介绍了本论文工作所采用的热丝化学气相沉积系统并对其背景进行了简单描述, 阐述了用于研究薄膜硅材料电学和结构性质的相关测试方法及其重要的表征参数。介绍了用于异质结太阳能电池界面缺陷态研究的高频电容电压测试方法及用于太阳能电池输运机制研究的暗 I-V 特性测试方法。

第四章采用数值模拟计算了热催化器几何结构对衬底温度分布的影响, 给出了不同催化器结构下衬底温度分布的均匀性, 为获得大面积均匀性薄膜提供理论依据。研究了 HWCVD 技术制备薄膜硅时沉积参数与薄膜硅材料性质之间的关系, 通过红外谱和 XPS 谱初步研究了本征薄膜硅中氧的问题。

第五章利用 HWCVD 技术实现了纳米晶硅的掺杂, 研究了掺杂纳米晶硅的性质, 优化了 n 型纳米晶硅沉积参数, 通过 PDS 测试研究了能隙缺陷态的分布, 获得了器件质量 n 型纳米晶硅薄膜。

第六章通过分析 HWCVD 过程中不同工艺参数的改变对太阳能电池性能的影响,优化了太阳能电池制备的工艺参数和结构参数。分析了工艺参数和结构参数对太阳能电池光电特性和光谱响应的影响。分别比较了不同工艺技术和不同结构异质结太阳能电池性能。通过真空蒸发法获得高透过率低方块电阻的透明导电薄膜,确定了沉积参数,并应用这些 ITO 薄膜到太阳能电池中。

第七章通过 C-V 和 C-F 测试研究了异质结太阳能电池界面的钝化问题,确定了表面钝化工艺参数。通过暗 I-V 测试研究了纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池中载流子的输运机制,通过分析太阳能电池中载流子在界面的复合,指导实验获得了高效率的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池。

第八章利用异质结构模拟分析软件 AFORS-HET 2.2 计算了不同能隙宽度、掺杂浓度、界面结构以及界面缺陷态条件下,纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池的性能参数,并且计算了采用不同带隙宽度纳米晶硅薄膜代替非晶硅薄膜以后,异质结太阳能电池性能参数以及光谱响应的变化。通过比较计算结果与实验结果,分析了我们的纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池开路电压较低的原因。

第九章本论文工作的总结及有待于进一步研究的问题。

第二章 异质结太阳能电池基础

§ 2.1 异质结太阳能电池

§ 2.1.1 异质结

异质结是指由两种不同的材料构成的结,当两种材料有相同的导电类型时,这种结称为同型异质结,当导电类型不同时,则称为异型异质结。通常形成结的两种材料沿界面具有相近的结构,在 IV 族元素半导体、III-V 化合物、II-VI 化合物之间,以及其他一些化合物之间可以形成多种多样的异质结^[1]。由于两种材料禁带宽度、电子亲和力、介电常数等的差别,异质结的能带图是多种多样的,与两种材料的物理性质相联系,异质结具有许多独特的性质。因此在器件设计中有更多的自由度,还可能新的技术利用。

一个良好的异质结要求有小的界面态密度,高的界面态密度会使得异质结的电学性质劣化,通常形成异质结的两种材料晶格常数是相近的,晶格常数的失配会使界面上产生许多悬挂键,形成电子的定域能级,界面态密度增加,从而影响异质结的载流子输运、光电特性及发光性能等^[2]。

异质结的能带图取决于两种材料的电子亲和势、禁带宽度、导电类型、掺杂浓度以及界面态密度等多种因素,在不考虑界面态的影响情况下,考虑均匀掺杂的突变异质结,设材料 1 为 p 型,材料 2 为 n 型,它们的禁带宽度、电子亲和势分别为 E_{g1} 、 E_{g2} 、 χ_1 、 χ_2 ,且 $E_{g2} > E_{g1}$, $\chi_1 > \chi_2$ 。禁带宽度和电子亲和势的不同决定了异质结界面处两种材料的带边是不连续的,导带之差为 $\Delta E_c = \chi_1 - \chi_2$,价带边的相对位置决定于 $\chi_1 + E_{g1}$ 和 $\chi_2 + E_{g2}$ 的大小,假设 $\chi_1 + E_{g1} < \chi_2 + E_{g2}$,则其能带图如图 2.1 所示,材料 1 的价带边在材料 2 的禁带中,且 $\Delta E_v = (\chi_2 + E_{g2}) - (\chi_1 + E_{g1})$ 。类似于同质 pn 结,在界面两边形成正、负空间电荷区,其中的电场引起的电势变化使得能带在界面处发生弯曲,平衡时两边的费米能级在同一水平上。从图 2.1 可以看出,由于界面处能带不连续,在导带中出现了“尖峰”,尖峰的高度取决于 ΔE_c 和 p 型边内建势 qV_{d1} 的大小,两边的内建势大小反比于掺杂浓度和介电常数的乘积。

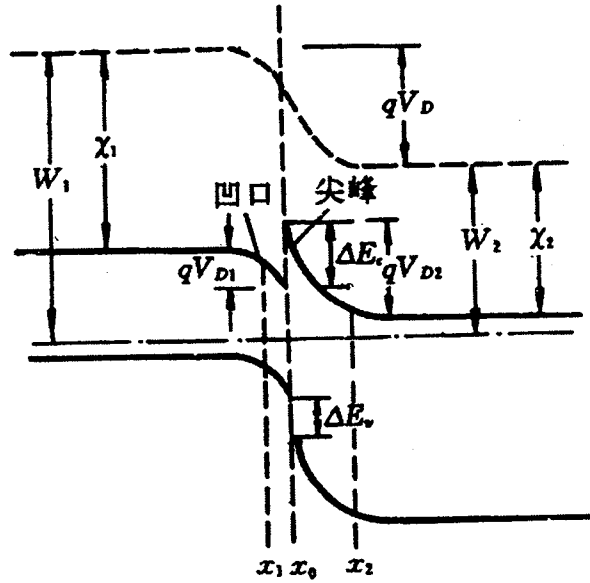


图 2.1: 热平衡状态 p-n 异型异质结能带图

在理想情形下，当异质结两端加上外电压 V 时，结两边的电势差为：

$$V_d - V = \frac{qN_D W_2^2}{2\epsilon_2 \epsilon_0} + \frac{qN_A W_1^2}{2\epsilon_1 \epsilon_0} \quad (2.1)$$

其中 W_1 、 W_2 分别为材料 1 和 2 中空间电荷区宽度， N_A 、 N_D 分别为材料 1 和 2 的掺杂浓度，且有 $W_1 N_A = W_2 N_D$ ，设空间电荷区总宽度为 $W = W_1 + W_2$ ，则：

$$W = \left[\frac{2\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0 (N_D + N_A)^2 (V_d - V)}{qN_D N_A (\epsilon_2 N_D + \epsilon_1 N_A)} \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

异质结电容与同质结不同，它是由两层介电常数不同的介质构成，因此不能简单地由空间电荷区总宽度求得，可以把总电容 C 看成由两个电容串联而成，即：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} = \frac{W_1}{\epsilon_1 \epsilon_0} + \frac{W_2}{\epsilon_2 \epsilon_0} \quad (2.3)$$

因此，总电容 C 可表示为：

$$C = \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_0 q N_D N_A}{2(\epsilon_2 N_D + \epsilon_1 N_A)(V_d - V)} \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

可见理想异质结的电容对电压的依赖关系和同质结相同， $1/C^2$ 和 V 之间有线性关系。

根据理想二极管模型, 异质结的电流与电压之间的关系为:

$$I = A_D \exp[-qV_{d2}/kT] \times \{\exp(qV_2/kT) - \exp(qV_1/kT)\} \quad (2.5)$$

式中 A_D 是与掺杂水平、载流子有效质量及电流有关的系数, 外加电压 $V=V_1+V_2$, V_1 、 V_2 分别为材料 1 和 2 中的压降。

由于异质结中界面态和势垒尖峰的存在, 使得异质结的电流要比同质结的复杂, 在异质结中可以存在像同质结中那样的扩散电流, 也可以有像肖特基势垒中的热发射电流, 还可以有和界面态相联系的产生复合电流和隧穿电流^[3]。

异质结除了具有同质结的整流特性及光生伏特效应外, 还有如下一些特有的电子现象:

- (1) 在界面处出现能带的突起和凹谷。它可以促进电子和空穴的注入, 也可以成为载流子的阻挡层。
- (2) 在界面处存在界面态密度、定域能级。它能成为穿透 p-n 结的电子的复合中心或俘获中心, 以及对高电场产生的隧道电流起中间能级作用。
- (3) 异质结两侧的材料具有不同的禁带宽度, 对窄能带材料而言, 宽能带材料就可成为他的通光窗口。
- (4) 由于折射率不同, 折射率小的材料就成为折射率大的材料的反射层, 使光闭锁于折射率大的材料中。
- (5) 在界面处主要是多子输运。由于没有少子的陷落过程, 可作为高速开关元件。
- (6) 界面能级, 在光激发过程中, 可起激活能级作用。

在许多实验室里, 利用上述特性已制成各种性能优良的异质结器件。如: 低阈值激光二极管、高速开关元件、发光二极管、光电探测器和太阳能电池等^[4,5]。

§ 2.1.2 薄膜硅材料

硅 (Si) 是最常见也是最重要的半导体材料之一, 按照材料结晶程度分, 半导体硅材料可分为单晶硅、多晶硅、微晶硅、非晶硅和纳米晶硅等, 不同形态的硅材料有着不同的结构、电子态分布和光电特性。

单晶硅具有金刚石结构, 晶格常数为 0.357 nm, 属于间接带隙半导体, 带隙

$E_g=1.12$ eV, 室温下本征材料的载流子浓度是 $n_i=1.45\times 10^{10}$ cm^{-3} , 本征电导率是 4.3×10^{-6} S/cm^{-1} , 电子的迁移率是 $\mu_n=1500$ cm^2/Vs , 空穴的迁移率是 $\mu_h=450$ cm^2/Vs 。非晶硅是指 Si 原子在空间排布无长程序, 不具有平移对称性, 在非晶硅中, 由于化学键合作用的影响, 在短程范围内 (1-2nm), 原子分布有一定的配位关系, 原子间距离和成键的键角等有一定特征, 但没有晶体硅那样严格, 因而存在短程序, 短程序的存在, 使得非晶硅具有许多与晶体硅非常相似的物理和化学性质, 如: 存在能隙, 但由于非晶硅材料不具有晶格结构, 而显示出其特有的性能^[6,7]。图 2.2 画出了非晶硅的电子态密度分布, 由图看出, 除了存在类似于晶体硅半导体导带和价带的扩展态外, 还存在着带尾局域态和带隙中缺陷局域态, 这些局域态起到陷阱和复合中心作用, 它们对非晶硅半导体的电学和光学性能具有决定性的影响。非晶硅的带隙在 1.5~2.0 eV 之间, 电子迁移率~1 cm^2/Vs , 空穴迁移率~0.1 cm^2/Vs 。

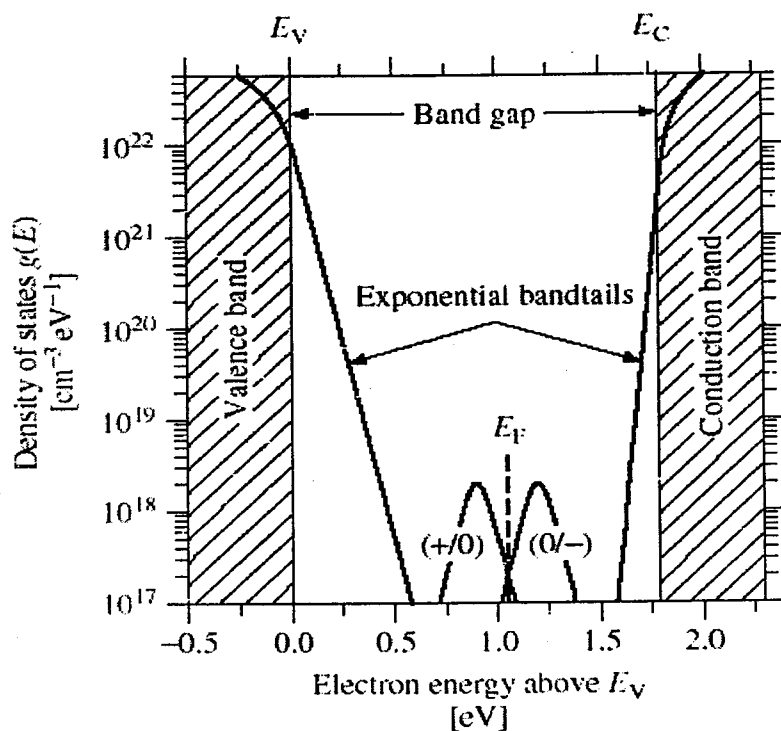


图 2.2: 非晶硅电子态密度分布图

多晶硅、微晶硅以及纳米晶硅是两相材料, 它们具有不同的晶化度和晶粒大小, 多晶硅的晶化度大, 微晶硅次之, 纳米晶硅的晶化度最小, 由于他们是两相材料, 晶粒间界的存在将影响其光电特性, 特别是纳米晶硅, 由于纳米尺度下量

子尺寸效应、量子隧道效应及小尺寸效应的存在^[8],使得纳米晶硅具有许多特有的性质。由于微晶硅是由非晶态和晶态硅组成,因此其既具有非晶硅的特性又具有晶体硅的特征,微晶硅的电子态分布也存在带尾态和带隙缺陷态。微晶硅中悬键态和晶粒间界的存在对微晶硅中载流子的输运影响很大,通过研究人们已经对多晶硅、微晶硅以及纳米晶硅材料有了一定的认识,但是许多问题有待于进一步研究,微晶硅纳米晶硅材料的性质研究成为当今研究的热点之一。

