

摘 要

微晶硅薄膜及其太阳能电池研究已经成为国际光伏领域研究热点。因为其克服了非晶硅薄膜太阳能电池光致不稳定和效率低的缺点，而被公认为硅薄膜电池下一代技术。本论文采用VHF-PECVD技术，以制备器件质量级微晶硅材料为目标，系统研究了不同沉积条件下微晶硅薄膜的光电性质及其结构特性。通过对材料结构特性与光电特性间关联性的分析，揭示了决定微晶硅薄膜质量受各个沉积参数影响的关键因素，获得了为制备器件质量级微晶硅材料所对应的各沉积参数的协调规律。按此规律进行了材料与电池的对应研究，首次提出高效太阳能电池用器件质量级微晶硅材料完整的表征体系，并获得了器件质量级微晶硅材料。首次综合阐述了沉积参数变化与电池性能间关系的趋势图，为缩短高效微晶硅电池研制时间提供有益的指导。在此基础上，通过沉积条件的进一步优化，制备出国内最高、国际先进、效率达9.2%的 pin 单结微晶硅太阳能电池。用于叠层电池中也初步获得了10.3%的光电转换效率。

本论文主要完成了以下几个方面的研究工作：

1、研究了硅烷浓度、反应气压、辉光功率和衬底温度对微晶硅薄膜光电特性和结构特性的影响。结果表明：在实验研究的范围内，材料的暗电导和光敏性分别随着硅烷浓度减小、反应气压降低、功率增加和衬底温度升高而增加和减小；而材料晶化率则随上述沉积参数的变化而增加。另外，也总结出了以不同沉积参数，通过相关的协同调节条件均可优化出位于非晶/微晶过渡区内的高质量材料，其中硅烷浓度和辉光功率的影响比较显著。

2、采用拉曼散射光谱研究了微晶硅材料的纵向结构特性，首次在国际上针对电池所用衬底和Corning7059玻璃衬底分别制备微晶硅薄膜的结构特性进行了比较。结果表明：一定的沉积条件下，微晶硅薄膜的生长存在着纵向结构的不均匀性，即随薄膜厚度的增加，材料的晶化率逐渐增加然后饱和；材料的表面形貌和晶化率强烈地依赖于衬底的类型及其绒度，腐蚀的7059玻璃上制备薄膜的晶化率要高于在13%绒度SnO₂衬底上制备薄膜的晶化率，但随着沉积条件的不同，两者对材料晶化影响的区别程度也不相同。

3、研究了氧对微晶硅薄膜的电学特性和结构特性的影响，同时关注了微晶硅薄膜的稳定性。通过对有、无气体纯化器条件下，制备材料电学特性和结构特性的比较得出：在氧存在情况下，制备薄膜的暗电导偏大、光敏性偏小、激活能降低，而材料的晶化率却偏大。通过不同沉积条件下制备薄膜的SIMS测试结果定量的给出：制备材料的晶化率越高，对应材料中的氧含量越多。首次采用FTIR对硅薄膜稳定性进行长时间跟踪的研究结果表明：材料在自然环境中存在着不稳定性，表现在随时间推移材料中键合的氧含量增加。另外，不同衬底温度薄膜稳定性的结果表明：较高衬底温度制备薄膜的稳定性要高于较低衬底温度制备薄膜的稳定

性。

4、在不同沉积条件对微晶硅薄膜特性影响研究的基础上,进行了微晶硅材料和电池之间对应的优化研究。

- 通过不同硅烷浓度制备微晶硅太阳电池的结果可得出:①电池效率最高点落于非晶/微晶过渡区,电池的开路电压和填充因子随硅烷浓度的增加而增大,短路电流密度则有最佳的硅烷浓度范围,电池的效率和短路电流密度有一致的变化规律。②不同辉光功率和衬底温度制备电池的结果表明了相类似的规律,短路电流密度仅在一定的功率和衬底温度条件下才最大。③保持气压,增加气体流量,所制备电池填充因子明显地得到提高,因而亦有利于提高电池转换效率。

通过材料特性和晶化率之间的对应关系,得到的结论是:晶化程度是决定电池特性的关键因素之一。

- 通过对制备材料和电池所作的一一对应的研究,总结出器件质量级微晶硅材料应该具有的基本特性:材料暗电导在 10^{-8} - 10^{-7} s/cm范围;光敏性在 10^2 - 10^3 ;激活能大于等于0.5eV;材料XRD应在(220)方向有择优取向出现;拉曼测试材料处于非晶/微晶过渡区(晶化率在40%-70%);材料次带吸收系数: $\alpha(0.8\text{eV}) < 3\text{cm}^{-1}$, ESR测试材料中的缺陷态密度小于 10^{16}cm^{-3} ;材料中氧含量小于 $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 。
- 首次提出高效率微晶硅电池对应的微晶硅材料应具有的特性为:材料暗电导在 10^{-8} s/cm量级上;光敏性在1000-2000之间;激活能在0.54-0.55eV之间;材料XRD测试结果给出(220)方向择优取向;拉曼测试电池晶化率在45%-60%之间。建立了沉积参数演变与电池性能之间关系的趋势图,为制备高效微晶硅太阳电池奠定基础。

5、对微晶硅太阳电池性能与其材料结构特性的关系进行了初步研究,也针对微晶硅太阳电池中存在的非晶孵化层进行了研究。结果表明:电池的开路电压随晶化率的提高而逐渐减小,可以粗略的用晶体和非晶体各占的比例来计算微晶硅材料的表观带隙,结果表明:电池表观带隙和开路电压呈线性关系;一定沉积条件制备的微晶硅太阳电池在p/i界面存在着非晶孵化层,随硅烷浓度的减小、功率的增加,对应孵化层的厚度降低。结果指出:要想降低p-i-n电池中非晶孵化层的厚度,降低硅烷浓度和提高辉光功率是有效途径。