作为光伏半导体材料,必须要尽可能多地吸收光谱范围内的光,图 2.3 为单晶硅、微晶硅和非晶硅的吸收谱,由于单晶硅材料能隙为 1.12eV,低于能隙宽度的光子不能被吸收,限制了其广泛应用。非晶硅材料在结构上是一种共价无规网络,没有周期性排列的约束,所以其特性特别是光学和电学性质不同于晶体硅材料。非晶硅不具有长程序,简约波矢不再是好的量子数,电子跃迁过程中不受动量守恒定则的限制,可以更有效地吸收光子,因此非晶硅的吸收系数要比晶体硅大将近一个量级。微晶硅的吸收系数与单晶硅非常类似,但在高能端(>1.7eV)吸收系数明显高于单晶硅,这是由于微晶硅中非晶相的存在^[9]。比较非晶硅和微

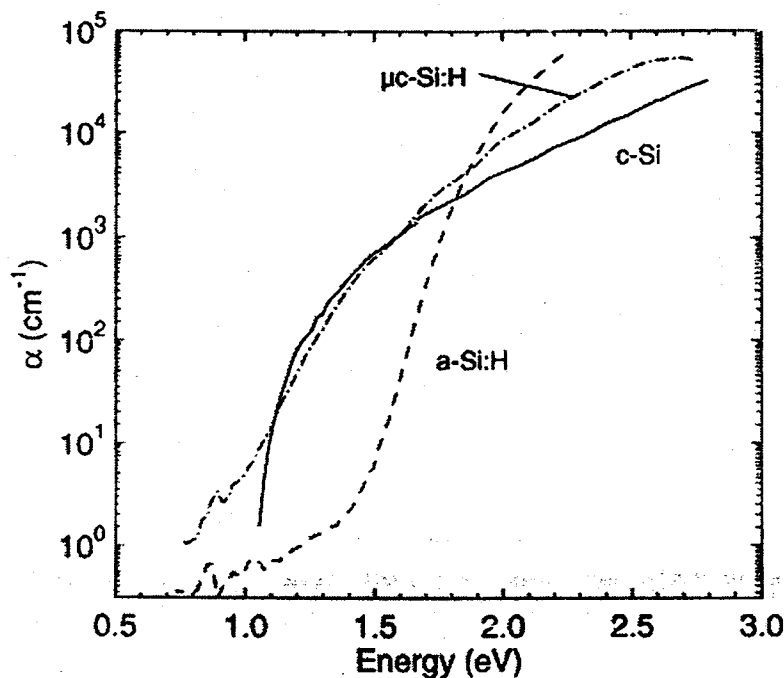


图 2.3: 不同硅材料吸收光谱

晶硅在低能端 ($<1.8\text{eV}$) 的吸收, 可以看出微晶硅的吸收系数要比非晶硅大, 说明微晶硅具有更好的太阳光谱响应, 因此纳米晶硅微晶硅材料在太阳能电池应用中具有广泛的前景。由图 2.3 还可以看出非晶硅和微晶硅在小于 1.12eV 的能量范围仍然有吸收, 这主要是由于带尾态和带隙局域态存在的原因^[10]。

§ 2.1.3 薄膜硅异质结太阳能电池类型

硅异质结太阳能电池通常是指在单晶硅衬底上沉积非晶硅、微晶硅 (纳米晶硅)、外延硅和非晶硅碳等薄膜构成, 非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池研究比较广泛^[11], 由于非晶硅能隙宽, 因此非晶硅太阳能电池拥有较高的开路电压^[12,13], 而非晶硅材料本身的迁移率低, 所以非晶硅太阳能电池的短路电流受到限制。非晶硅碳由于其带隙较宽, 作为窗口层用在异质结太阳能电池中具有一定的发展前景, 但是目前采用非晶硅碳材料窗口层的太阳能电池性能不高, 还需要进一步研究^[14]。外延硅/晶体硅异质结太阳能电池已成为太阳能电池的一个研究方向, 严格的说其应该属于同质结, 因为外延硅的能隙宽度与单晶硅很接近。在晶体硅上沉积硅薄膜时, 硅薄膜通常是外延生长的, J. Schwarzkopf 等在低温 ($<400^\circ\text{C}$) 下获得器件质量的外延生长硅薄膜^[15], 转换效率 15% 的外延硅/晶体硅太阳能电池已经获得^[16], 然而在低温下不容易完全外延生长, 导致太阳能电池性能下降, 如何在较低温度下获得高效外延硅/晶体硅太阳能电池还有待于进一步研究。微晶硅材料本身存在着许多新的特性, 所以微晶硅/晶体硅异质结太阳能电池具有其他异质结太阳能电池没有的特性^[17,18], 特别是短路电流较大这个特点。

图 2.4 画出了不同异质结太阳能电池热平衡状态下的能带图, 薄膜硅层厚度仅为 10nm , 由于非晶硅能隙较宽, 因此开路电压较高。异质结太阳能电池的光子吸收主要在晶体硅内, 光生载流子通过内建场作用漂移通过非晶硅层被电极收集, 而非晶硅材料掺杂效率低, 费米能级位置离导带底较远, 内建场较低, 因此光生载流子的收集受到限制, 故非晶硅/晶体硅异质结太阳能电池很难获得高的输出电流。对于外延硅来说, 由于其能隙与晶体硅接近, 在理想外延情况下, 界面处的势垒消失, 载流子在界面处的复合减少, 且内建场较高, 有利于载流子的收集, 然而外延硅能隙窄, 限制了入射光的通过, 同时硅薄膜的完全外延生长很

难在低温下实现, 需要进一步研究。纳米晶硅材料掺杂效率与晶体硅接近, 费米能级位置接近导带底, 内建场较高, 有利于载流子的收集, 同时纳米晶硅的能隙也较宽, 理论上可以获得较高的开路电压, 纳米晶硅结合了上述两种材料的优点, 同时可以在低温下生长器件质量的纳米晶硅薄膜, 因此纳米晶硅/晶体硅异质结电池具有广阔的发展前景。

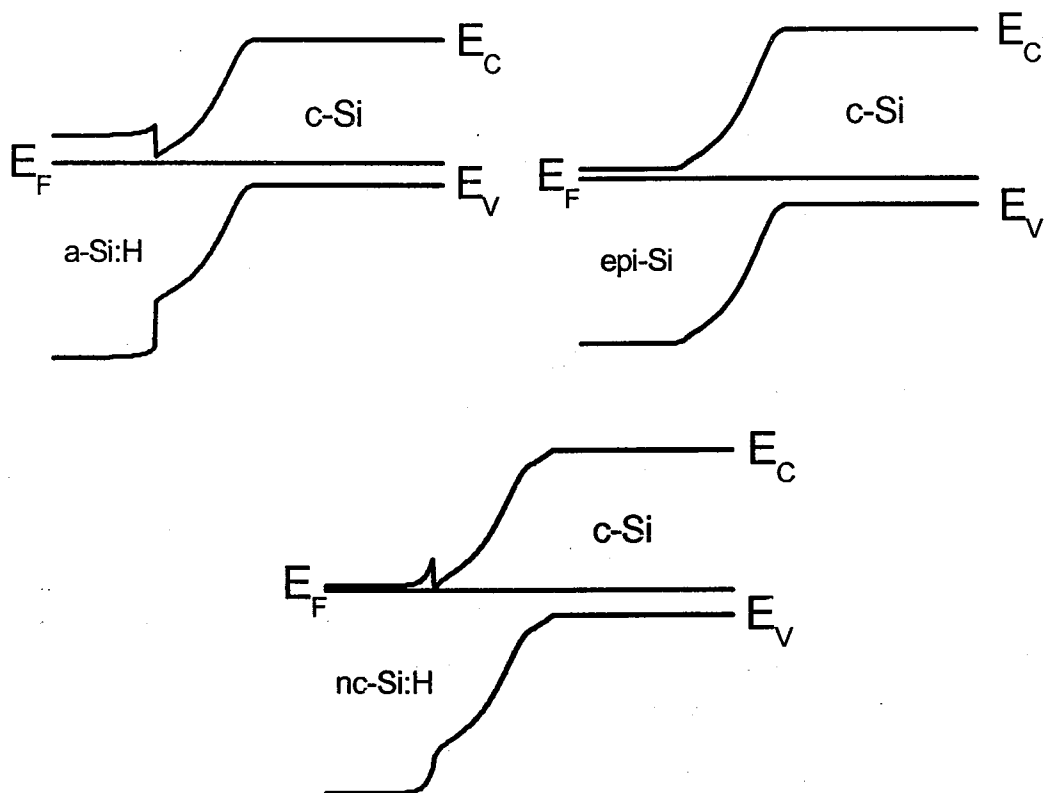


图 2.4: 不同类型异质结太阳能电池能带图

§ 2.1.4 HIT 太阳能电池

从图 2.4 中可以看到, 非晶硅、纳米晶硅与晶体硅的界面处存在着一个势垒, 在势垒区存在载流子复合, 同时由于晶格失配, 异质界面处将存在一定的界面缺陷态, 载流子在界面处的复合和隧穿几率会增大, 这将增加 p-n 结的漏电流, 器件性能下降, 因此为了减小载流子在界面的复合和隧穿效应, 在异质界面处插入一层低缺陷态密度的本征硅薄膜来钝化晶体硅表面的悬挂键, 从而提高太阳能电

池的性能,这就是所谓的带有本征薄层的异质结太阳能电池(Hetero-junction solar cells with intrinsic thin film layer)^[19],其结构如图 2.5 所示,本征层的插入可以有效地钝化异质界面,改善载流子的输运,减小反向饱和电流,从而提高太阳能电池性能。异质界面间插入的本征硅薄膜层主要有非晶硅、微晶硅和外延硅等,由于非晶硅材料缺陷态密度较低,通常作为异质界面间的本征层材料^[20],然而随着异质结太阳能电池研究的不断深入,发现本征的纳米晶硅和外延硅材料的插入可以有效地缩减界面势垒高度^[21],从而达到改善太阳能电池性能的目的,且不同的本征层材料对太阳能电池的性能影响也各不相同。

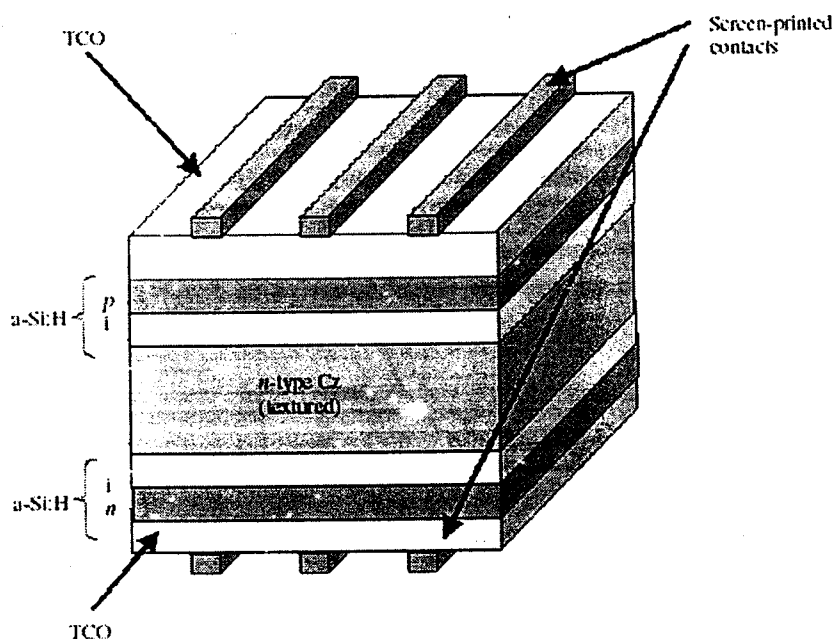


图 2.5: HIT 异质结太阳能电池结构示意图

§ 2.2 太阳能电池性能表征

§ 2.2.1 光谱响应

太阳光是以辐射方式向空间传输能量的,太阳光谱的波长范围约在 0.3~3.0 微米之间,由于地球大气层对太阳光产生的吸收、散射作用,使地球上空的光谱和地面上的光谱分布有所不同。太阳表面温度约 5762K,太阳辐射可以近似看作是在这个温度情况下的黑体辐射,由于地球与太阳间的距离较大,因此仅仅直接

辐射到地球方向的光子对地球上的太阳光谱有贡献,可以认为入射到地球上的太阳光是平行的,在地球大气层以外,太阳辐射强度约为 1.353kW/m^2 ,光谱分布定义为 AM0。由于大气层对太阳光的吸收和散射,到达地球表面的太阳辐射强度会减小,广泛使用的标准规定地球表面的太阳辐射强度为 1kW/m^2 ,即 AM1.5 光谱^[22]。然而由于大气的散射和空气能见度等因素,到达地球表面的太阳辐射强度会有个发散部分,因此 AM1.5 光谱进一步分为 AM1.5d 和 AM1.5g 光谱,当不考虑大气散射及其他影响太阳辐射强度等因素时,定义的光谱为 AM1.5d,考虑到这些因素的光谱则定义为 AM1.5g, 5762K 黑体辐射、AM0 和 AM1.5g 光谱如图 2.6 所示^[23]。

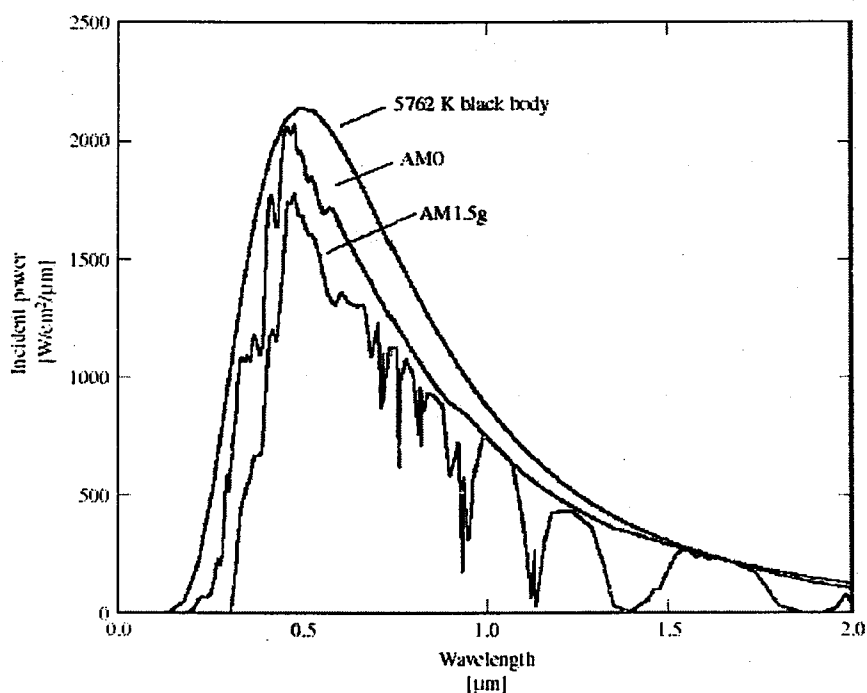


图 2.6: 太阳辐射光谱曲线

在本征半导体中,能量小于禁带宽度的光子不能激发电子-空穴对,只会在半导体中产生吸收和反射,只有能量大于或等于禁带宽度的光子才能激发电子-空穴对,可见,能量不同的光子具有不同的激发电子-空穴对的转换能力,一般用光谱响应表示不同波长的光产生电子-空穴对的能力。定量地说,太阳能电池的光谱响应就是当某一波长的光照射在 p-n 结表面上时,每一光子平均所能收集到

的载流子数，外光谱响应表示为：

$$SR_{ext} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{qAf(\lambda)} \quad (2.6)$$

其中 I_{sc} 为短路情况下太阳能电池的短路电流， $f(\lambda)$ 为太阳光子流密度， A 为太阳能电池面积，在太阳能电池中，光谱响应实际上是指内光谱响应，即在短路情况下，在电池两端收集到的载流子属于射入材料的光子数之比，外光谱响应表示为：

$$SR_{ext} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{qA(1-s)(1-r(\lambda))f(\lambda)(e^{-\alpha(\lambda)W_{opt}} - 1)} \quad (2.7)$$

其中 W_{opt} 为太阳能电池的光学厚度，是波长的函数，实验中测量的是外光谱响应，考虑到栅极阴影、反射以及光学厚度等因素，可以计算出内光谱响应，如果采用了织构^[24]和背反射^[25]等光陷结构，光学厚度 W_{opt} 可以大大增加。短路电流和外光谱响应之间的关系为：

$$I_{sc} = \int_{\lambda} SR_{ext}(\lambda)f(\lambda)d\lambda \quad (2.8)$$

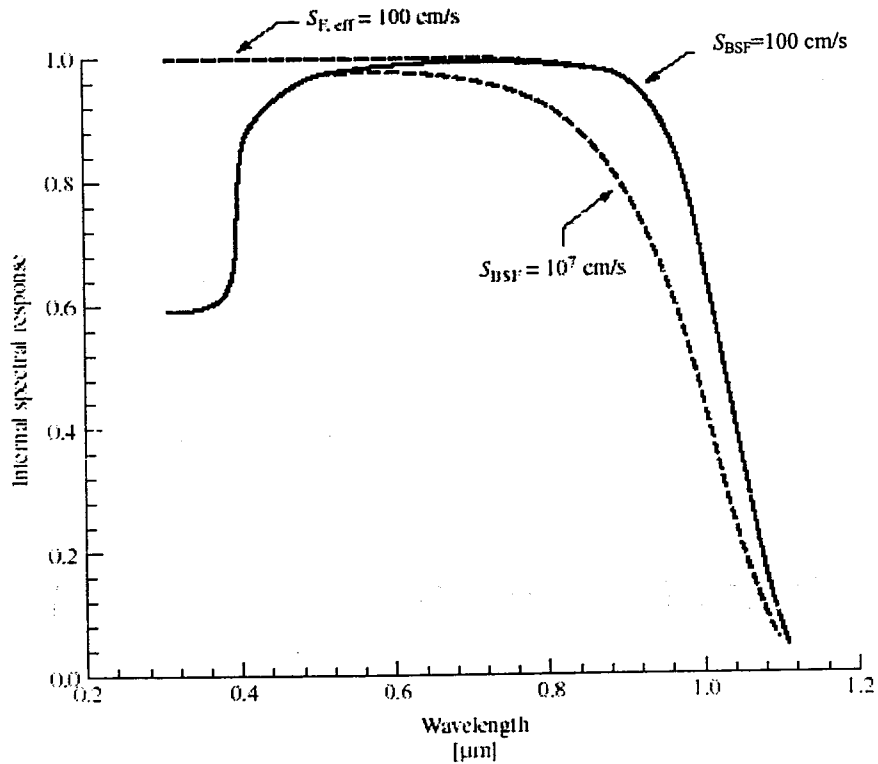


图 2.7: 不同复合速率条件下内光谱响应

内光谱响应结果表明太阳能电池中的载流子复合速率会影响太阳能电池的性能, 图 2.7 显示了前表面钝化 ($S_{F,eff}=100\text{cm/s}$) 以及背表面复合速率为 100cm/s (BSF) 和 10^7cm/s (no BSF) 时太阳能电池的内光谱响应, 可以看出采用前表面钝化以后, 短波响应明显提高。在没有背场时长波响应减小, 这是由于没背场情况下, 太阳能电池深层产生的载流子在背面复合了不能被收集, 从而减小了长波响应。

§ 2.2.2 电流电压特性

太阳能电池作为一种半导体器件, 可以看作是由一个理想电流源并联两个品质因子分别为 1 和 2 的二极管组成^[26], 如图 2.8 所示, 理想电流源电流方向与二极管的电流方向相反。因此总的太阳能电池电流表示为:

$$I = I_{sc} - I_{01}(e^{qV/kT} - 1) - I_{02}(e^{qV/2kT} - 1) \quad (2.9)$$

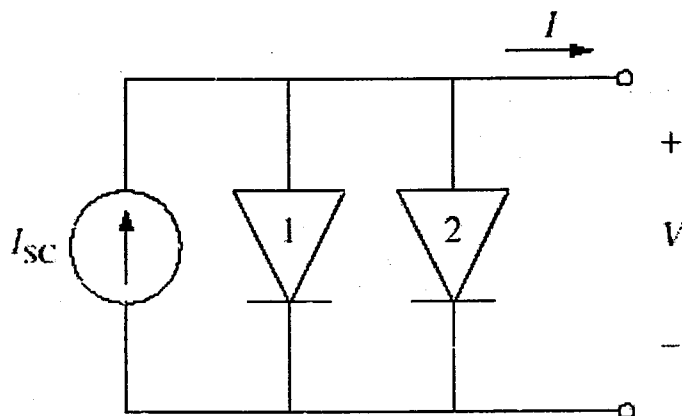


图 2.8: 太阳能电池等效电路模型

太阳能电池可以将光子能量转换成电能, 因此光照条件下伏安特性(I-V 特性)成为太阳能电池器件性能的重要表征。图 2.9 为太阳能电池的典型 I-V 特性曲线, 为了简化, 忽略二极管 2 的暗电流, 相应的太阳能电池基本参数及其意义如下:

开路电压 (V_{oc}): 太阳能电池在光照条件下外电路电流为零时电池两端的电位差, 主要受半导体材料能隙宽度 (E_g) 的限制。

短路电流 (I_{sc}): 在光照条件下, 太阳能电池在外电路短路时所能输出的电

流，短路电流的大小是跟电池面积成正比的，因此通常用短路电流密度(J_{sc})来表征，短路电流密度受到表面复合、材料掺杂、界面缺陷以及电极接触等因素影响。

最佳工作电压 (V_{mp}): 太阳能电池 I-V 曲线中电压和电流乘积最大点所对应的电压。

最佳工作电流 (I_{mp}): 太阳能电池 I-V 曲线中电压和电流乘积最大点所对应的电流。

填充因子 (FF): 最大输出功率与开路电压短路电流乘积的比值，主要受到太阳能电池中串并联电阻的影响。

转换效率 (η): 太阳能能电池最大输出功率与入射光功率之比，反映了太阳能电池的光电转换性能，是太阳能电池的重要性能参数。

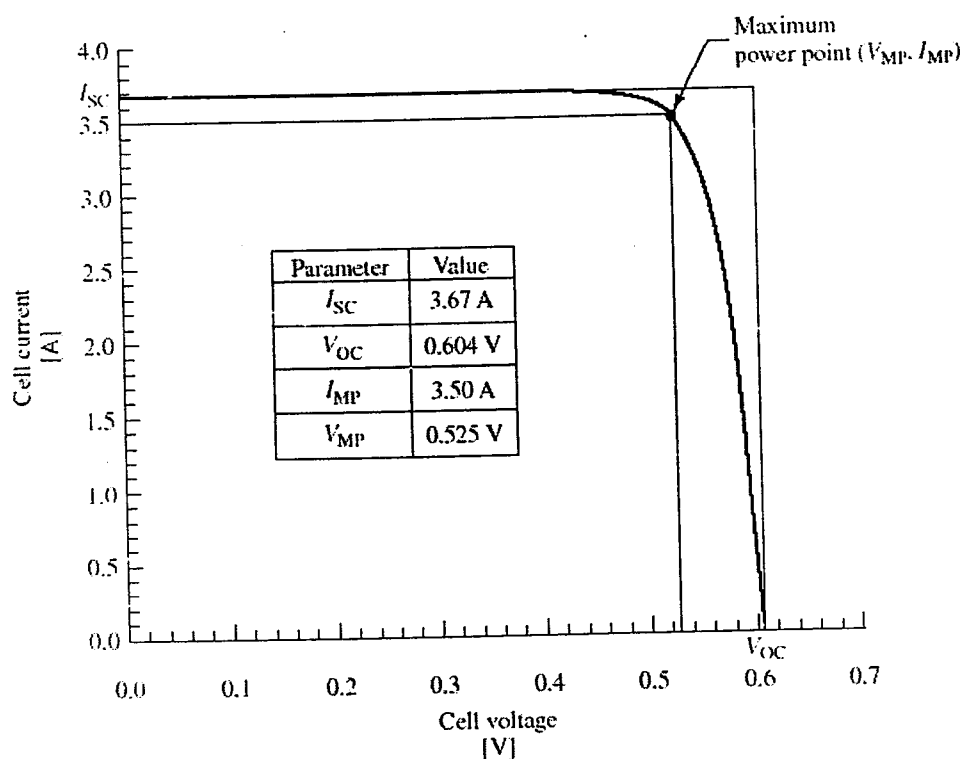


图 2.9: 典型太阳能电池 I-V 特性曲线

在式 2.9 中，如果 V 取值零，则此时的电流即为短路电流 I_{sc} ，太阳能电池的开路电压与短路电流之间存在如下关系($I_{sc} \gg I_{01}$):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc} + I_{01}}{I_{01}} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_{01}} \quad (2.10)$$

最佳工作电压 V_{mp} 可以通过解下列方程获得:

$$\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{V=V_{mp}} = \left. \frac{\partial (IV)}{\partial V} \right|_{V=V_{mp}} = \left[I + V \frac{\partial I}{\partial V} \right] \Big|_{V=V_{mp}} = 0 \quad (2.11)$$

将最佳工作电压 V_{mp} 代入式 2.9 可以得到最佳工作电流 I_{mp} , 因此填充因子为:

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad (2.12)$$

因此可以获得重要的太阳能电池性能参数转换效率:

$$\eta = \frac{P_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc}}{P_{in}} \quad (2.13)$$

其中 P_{in} 为入射光功率, 由照射到太阳能电池上的光谱决定^[27]。

§ 2.2.3 温度的影响

二极管的暗饱和电流是与本征载流子浓度是成正比的^[28], 从 2.10 式可以看出随着暗饱和电流的增加, 开路电压减小。太阳能电池的实际应用中, 温度会升高, 本征载流子浓度 n_i 与温度之间存在如下关系:

$$n_i = 2(m_n^* m_p^*)^{3/4} \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-E_g/2kT} \quad (2.14)$$

能隙 E_g 随着温度的升高会减小, 其与温度之间的关系可以表示为:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (2.15)$$

其中 α 和 β 是与具体半导体材料有关的常量, 可以看出随着温度增加, 本征载流子浓度增加, 载流子的复合几率增大, 太阳能电池性能下降。带隙的减小也会增加本征载流子浓度从而衰退太阳能电池性能。考虑到温度的影响, 开路电压可表示为:

$$V_{oc}(T) = \frac{1}{q} E_g(0) - \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{BT^3}{I_{sc}} \right) \quad (2.16)$$

可见开路电压反比于温度, 当 $T=0$ 时, 由于 $\lim_{T \rightarrow 0} [T \ln T] = 0$, 故开路电压近似等于带隙宽度。

§ 2.3 如何提高太阳能电池的转换效率

转换效率直接决定了太阳能电池的性能,对于每种太阳能电池都有其极限转换效率,要提高转换效率,则需要考虑新的电池结构来尽可能大地改善极限转换效率,通常的方法是采用多结太阳能电池,也就是所谓的第三代电池,通过能隙由大到小的多个太阳能电池堆积来达到尽可能完全吸收太阳光谱的目的^[29],这样的电池理论极限效率可以达到 86.8%。对于给定结构的太阳能电池来说,效率的提高则需要从以下几个方面来考虑:

- (1) 增加光吸收,如:ITO 材料透光率,织构,抗反射层,材料本身的光吸收特性等
- (2) 增加载流子收集,如:栅线电极等
- (3) 减少复合,如:c-Si 表面处理,p-i 和 i-n 层界面的处理,材料本身质量和缺陷态分布等。
- (4) 减少接触电阻,如:采用 n⁺层,BSF 等

§ 2.4 本章小结

本章简单介绍了一些常见的半导体硅材料和异质结太阳能电池的一些基础知识,半导体硅材料可分为单晶硅、多晶硅、微晶硅、非晶硅和纳米晶硅等,不同形态的硅材料有着不同的结构、电子态分布和光电特性。纳米晶硅材料独有的特性和高吸收系数决定了其在太阳能电池中的广泛应用前景。异质结是指由两种不同的材料构成的结,给出了不同类异质结太阳能电池的能带结构,表明纳米晶硅/晶体硅异质结太阳能电池具有高效率太阳能电池的潜能。采用 HIT 结构的太阳能电池可以有效地改善异质结太阳能电池的性能,这是由于本征层的插入有效地钝化了异质界面,改善载流子的输运,减小反向饱和电流。通过阐述 QE 和 J-V 测试方法给出了表征太阳能电池性能的参数定义,分析了各个性能参数之间的关系以及影响太阳能电池性能的参数。最后讨论了提高太阳能电池性能所要考虑的因素。对于给定结构的太阳能电池来说,效率的提高则需要考虑太阳光的吸收、光生载流子的收集、各个界面的复合以及外电路接触电阻等因素。

参考文献:

- [1] 安其霖 曹国琛 李国欣 刘宝元 张忠奎 编,《太阳能电池原理与工艺》,上海科学技术出版社
- [2] 叶良修 编著,《半导体物理学》,高等教育出版社 1984
- [3] 虞丽生 著,《半导体异质结物理》(第二版) 科学出版社
- [4] [美] 施敏 著,王阳元 嵇光大 卢文豪 译, 曾令祉 校,《半导体器件物理与工艺》,科学出版社 1992
- [5] [美] 施敏 著,黄振岗 译,魏策军 校,《半导体器件物理》,电子工业出版社
- [6] 戴道生,韩汝琪 编著,《非晶态物理》,电子工业出版社, 1989
- [7] 何宇亮,陈光华,张仿清 著,《非晶态半导体物理学》,高等教育出版社
- [8] 张立德 牟季美 著,《纳米材料学》,辽宁科学技术出版社, 1994
- [9] F. Diehl, B. Schröder, and H. Oechsner, J. Appl. Phys., 84, 3416, 1998
- [10] J. Wernner, and M. Peisl, Physics Review B, 31, 6881, 1985
- [11] B. Jagannathan, W. A. Anderson, J. Coleman, Solar Energy Materials and Solar Cells, 46, 289-310, 1997
- [12] T. H. Wang, Q. Wang, et al., 19th EPSEC, 1296-1299, Paris, France, 2004
- [13] Mikio Taguchi, Kunihiro Kawamoto, et al., Prog. Photovolt: Res. Appl. 8, 503-513, 2000
- [14] Y. Hamakawa, Springer Proceedings in Physics, 43, 164-170, Springer, Berlin, 1989
- [15] J. Schwarzkopf, B. Selle, et al., Thin Solid Films, 427, 274-278, 2003
- [16] E. Conrad, L. Elstner, et al., 14th EPSEC, 1411, Barcelona, Spain, 1997
- [17] F. Liu, M. Zhu, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 299-302, 385-389, 2002
- [18] Hiroshi Yamamoto, Yoshirou Takaba, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 74, 525-531, 2002
- [19] Eiji Maruyama, Akira Terakawa, et al., 4th WCPEC, Hawaii, America, 2006
- [20] M. Taguchi, H. Sakata, et al., 31st IEEE PVSC, 866-871, Orlando, FL, 2005

- [21] Y. J. Song, M. R. Park, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 64, 225-240, 2000
- [22] Green M, Solar Cells: Operating Principles, Technology, and System Applications, Chap. 1, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1-12, 1982
- [23] Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Chap. 3, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003
- [24] Baraona C, Brandhorst Jr. H, Proc. 11st IEEE PVSC, 44-48, 1975
- [25] Chai A, Proc. 14th IEEE PVSC, 156-160, 1980
- [26] R. Hussein, D. Borchert, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 69, 123-129, 2001
- [27] Antonio Luque, Steven Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Chap. 16, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003
- [28] Singh J, Physics of Semiconductor and Their Heterostructures, McGraw-Hill, New York, NY, 1993
- [29] Marti A., Araujo G. L., Solar Energy Materials & Solar Cells, 43, 2, 203-222, 1996

第三章 实验方法

§ 3.1 热丝化学气相沉积技术

§ 3.1.1 背景

热丝化学气相沉积 (HWCVD) 技术具有低温高速沉积器件质量硅薄膜的优点^[1,2], 同时具有设备结构简单、成本低、气体利用率高及无离子轰击等特点^[3,4], 因此热丝化学气相沉积技术具有广阔的应用前景, 越来越受到人们的重视。1979 年 Wiesmann 等人首次将 HWCVD 技术应用到硅薄膜的制备中^[5], 但是由于获得的硅薄膜质量差而没用得到重视, 直到 1985 年, Matsumura 在反应气体中引入氢气分解产生原子 H, 在原子 H 的作用下改善了薄膜硅材料的质量, 这个技术被称为热催化器化学气相沉积 (Cat-CVD)^[6], 此后 HWCVD 技术开始被人们重视并应用于薄膜硅的制备中, 通过研究人们不断发现热丝化学气相沉积技术在薄膜硅制备中的优点, 并采用 HWCVD 技术获得了器件质量的薄膜硅材料^[7]。1993 年, 首次报道 HWCVD 技术用于太阳能电池的制备中^[8], 此后 Q. Wang, Weber 等分别采用 HWCVD 技术制备出第一个 nip 和 pin 太阳能电池^[9,10], 完全由 HWCVD 技术制备的 nip 和 pin 非晶硅太阳能电池转换效率分别为 8.7% 和 8.9%^[11,12], 完全由 HWCVD 技术制备的微晶硅 nip 太阳能电池转换效率为 6.0%^[13], 微晶硅 pin 太阳能电池转换效率为 3.6%^[14]。

我们实验室在国内最早开展 HWCVD 技术制备硅薄膜的研究工作, 到目前为止已经通过 HWCVD 技术获得了器件质量的薄膜硅材料^[15,16], 并对 HWCVD 技术沉积硅薄膜的生长机制以及大面积均匀性进行了研究^[17,18]。在此基础上, 我们实验室于 2003 年开始采用 HWCVD 技术制备 HIT (nc-Si:H/c-Si) 太阳能电池的研究。

§ 3.1.2 HWCVD 系统

本论文的工作所采用的 HWCVD 系统如图 3.1 所示, 主要由混气腔、进气系

统、催化器、挡板、衬底、衬底加热器以及真空泵系统七部分组成。衬底加热器由四个并联的卤钨灯组成，周围使用不锈钢板封闭，衬底紧贴衬底加热器，且衬底和加热器可以上下移动以改变衬底与催化器的距离，实验中固定衬底和催化器距离为 6cm。催化器由不锈钢框架构成，热丝为钽丝 (Ta)，直径为 0.5mm。真空泵系统由前级机械泵和次级分子泵组成，可达到 $\sim 3.5 \times 10^{-4}$ Pa 的背景真空，气体流量通过质量流量计控制，进入混气腔充分混合后由进气系统进入真空腔体，然后通过催化器反应分解，通过一系列化学过程以后沉积到衬底上。

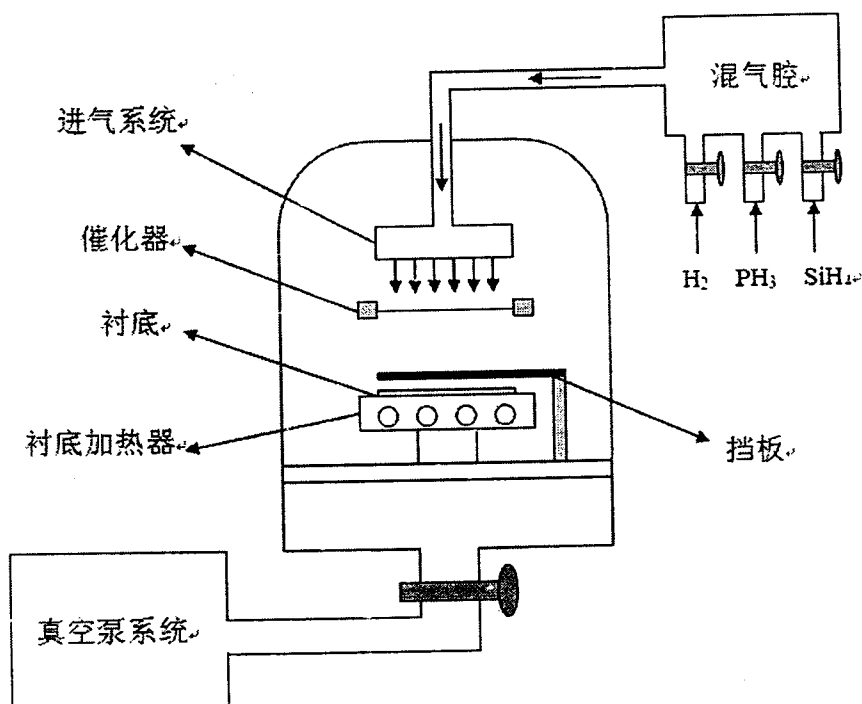


图 3.1: HWCVD 系统示意图

§ 3.1.3 HWCVD 沉积过程

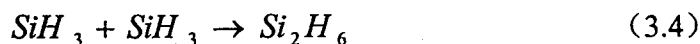
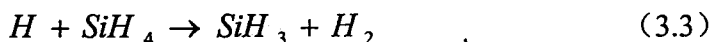
热丝化学气相反应沉积薄膜的过程主要有三个：

(1) 反应气体 (SiH_4 和 H_2) 通过加热催化器分解过程^[19]；反应气体在热丝表面分解主要产物是 Si 和 H 两种原子。





(2) 反应基元的气相反应和扩散过程^[20]；这些反应基元及未分解的反应气体分子向衬底扩散过程中会相互碰撞，又会发生复杂的反应^[21]，如：



这些反应产物又会与其他反应基元发生反应，最后达到衬底表面的基元主要有 SiH_3 、 Si_2H_6 、 SiH_2 和 $H_2Si_2H_2$ 等反应产物。

(3) 表面生长过程^[22]；反应基元到达衬底后与衬底表面发生反应，有些基元吸附到衬底表面，有些基元在衬底表面与其他基元发生化学反应而解吸附。吸附的基元在衬底表面迁移，找到一个稳定的位置，从而生长成薄膜。

热丝化学气相沉积技术的工艺参数主要有：热丝温度 T_f ，衬底温度 T_s ，沉积气压 P_g ，氢稀释度 S_H (H_2/H_2+SiH_4) 等。通过改变这些参量，可以沉积不同性质的 a-Si:H、 μ c-Si:H、poly-Si:H 和 nc-Si:H 等薄膜硅材料，将 PH_3 或 B_2H_6 气体加入反应气体后通过热丝分解来实现对薄膜硅的掺杂。

§ 3.2 薄膜硅材料的测试方法

§ 3.2.1 电导率和激活能

薄膜硅的电导率测试是一种了解薄膜电学性质的基本方法，通常薄膜硅沉积在玻璃衬底上，薄膜硅上蒸发铝共面电极，电极大小 $8 \times 2 \text{ mm}^2$ ，间距 2mm，薄膜硅暗电导率是在真空中室温条件下通过 Keithley 617 静电计测得，光电导率在 100 mW/cm^2 光照下测量。

激活能通过电导率温度特性曲线获得，我们知道电导率和温度之间满足以下关系式^[23,24]：

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(E_C - E_F)/kT] = \sigma_0 \exp[-E_a/kT] \quad (3.6)$$

通过温度控制器给薄膜硅样品加热，测得电导率温度特性曲线，由 $\sigma \sim 1/T$ 曲线斜

率计算出薄膜硅的激活能 E_a 。

§ 3.2.2 迁移率-寿命乘积测试

迁移率和载流子寿命的乘积(即 $\mu\tau$ 乘积)是反映材料质量的一个重要参量。通过 $\mu\tau$ 乘积的测试可以有助于了解材料的电学性质,图 3.2 为 $\mu\tau$ 乘积测试设备的示意图。其基本原理是:首先让单色光(750nm)入射到样品上,测出样品的光电导,然后通过探测器得到该单色光入射到单位面积上的光子数,再计算出样品的 $\mu\tau$ 乘积。

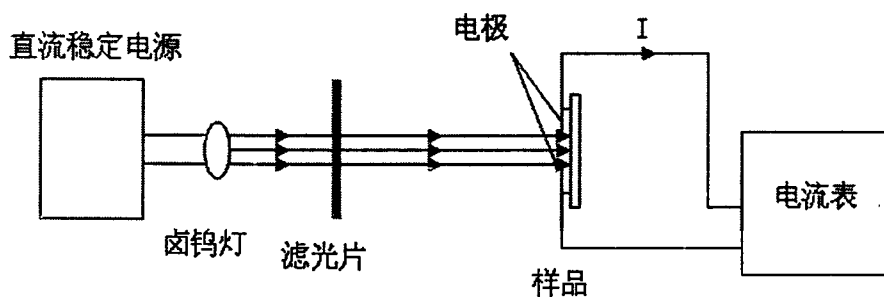


图 3.2: $\mu\tau$ 乘积测试设备示意图

材料的 $\mu\tau$ 乘积与光电导率之间存在如下关系:

$$\sigma_p = Ge\mu\tau \quad (3.7)$$

式中 G 为单色光入射到单位面积上的光子数,设探测器的响应度为 A ,探测器测得的电流为 I ,则 G 可表示为:

$$G = \eta(1-R)\frac{CI}{A}\alpha \quad (3.8)$$

其中 α 为材料吸收系数, η 为量子产额 (~ 1), R 为反射系数, C 为常数,因此可以计算出薄膜硅材料的 $\mu\tau$ 乘积。

§ 3.2.3 TRMC 测试

迁移率是指单位电场下载流子的漂移速度,是材料和器件电学性质的重要表

征, 可以通过时间分辨微波电导 (TRMC) 方法测得材料的迁移率^[25,26]。TRMC 测试方法示意图如图 3.3 所示, 通过脉冲激光在样品中注入非平衡载流子, 当功率为 P_0 的微波入射到样品中以后会产生反射, 反射功率为 P_r , 当脉冲激光入射到样品上以后, 电导率会变化 $\Delta\sigma$, 此时微波的反射功率也将随之变化 ΔP_r , 因此电导率的变化 $\Delta\sigma$ 可以近似表示为:

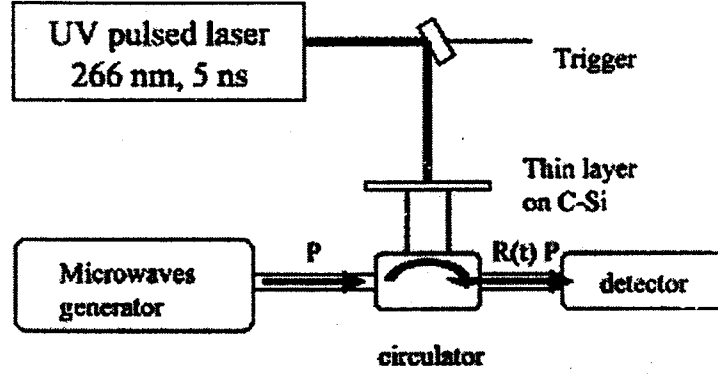


图 3.3: TRMC 测试设备示意图

$$\beta\Delta\sigma = \frac{\Delta P_r}{P_r(\sigma)} = \frac{\Delta R}{R(\sigma)} \quad (3.9)$$

其中 β 为灵敏度, R 为反射率 ($R=P_r/P_0$), ΔR 为反射率的变化, R 和 ΔR 是实验可测的, 故可以确定灵敏度 β , 因此可以从微波反射的变化得到样品的电导率的变化。微波相对反射与微波探测器电压信号的变化 ΔV 之间存在如下关系:

$$\Delta V = \alpha \cdot \Delta R / R \quad (3.10)$$

式中 α 为比例系数, 电导率的变化又可以表示为:

$$\Delta\sigma = \Delta N \mu_{eff} e / d \quad (3.11)$$

其中 ΔN 为非平衡载流子数, d 为激光照射的样品表面积, μ_{eff} 为有效迁移率, 则综合 3.9-3.11 式可以得到:

$$\Delta V_{max} = \alpha \cdot \beta \Delta\sigma = S \mu_{eff} \Delta N_{max} \quad (3.12)$$

式中 S 为总实验灵敏度, 可以通过标准样品定标测得。非平衡载流子由激光脉冲产生, 总数 ΔN 由激光脉冲在样品中的吸收决定, 在单分子过程:

$$\Delta N_{max} = \Delta N_{ph} = AW / h\nu \quad (3.13)$$

实验中首先确定测量位置，然后对已知迁移率的标准样品进行测试，得到的信号与迁移率关系为：

$$\Delta V_{\max 0} = S_0 \mu_{\text{eff}0} \Delta N_{\max 0} = S_0 \mu_{\text{eff}0} \cdot A_0 \cdot W_0 / h\nu \quad (3.14)$$

然后测试待测样品，可以得到：

$$\Delta V_{\max} = S \mu_{\text{eff}} \Delta N_{\max} = S \mu_{\text{eff}} \cdot A \cdot W / h\nu \quad (3.15)$$

由于样品在相同位置测量，灵敏度 $S=S_0$ ，且标准样品的迁移率已知，故待测样品的迁移率为：

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_{\text{eff}0} \cdot \frac{A_0}{A} \cdot \frac{W_0}{W} \cdot \frac{\Delta V_{\max}}{\Delta V_{\max 0}} \quad (3.16)$$

TRMC 所使用的微波频率在 30GHz，是在局域小范围内的高频振荡，因此获得的迁移率可能会存在一定的误差。

§ 3.2.4 PDS 测试

材料的质量受到材料内缺陷态分布的影响，光热偏转谱（PDS）是一种研究材料缺陷态的测试方法^[27,28]，此方法对于低的吸收系数具有高的灵敏度，因此可以比较准确地测量薄膜硅内的缺陷态分布。

图 3.4 给出了 PDS 实验装置图，基本原理是：当薄膜材料受到一调制光（激励光源）照射时，吸收的能量会周期性地转变成热能，热流从受热区向周围流出，引起薄膜材料本身及其周围介质（ CCl_4 ）温度升高，从而引起偏转介质的折射率的变化，用一束紧贴样品表面激光探针通过这个偏转介质后会发生同步偏转，用位置传感器接收这一周期性偏转信号，再用锁相放大器探测信号。信号的强弱反映了薄膜样品的吸收情况，样品的吸收系数 α 与偏转信号 S 之间关系为：

$$S = C[1 - \exp(-\alpha d)] \frac{(1 - R_F)(1 + R_B)}{1 - R_F R_B} \quad (3.17)$$

式中 R_F 和 R_B 分别为薄膜前后表面的反射系数， d 为薄膜厚度，通常忽略 R_B ，在高光子能量区（ $\alpha d \gg 1$ ），信号趋于饱和：

$$S_{\text{饱和}} = C(1 - R_F) \quad (3.18)$$

则有：

$$\frac{S}{S_{\text{饱和}}} = 1 - \exp(-\alpha d) \quad (3.19)$$

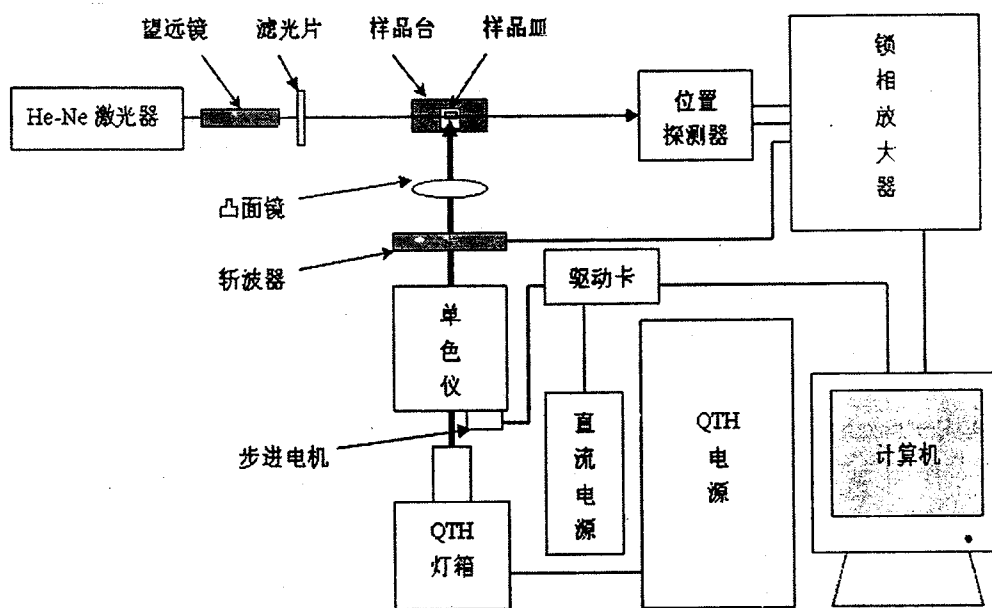


图 3.4: PDS 测试实验装置图

因此，只要已知薄膜厚度 d ，就可以求出吸收系数 α ，图 3.5 为实验测得的本征非晶硅和微晶硅 PDS 光谱，可以看出微晶硅薄膜的吸收系数要比非晶硅大，

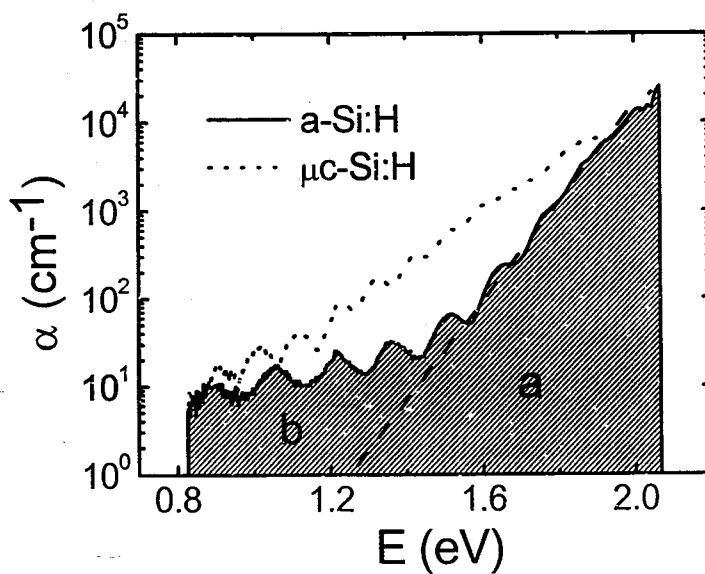


图 3.5: 非晶硅和微晶硅 PDS 光谱

此外非晶硅和微晶硅薄膜在低能端 ($<1.1\text{eV}$) 仍然有吸收, 这主要是由于带隙缺陷态的存在。样品的吸收谱分为本征吸收部分 (图 3.5 中 a 区域) 和缺陷态吸收部分 (图 3.5 中 b 区域), 通过对样品吸收谱的积分可以得到缺陷态吸收区域 b 的面积 A, 则薄膜硅材料中带隙缺陷态密度为: $N_t=7.9\times10^{15}\times A\text{ cm}^{-3}$ 。

§ 3.2.5 Raman 散射谱

由分子振动、固体中的光学声子等元激发与激发光相互作用产生的非弹性散射称为 Raman 散射。Raman 光谱的频移、谱线强度、谱线数目以及退偏度与分子的振动和转动能量、分子的对称性有紧密的关系, 与分子的结构紧密联系, 因而利用 Raman 散射光谱可以确定分子的结构, Raman 散射光谱已经在材料的物性表征中得到广泛的应用^[29]。

对于薄膜硅材料, 可以通过 Raman 散射谱获得薄膜硅的结构性质。利用的是在晶体硅和非晶硅中 Si-Si TO 声子模峰位的不同。在 c-Si 中, Si-Si TO 声子模峰位在 520cm^{-1} 处。对于 a-Si:H 薄膜, 由于非晶硅的无序性出现一个弥散的包, TO 声子模峰位在 480cm^{-1} 位置, 其半高宽大约为 60cm^{-1} 。而 $\mu\text{-c-Si:H}$ 薄膜是由非晶、晶体和小晶粒组成的混合相材料, 因此 Raman 散射谱通常是非晶、晶体和小晶粒散射峰强度的叠加。在 $\mu\text{-c-Si:H}$ 薄膜中由于有限的晶粒尺寸和内部的应力, 该峰位向波数较低方向移动, 且谱形变宽^[30]。通过 Raman 光谱可以估算薄膜硅材料的晶态比, 通常采用三峰高斯拟合的方法来对 Raman 散射谱解谱, 薄膜硅材料的晶态比 (X_c) 的表示式为^[31]:

$$X_c = (I_c + I_m) / (\chi I_a + I_c + I_m) \quad (3.20)$$

其中 I_a 、 I_c 和 I_m 分别代表非晶、晶体和小晶粒的散射峰积分强度。式中还考虑了晶体硅和非晶硅 Raman 散射截面比值 $\chi=0.88$ ^[32]。

§ 3.2.6 红外吸收谱

在晶态和非晶态半导体中都存在着各种形式的原子振动模, 它们是由原子质

量、原子间的键合强度以及振动状态所决定的。研究原子振动谱, 可以分析非晶态、微晶态半导体中的原子键合状态、局部原子排列等。在实验上晶格振动谱是通过光子与固体中原子振动的相互作用表现出来的, 当一束光入射到固体上, 振动原子的共振吸收峰主要出现在红外频谱范围, 因此称为红外吸收。

红外吸收谱用来测量材料中 H 的含量和成键方式, 并且还可以知道 O 和 C 的含量。薄膜硅材料中红外吸收谱的峰位如表 3.1 所示, 可以从吸收峰的强度计算出相关元素的含量^[33]。

表 3.1 薄膜硅材料中红外吸收谱的峰位

Wavenumber (cm ⁻¹)	Mode
630-640	Si-H, SiH ₂ 摇摆模, 弯曲模
845-890	SiH ₂ 剪切模, Si-O 伸缩模
980-1200	Si-O-Si 伸缩模/弯曲模, Si-O 振动模
2000	Si-H 伸缩模
2100	SiH ₂ or Si-H 伸缩模
2250	O ₃ Si-H 伸缩模

微结构因子 $R=I_{2100}/(I_{2000}+I_{2100})$ 可以用来定性地描述薄膜的质量, 这里 I_{2000} 和 I_{2100} 分别对应 2000cm⁻¹ 和 2100cm⁻¹ 处的积分强度。因为 2000cm⁻¹ 通常认为对应薄膜中致密位置处的 Si-H 键, 而 2100cm⁻¹ 对应薄膜中微空洞处的 Si-H₂ 键^[34]。

§ 3.3 太阳能电池的测试方法

§ 3.3.1 高频电容-电压测试方法

PN 结电容的大小与耗尽区宽度(W)之间存在这样的关系:

$$C = \frac{dQ}{dV} = \frac{dQ/dW}{dV/dW} = \frac{A\epsilon_0\epsilon_s}{W} \quad (3.21)$$

在高频下, nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池的电容-电压响应可以应用突变结理论^[35], nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能电池可看作是由一个 nc-Si:H 层作为电介质的介质电容和晶体硅耗尽层电容的串联, 由于 nc-Si:H 很薄 (~15nm), 因此在高频下这个介质电容可以近似为:

$$C = \frac{A\epsilon_0\epsilon_s}{L} \quad (3.22)$$

L 为 nc-Si:H 厚度, A 为电容电极面积, nc-Si:H/c-Si 异质结总电容为:

$$\frac{1}{C} = \frac{W_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_{s1}} + \frac{L}{\varepsilon_0 \varepsilon_{s2}} \quad (3.23)$$

其中 ε_{s1} 和 ε_{s2} 分别为晶体硅和纳米晶硅介电常数, ε_0 为真空介电常数, 运用突变异质结理论, 且 $\varepsilon_{s1} \cong \varepsilon_{s2} = \varepsilon_s$, 因此 nc-Si:H/c-Si 异质结太阳能晶体硅内耗尽区宽度 W_1 和偏压 V 之间的关系可以表示为:

$$W_1^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{C} - L \right)^2 = \frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_s N_I}{q N_A (N_I + N_A)} (V_D - V) \quad (3.24)$$

N_I 为 nc-Si:H 材料中有效缺陷态密度, N_A 为晶体硅的掺杂浓度, q 为电子电量, V_D 为总的扩散势, 可以表示为:

$$V_D = V_{D1} + V_{D2} \quad (3.25)$$

V_{D1} 和 V_{D2} 分别为晶体硅和纳米晶硅内的扩散势, 表示式如下:

$$V_{D1} = \frac{q N_A W_1^2}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_s} \quad (3.26)$$

$$V_{D2} = \frac{q N_I W_2^2}{2 \varepsilon_0 \varepsilon_s} \quad (3.27)$$

因此通过 C-V 测试, 可以得到纳米晶硅中有效缺陷态密度 N_I 以及内建势场 V_D , 通过 V_D 可以得到纳米晶硅/晶体硅异质结能带的导带能量差:

$$\Delta E_C = \delta_1 + \delta_2 - E_{g1} + q V_D \quad (3.28)$$

其中 δ_1 和 δ_2 分别为费米能级离晶体硅和纳米晶硅中最近的带边之间的能量差, E_{g1} 为晶体硅的能隙宽度^[36]。

因此可以通过高频 C-V 测试来分析异质结太阳能电池的界面缺陷态密度分布, 同时计算出界面缺陷态密度以及势垒高度和内建场大小。

§ 3.3.2 暗 I-V 特性测量

太阳能电池的暗 I-V 特性反映了太阳能电池中载流子不同的复合机制^[37], 可以通过分析暗 I-V 特性曲线得到太阳能电池的反向饱和电流、二极管品质因子以及串并联电阻等重要参数。

根据图 3.6 所示的双二极管模型^[38], 暗电流可以表示为:

$$I(V) = I_{D1} + I_{D2} + I_{Rp} + I_L \quad (3.29)$$

$$I(V) = I_{01} \left[\exp \frac{q(V - IR_s)}{n_1 kT} - 1 \right] + I_{02} \left[\exp \frac{q(V - IR_s)}{n_2 kT} - 1 \right] + \frac{V - IR_s}{R_{sh}} + I_L \quad (3.30)$$

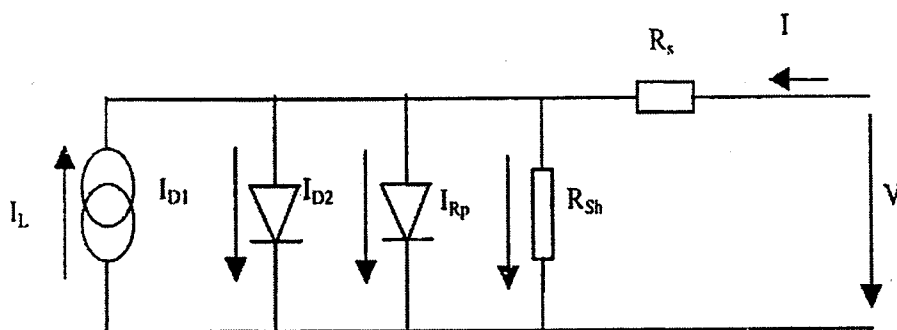


图 3.6: 双二极管模型等效电路

式中 I_{01} 和 I_{02} 分别为二极管 1 和 2 的暗饱和电流, n_1 和 n_2 为品质因子, R_s 和 R_{sh} 分别为串联和并联电阻。3.30 式的前两项描述了两个二极管对电流的影响, 分别代表不同的载流子输运机制, 当 $n_i=1$ 时, 二极管 1 表示室温下太阳能电池内的载流子扩散过程, 二极管 2 是考虑了不同复合机制结果, 理论上 n_2 应该等于 2, 实际上, n_2 有很大偏差。图 3.7 给出了典型的室温下太阳能电池暗 I-V 曲线, 暗 I-V 曲线分成四个区: (1) $V < 0.15V$, 暗电流主要由并联电阻决定; (2) $0.15 < V < 0.45V$, 暗电流主要由式 3.30 第二项决定; (3) $0.45 < V < 0.6V$, 暗电流由式 3.30 第一项决定; (4) $V > 0.6V$, 串联电阻决定暗电流的大小。因此串联并联电阻可以直接从暗 I-V 曲线计算出来。

根据式 3.30, 如果 $I \gg I_0$, 则可以近似为:

$$I_{Di} = I_{0i} \left[\exp \frac{q(V - IR_s)}{n_i kT} \right] \quad (3.31)$$

取对数且令 $V' = V - IR_s$, $k_i = q/n_i kT$ 可以得到:

$$\ln I_{Di} = \ln I_{0i} + k_i \cdot V' \quad (3.32)$$

因此画出 $\ln I_{Di} \sim V'$ 曲线应该是直线, 曲线的斜率即为二极管品质因子, 截距就是暗饱和电流。

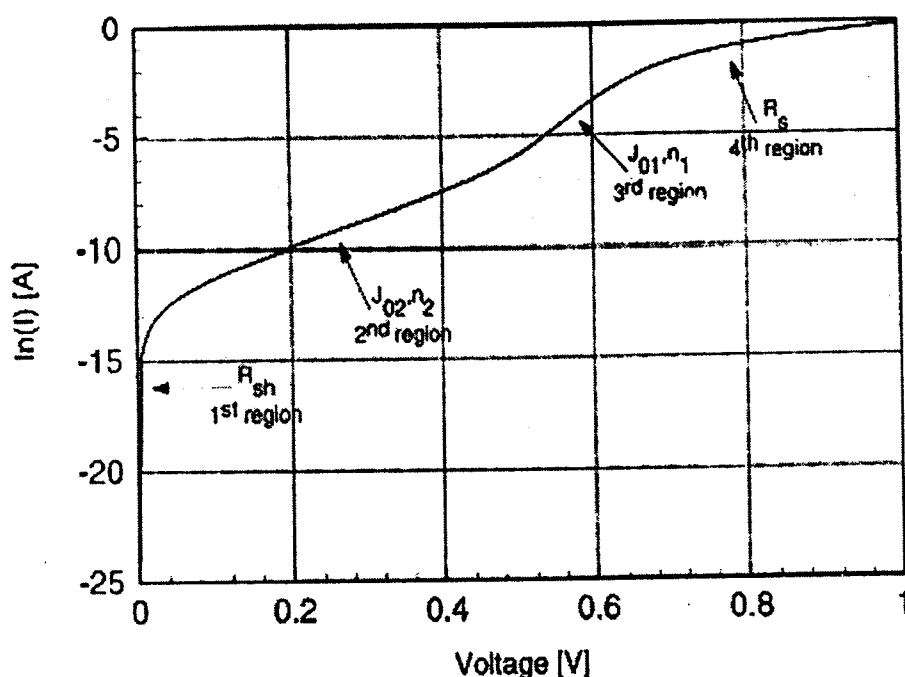


图 3.7: 典型暗 I-V 特性曲线

§ 3.4 本章小结

本章主要介绍了本论文工作所采用的热丝化学气相沉积系统并对其背景进行了简单介绍, 阐述了用于研究薄膜硅材料电学和结构性质的相关测试方法, 介绍了如何通过这些测试方法获得薄膜硅材料的重要表征参数。同时还介绍了用于异质结太阳能电池界面缺陷态研究的高频电容电压测试方法及用于太阳能电池输运机制研究的暗 I-V 特性测试方法。

参考文献:

- [1] H. Matsumura, H. Tachibana, Appl. Phys. Lett., 47, 833, 1985
- [2] A.H. Mahan, J. Carapella, et al., J. Appl. Phys., 69, 6728, 1991
- [3] M. Zhu, Y. Cao, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 62, 109-115, 2000
- [4] M. Heintze, R. Zedlitz, et al., J. Appl. Phys., 79, 2699-2706, 1996
- [5] H. Wiesmann, A. K. Ghosh, et al., J. Appl. Phys., 50, 2752, 1979

- [6] H. Matsumura, H. Ihara, et al., 18th IEEE PVSC, 1277, Las Vegas, CA, USA, 1985
- [7] H. Matsumura, Jpn. J. Appl. Phys., 25, L949, 1986
- [8] P. Papadopoulos, A. Scholz, et al., J. Non-Cryst. Solids, 87, 164-166, 1993
- [9] Q. Wang, E. Iwaniczko, et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 609, A4.3.1, 2000
- [10] U. Weber, M. Koob, et al., Proc. 16th WCPVSEC, Glasgow, 2000
- [11] Q. Wang, E. Iwaniczko, et al., MRS Spring Meeting Proc., A4.3.1, 2000
- [12] B. Schroeder, U. Weber, et al., Proc. 17th European PVEC, 2850, Munich, 2001
- [13] Q. Wang, E. Iwaniczko, et al., MRS Symp. Proc., Vol. 664, A4.3.1, 2001
- [14] C. Mukherjee, U. Weber, et al., Thin Solid Films, 395, 310, 2001
- [15] F. Liu, M. Zhu, et al., Thin Solid Films, 430, 182-185, 2003
- [16] 汪六九, 朱美芳等, 物理学报, 52, 11, 2934-2938, 2003
- [17] 谷锦华, 周玉琴等, 物理学报, 04, 1890, 2005
- [18] Jinhua Gu, Meifang Zhu, et al., Journal of Applied Physics, 98, 093505, 2005
- [19] Yoshitaka Nozaki, Makiko Kitazoe, et al., Thin Solid Films, 395, 47, 2001
- [20] M. Kupich, B. Schroeder, 2nd Cat-CVD Process, 23-28, USA, 2002
- [21] M. Kupich, B. Schroeder, 2nd International Conference on Cat-CVD Process, 23-28, USA, 2002
- [22] Jinhua Gu, Yuqin Zhou, et al., 3rd HWCVD Process, 179, Netherlands, 2004
- [23] 陈光华, 邓金祥, 新型电子薄膜材料, 化学工业出版社, 41-48, 2002
- [24] 罗晋生, 戎蔼伦, 非晶半导体, 西安交通大学出版社, 68-71, 1986
- [25] R. Brenot, R. Vanderhaghen, et al., Thin Solid Films, 296, 94-97, 1997
- [26] R. Vanderhaghen, S. Kasouit, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 299-302, 365-369, 2002
- [27] 朱美芳, Chin. J. Infrared Res., 6, 4, 265-269, 1987
- [28] Frank Siebke, Shigeo Yata, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 227-230, 977-981, 1998
- [29] 郑顺旋 编著, 激光喇曼光谱学, 上海科学技术出版社, 1985
- [30] Toshiki Kanedo, Ken-ichi Onisawa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 32, 4907, 1993
- [31] R. Tsu, J. Gonzalez-Hernandez, et al., Appl. Phys. Lett., 40, 534, 1982

- [32] 黄胜涛等, 固体 X 射线学, 北京, 高等教育出版社, 第九章
- [33] 何宇亮, 陈光华, 张仿清, 非晶态半导体物理学, 高等教育出版社, 1991
- [34] J. K. Rath, R. E. I. Schropp, et al., Journal of Non-Crystalline Solids, 266-269, 190, 2000
- [35] H. Matsuura, T. Okuno, et al., J. Appl. Phys., 55, 1012, 1984
- [36] B. Jagannathan, W. A. Anderson, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 46, 289-310, 1997
- [37] Y. J. Song, M. R. Park, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 64, 225-240, 2000
- [38] R. Hussein, D. Borchert, et al., Solar Energy Materials & Solar Cells, 69, 123-129, 2001

第四章：热丝化学气相沉积薄膜硅材料

在薄膜硅材料的制备过程中存在许多问题，如大面积均匀性、材料致密性以及材料的质量等问题，我们采用的热丝化学气相沉积技术（HWCVD）是一项年轻的薄膜制备技术，采用 HWCVD 技术制备薄膜硅材料过程中也存在大面积均匀性及材料致密性和质量等问题，对这些问题已经有很多研究，并且获得了一定的进展^[1-3]。考虑到太阳能电池器件的应用，我们关心的主要是薄膜材料沉积过程中大面积均匀性及材料致密性问题，材料的致密性与氧存在一定关系，因此这里主要从研究材料中的氧问题来讨论材料致密性。

§ 4.1 HWCVD 大面积均匀性问题

由于 HWCVD 技术的设备简单、气体利用率高及高速沉积等优点^[4,5]，因此在大面积电子学应用上具有很大潜力，为了能将这个技术实际应用到工业生产中，大面积的薄膜厚度均匀性是关键问题之一。通常用 HWCVD 技术制备薄膜的厚度均匀性主要受进气系统、热催化器结构、反应基元的扩散和衬底温度分布等因素影响。反应气体通过热催化器分解，从而生成不同种类的反应基元，反应基元扩散到衬底生长薄膜。这些反应基元的产生、扩散和输运过程中的气相反应直接受到热催化器结构和热场分布的影响，此外由于热催化器的辐射，也会引起衬底温度的变化，因此对于具有均匀进气的系统，催化器的几何结构成为提高薄膜厚度均匀性的关键。为了找到一个优化的热催化器结构，K. Ishibashi 通过考虑气体反应基元的扩散分布来计算沉积速率分布^[6]，但是这样的模拟计算需要精确的参数，如系统结构、基元粘滞概率和粒子扩散系数等。J.V. Sali 等人通过分析热丝上所有点的气体通量分布对衬底上某特定点的影响，认为衬底上某点的薄膜厚度与该点的总气体通量成正比，从而计算出衬底上各点的厚度均匀性^[7]，尽管他们都获得了与实验一致的结果，但是他们的计算比较复杂，且计算需要更精确的系统结构及沉积参数。

我们认为在均匀的进气系统和气体流量充分的条件下，热催化器的辐射能量分布是直接影响气体反应、反应基元产生和扩散及衬底温度的主要因素，因此运

用 Stefan-Boltzman 定律和 Lambert 定律^[8], 计算了热丝化学气相沉积硅薄膜中不同热丝几何结构下热丝辐射到衬底上的能量分布, 通过模拟计算催化器辐射到衬底上的能量分布来研究薄膜厚度均匀性, 而不是计算厚度或者沉积速率, 大大简化了计算过程且计算结果与实验结果一致。

在这个简化了的计算模型中, 许多用与计算沉积速率的参数如: 反应速度、气相反应、粘附力和表面迁移率等可不考虑。计算中重要的是催化器结构, 要获得大面积均匀的薄膜, 需采用多根热丝结构的催化器, 为了简化计算过程, 假设有均匀的进气系统且气体的流量充分, 采用平行的多根热丝结构, 基于 Stefan-Boltzman 定律和 Lambert 定律对不同数目的热丝和不同热丝结构进行了数值模拟计算。

§ 4.1.1 计算模型

计算中所采用的热催化器结构如图 4.1 所示, 由一组相互平行数目为 n 的热丝组成, 热丝沿着 y 方向且与气流方向 (z) 垂直, 热丝间距为 d_{f-f} 。

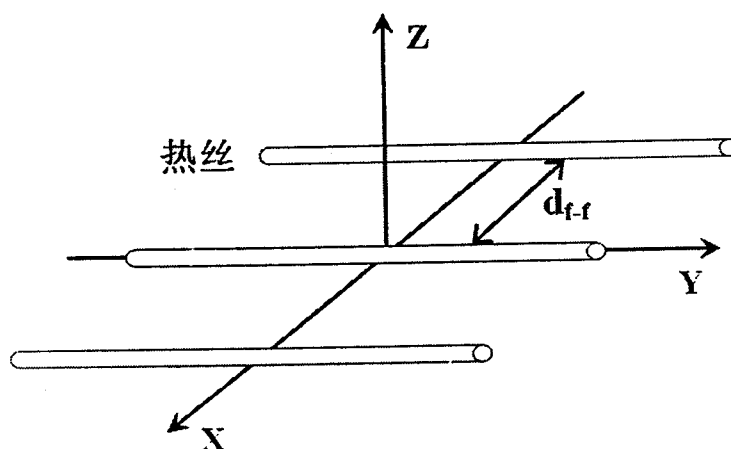


图 4.1: 催化器结构示意图

选取任意一小段热丝 dy , 其辐射到衬底上能量的计算模型如图 4.2 所示, 热丝到衬底距离为 d_{f-s} , dy 上圆柱表面被分成若干辐射小面元 dS 。

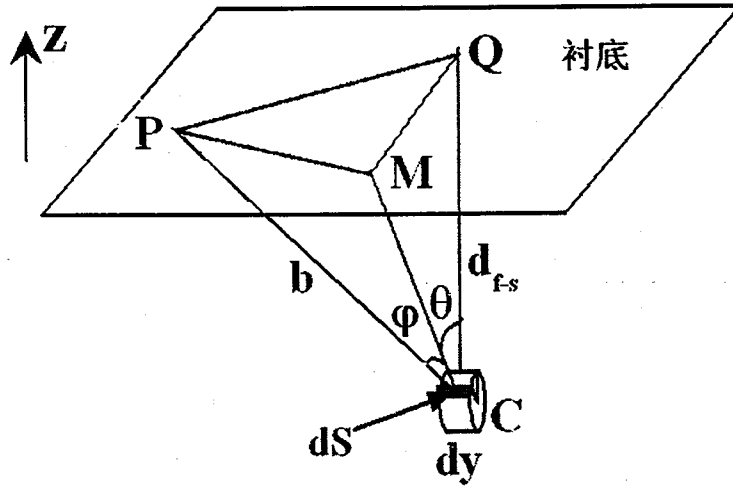


图 4.2: 热辐射计算示意图

根据 Lambert 定律, 单位时间内从辐射源单位面积上发射到半球空间的能量 E 为:

$$E = I_0 \pi \quad (4.1)$$

其中 I_0 为单位时间内辐射源单位面积发射到法向单位立体角内的辐射能, 又根据 Stefan-Boltzmann 定律, 上述能量 E 是与辐射体温度 T_f^4 成正比的, 即:

$$E = \varepsilon_f B T_f^4 \quad (4.2)$$

式中 ε_f 为辐射体黑度, B 为 Stefan-Boltzmann 常数。根据图 4.2 所示, 衬底上 $P(x_0, y_0, d_{f-s})$ 点接收到第 i 根热丝辐射的辐射能为:

$$E_p^i = \varepsilon_s \varepsilon_f B T_f^4 r / \pi \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_{-L/2}^{L/2} \cos \varphi_i / b_i^2 d\theta dy \quad (4.3)$$

其中 ε_s 为衬底的黑度, L 为热丝长度, 当热丝半径 $r \ll b$ 时, 可近似地认为 b 是 P 点到辐射源中心 $C(x_i, y, 0)$ 的距离, θ 是辐射面元 dS 的法线与 z 方向的夹角, φ 为 dS 法线方向与 b 的夹角, 故 n 根热丝辐射到 P 点的总的辐射能为:

$$E_p = \sum_{i=1}^N E_p^i \quad (4.4)$$

通过改变 x_0 和 y_0 可得到衬底平面上二维的辐射能分布。

§ 4.1.2 计算结果和讨论

热丝是平行地沿 y 方向排列的, 显然衬底接收到的能量沿 x 和 y 方向分布是不对称的, 因此对 x 和 y 方向能量分布分别进行考虑。

首先计算了两根热丝在不同热丝间距 d_{f-f} 下, 衬底平面上沿 x 方向的能量 E_x 的分布, 如图 4.3 所示, 计算中辐射体为钨丝, 衬底为玻璃, 主要参数有: 热丝长度 $L=12\text{cm}$, 半径 $r=0.5\text{mm}$, 热丝黑度 $\varepsilon_f=0.39$, 玻璃的黑度 $\varepsilon_s=0.93$, 热丝温度 $T_f=2073\text{K}$, Stefan-Boltzmann 常数 $B=5.67\times 10^{-14}\text{W/cm}^2\cdot\text{T}^4$ 。为了便于比较, 计算结果对最大值进行归一化, 定义从能量极大值下降到极大值的 90% 所对应的长度为均匀宽度 U , 如图 4.3 中所示, 从图看到 U 值是随 d_{f-f} 增大而增加的, 热丝间距 d_{f-f} 从 3cm 到 5cm , U 值从 3.5cm 增加到 6.3cm , 但是这个关系只在小的 d_{f-f} 范围内正确, 当 d_{f-f} 从 5cm 增大到 6cm , 如图 4.4 所示, 由于热量的无法补偿, 在两个热丝中间部分热量辐射减少, x 方向能量分布均匀的区域反而会减小, U 从 6.3cm 减小到 2.9cm 。通过计算我们知道由两根热丝组成的催化器最大可获得能量均匀性区域宽度 U 大约为 6.5cm , 这样的均匀性宽度对大面积生产来说是不足的, 要进一步增加均匀性区域, 需要考虑更多热丝数目。

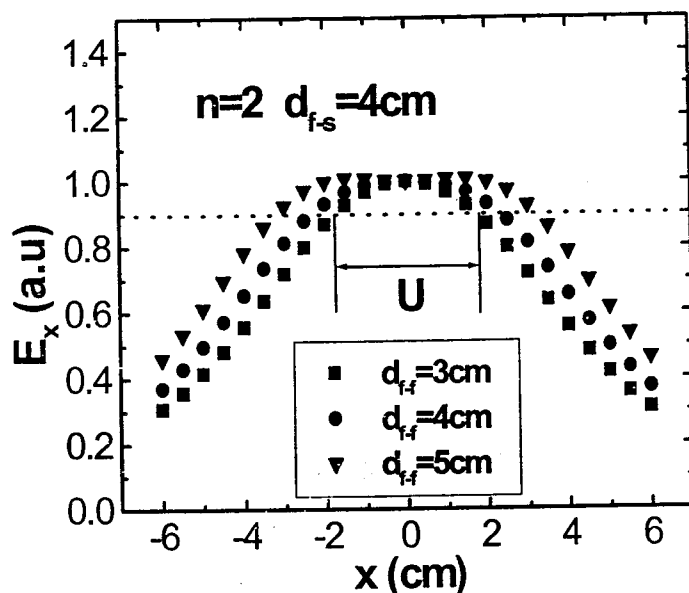


图 4.3: 两根热丝辐照衬底上沿 x 方向热量分布

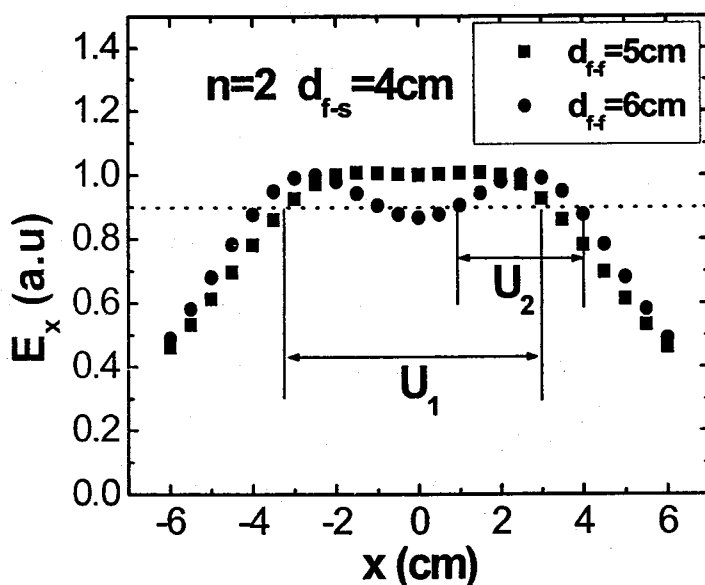
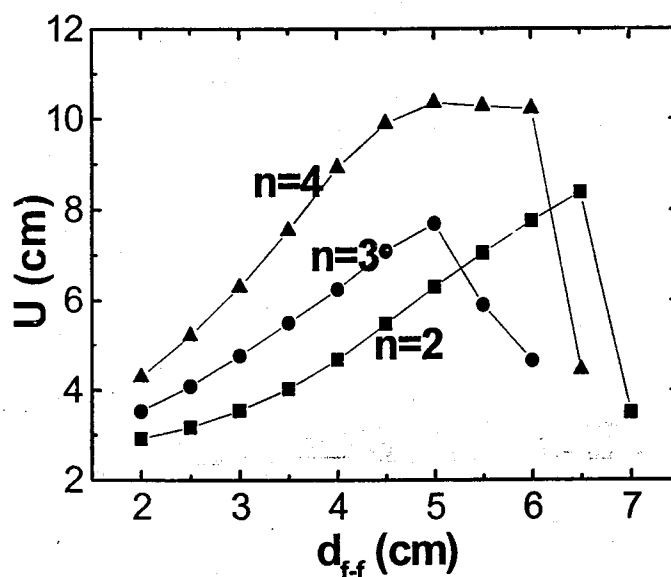
图 4.4: x 方向热量分布均匀性区域变化

图 4.5 给出了在热丝衬底距离 $d_{f-s}=4\text{cm}$ 时, 不同热丝数 n 下 U 和 d_{f-f} 的关系, 可看出 U 先是随 d_{f-f} 的增加而增加的, 当 d_{f-f} 增加到一定程度, 对于 $n=4$ 的热丝结构 U 出现饱和然后再下降 $d_{f-f}=6\text{cm}$ 时 U 达到最大值, 对于 $n=2, 3$ 的热丝结构分别在 $d_{f-f}=5\text{cm}$ 和 6.5cm 处 U 达到最大值后立刻下降。由于热丝能量分布是

图 4.5: 均匀性宽度 U 与热丝间距 d_{f-f} 的关系图

不同热丝辐射能的叠加,当热丝间距增大到一定程度,边缘热丝辐射到衬底上的能量无法得到其他热丝辐射能的有效补偿,能量分布均匀性反而下降。

上面的结果显示采用均匀热丝结构的催化器也会有个最大均匀性区域宽度 U , 尽管继续增加热丝数目仍然可以提高均匀性区域宽度,但是无疑会提高成本,不是最好的提高均匀性办法,为了进一步提高均匀性,我们使用非均匀分布的热丝结构,即增加边缘热丝的密度来使边缘热丝辐射到衬底上的能量得到补偿,从而提高均匀性。对于 $n=4$ 、 $d_{f-s}=4\text{cm}$ 热丝结构的 x 方向热量分布如图 4.6 所示, d_{f-f}^1 、 d_{f-f}^2 分别为中心及两侧热丝间距,在热丝均匀分布 $d_{f-f}^1=d_{f-f}^2=3\text{cm}$ 情况下 $U=6.5\text{cm}$, 而对不均匀分布即 $d_{f-f}^1=3.5\text{cm}$ 、 $d_{f-f}^2=3\text{cm}$ 时 $U=7.8\text{cm}$ 。可见不均匀分布热丝结构可提高能量分布均匀性。

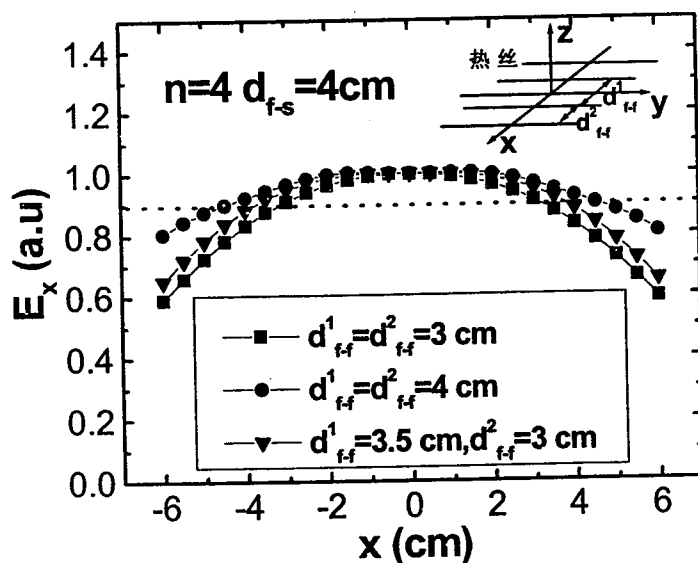


图 4.6: 四根热丝辐照衬底上 x 方向热量分布

不仅热丝间距,热丝数目会影响衬底能量分布,热丝与衬底的距离 d_{f-s} 也会影响衬底热量分布,图 4.7 给出了热丝衬底距离 d_{f-s} 和 U 之间的关系,对于不同热丝数 n , d_{f-s} 随 U 变化的趋势是一致的, U 先随 d_{f-s} 增加迅速增加,当 d_{f-s} 增加到 4cm 以后, U 几乎不随 d_{f-s} 增加而变化。由于热丝是圆柱体,因此热丝辐射等同于圆柱面辐射,当热丝与衬底很接近时,由于辐射截面小,因此 U 小,随着

d_{f-s} 的增加, 辐射截面增加, 因此 U 增大。对于圆柱面辐射, 在辐射热量分布均匀性 90% 范围内的辐射截面有个极值, 当辐射截面达到这个极值以后将不再增加, 因此最后 U 趋向饱和。

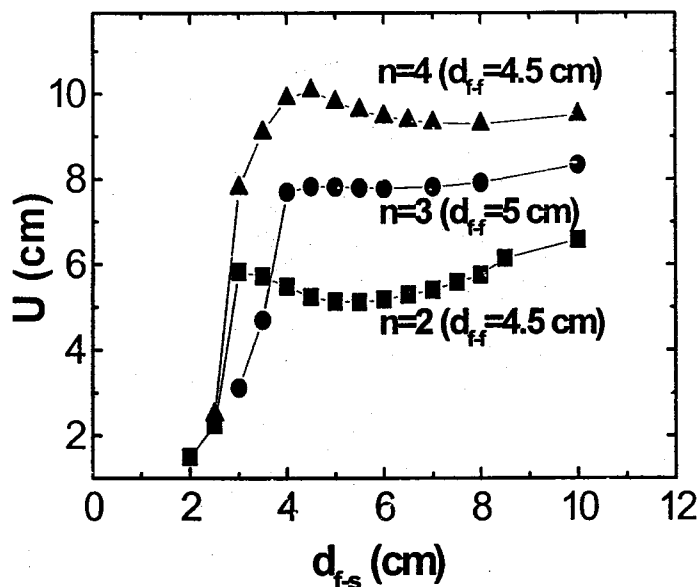


图 4.7: 均匀性宽度 U 与热丝间距 d_{f-s} 的关系图

上面计算的是一维情况下 x 方向的能量分布, 我们也计算了四根热丝在 $d_{f-s}=4\text{cm}$ 、 $d_{f-f}=4\text{cm}$ 和 $L=12\text{cm}$ 条件下衬底平面上二维能量分布, 如图 4.8 所示, 在能量最大值 $E_{\max}(x,y)$ 的 90% 处作截面, 该截面面积即为能量分布均匀性区域面积, 该面积为 $9.6 \times 6.3\text{cm}^2$ 。定义 R 为均匀性宽度 U 与催化器最外端间距之间的比值, 由图 4.8 中可以看出, 在 x 方向已经得到相当好的均匀性, 已经达到 9.6cm , $R=80\%$, 但是 y 方向均匀长度仅为 6.3cm , R 仅为 52% , 这主要是由于热丝端温度降低所造成的。

为了改善 y 方向均匀性, 首先考虑的是增加热丝长度, 为此我们计算了不同热丝数 n 及不同热丝长度 L 下 y 方向能量分布, 结果表明一定的热丝长度, y 方向能量均匀性随热丝数的变化是很微小的, 增加热丝长度 L 可提高 y 方向均匀性宽度 U , 如图 4.9 所示, 如 L 增加到 15cm , y 方向均匀性为 8.1cm , 通过热丝长度的增加, 衬底上能量分布均匀性区域面积也大大增加了。值得注意的是, 尽

管增加热丝长度可以提高 y 方向均匀性, 但是 R 的值基本是一常数, 并且在高 T_f 下可能引起热丝下垂, 从而影响衬底能量分布均匀性, 为了改善 y 方向的均匀性提高 R , 在上面基础上, 谷锦华建立了非线性热丝结构模型, 并有效地提高了 y 方向均匀性, 将 R 从 52% 提高到 81%。

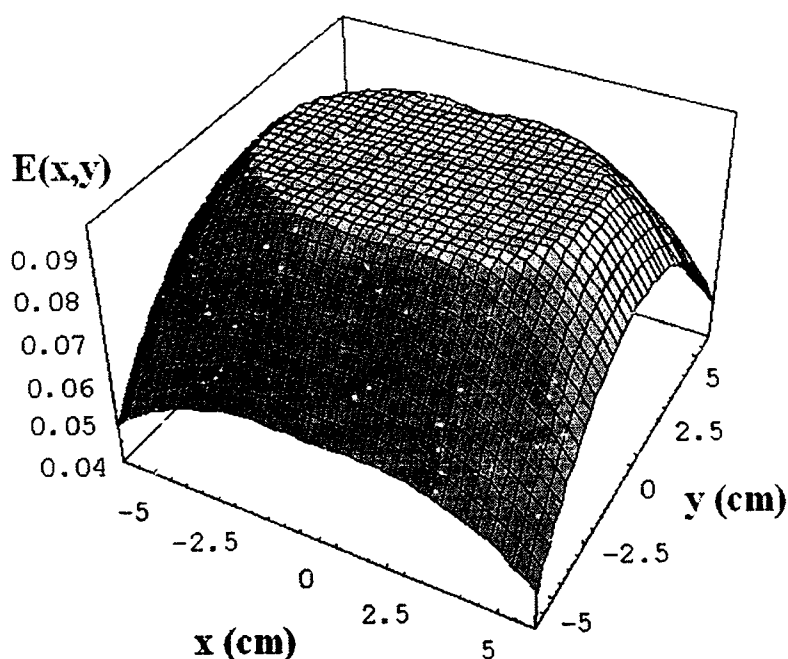


图 4.8: 四根热丝二维衬底热量分布图

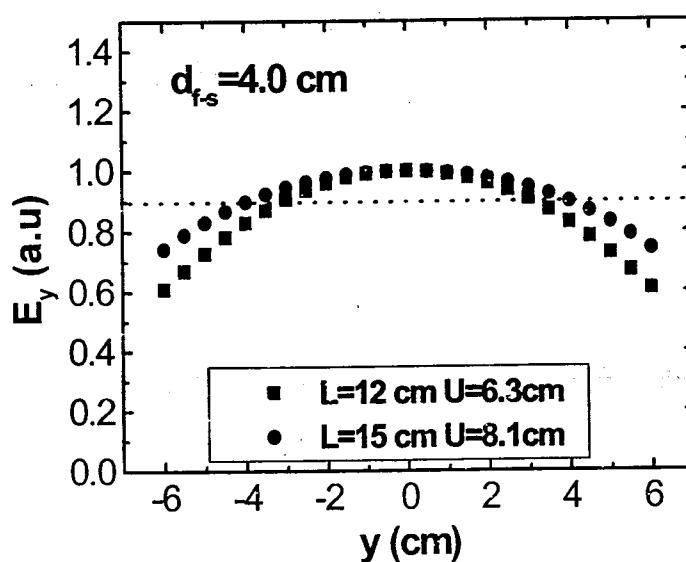


图 4.9: y 方向衬底热量分布图

§ 4.1.3 实验结果

为了检验计算模型和结果的正确性,我们采用 HWCVD 在 $6\times 6\text{cm}^2$ 的衬底上制备了微晶硅薄膜,催化器由两根钨丝组成,热丝与衬底距离 $d_{f-s}=4\text{cm}$,钨丝温度 $T_f=2073\text{K}$,衬底温度 $T_s=523\text{K}$,氢稀释度 $R_H=\text{H}_2/(\text{SiH}_4+\text{H}_2)$ 为 95%,沉积气压为 30Pa。薄膜的厚度通过台阶仪测得,所有数据都是归一化的,计算所得的衬底 x 方向能量分布与实验所得的衬底 x 方向厚度分布的比较如图 4.10 所示,图中实点表示计算数据,空点表示实验数据,两组数据分别对应不同的热丝间距 d_{f-f} 。可以看到 $d_{f-f}=4\text{cm}$ 和 5cm 时计算的 x 方向能量分布与实验的 x 方向厚度分布基本上一致,这证明了上述简化模型的正确性。假设有均匀的进气系统且气体流量充分,此时辐射能分布是决定膜厚的主要原因,故膜厚的分布基本上能反映热量的分布。

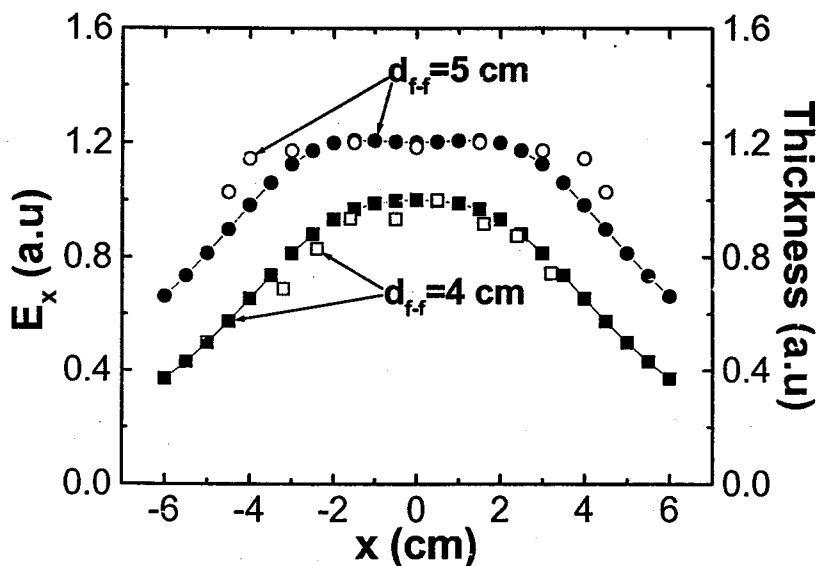


图 4.10: 计算与实验结果比较图

运用上述模型,谷锦华计算了更大面积非线性催化器结构情况下催化器对衬底能量分布的影响,并在实验中通过提高热丝端点温度的方法解决了限制大面积应用的热丝冷端效应,并通过实验采用四根热丝 $16\times 16\text{cm}^2$ 的热丝架结构获得了 $12\times 12\text{cm}^2$ 大面积均匀性薄膜硅,图 4.11 给出了不同催化器结构下薄膜厚度沿对