6、电池性能除受有源层材料自身影响外,前电极影响亦不容忽视。首次在国际上针对溅射腐蚀的ZnO前电极和SnO₂/ZnO复合膜前电极对微晶硅太阳电池性能影响的进行了比较研究。结果表明:腐蚀的ZnO衬底上制备电池的效率要比在SnO₂/ZnO复合膜衬底上制备电池的效率1%-2%百分点。ZnO背反射电极的加入

明显地提高了电池短路电流密度，进而提高了电池效率。

7、最后，采用VHF-PECVD技术优化制备出了国内最高、国际先进、效率达9.2%的pin单结微晶硅太阳电池，初步应用到非晶硅/微晶硅叠层电池中，也获得了10.3%的光电转换效率。

关键词：甚高频等离子体增强化学气相沉积；微晶硅；器件质量级微晶硅薄膜；气体纯化器；微晶硅太阳电池；

ABSTRACT

Investigation of microcrystalline thin films ($\mu\text{-Si}$) and solar cells is a hot point in the field of photovoltaic research, because $\mu\text{-Si}$ solar cells is a challenge to overcome disadvantages of instability and low efficiency of amorphous silicon solar cells. Therefore, $\mu\text{-Si}$ solar cells are thought as the next generation of silicon-based thin film solar cells in the world. In this thesis, $\mu\text{-Si}$ materials were prepared at different deposition parameters by VHF-PECVD. The principle of selecting deposition parameters was aimed at fabricating device-grade $\mu\text{-Si}$ thin films in order to improve the efficiency. Through the photoelectric and structural analysis about $\mu\text{-Si}$ thin films, it was revealed that the key factors for quality of $\mu\text{-Si}$ thin films were influenced by deposition parameters. At last, the rule of harmoniously adjusting deposition parameters for fabricating device-grade $\mu\text{-Si}$ thin films was obtained. On the basis of it, the relationship between $\mu\text{-Si}$ thin films and solar cells was studied. And it was firstly proposed to build an evaluating system of device-grade $\mu\text{-Si}$ for high efficiency solar cells and obtained the device-grade $\mu\text{-Si}$ thin film materials simultaneously. It was firstly plotted trend chart, which reflected the relationship between variation of deposition parameters and properties of solar cells. It was a guidance of decreasing fabricating time for high efficiency $\mu\text{-Si}$ solar cells. At last, $\mu\text{-Si}$ solar cells with conversion efficiency 9.2% were fabricated through the optimization of deposition conditions. This result is a national record in China and is also in the top ten of the world. Micromorph tandem solar cells with conversion efficiency 10.3% were also fabricated.

In detail, the following studies have been finished:

1. The influence of silane concentrations, reactive pressures, discharge powers and substrate temperatures on photoelectric and structural properties of $\mu\text{-Si}$ thin films was studied. The results indicated that their dark conductivity increased with the decrease of silane concentration and reactive pressure, and the increase of discharge power and substrate temperature. However, the photosensitivity and crystalline volume fraction (X_c) showed the opposite regular. In addition, the thin films with high quality located at transition zone from amorphous to microcrystalline phase can be obtained through the aggregate adjustment of deposition parameters. The modulation function of silane concentration and discharge power was obvious than that of other deposition parameters.

2. Vertical structure properties of $\mu\text{-Si}$ thin films were studied by Raman scattering spectra. Influence of substrate types, which included substrates for

fabricating solar cells and Corning 7059 glass, on the structural properties of thin films was firstly investigated in the world. The results indicated that the structure of $\mu\text{-Si}$ thin films existed non-uniformity along the growth direction under some deposition conditions. That meant there was an amorphous beginning layer called incubation layer, which located between the substrate and initial growth film. After that, the film grew with a certain crystalline volume fraction (X_c). Its X_c increased with time and reached a state of saturation until a determinate thickness. Surface morphology and X_c of $\mu\text{-Si}$ thin films were intensely depended on the type of substrates and surface texture. X_c of the thin film fabricated on Corning 7059 glass was higher than that of SnO_2 with 13% texture. However, the difference of X_c of thin films fabricated on different types of substrates changed with the variation of deposition conditions.

3. Influence of oxygen on the electric and structural properties of $\mu\text{-Si}$ thin films and their stability were studied. Through the compare between the properties of the thin films prepared at the use of gas purifier or not, it can be concluded that oxygen resulted in thin films with higher dark conductivity, smaller photosensitivity, smaller active energy and higher X_c . The results of SIMS measurement indicated that oxygen content increased with the increase of X_c . It was firstly conducted on the long-term study of stability of $\mu\text{-Si}$ thin films through Fourier Transform Infrared (FTIR), which showed that oxygen-bonded content increased with the process of time. In addition, the stability of thin films prepared at higher substrate temperature was relatively good than that at lower substrate temperature.

4. Optimization study was carried out between $\mu\text{-Si}$ material and solar cells one by one, which was based on the properties analysis of $\mu\text{-Si}$ thin films prepared at different deposition conditions. It can be concluded: ①the structure of intrinsic layer in a $\mu\text{-Si}$ solar cell with higher conversion efficiency existed in transition zone from amorphous to microcrystalline; ②its open circuit voltage (V_{oc}) and fill factor (FF) increased with the increase of silane concentration (SC), while the range of SC for optimum of short circuit current density (J_{sc}) and efficiency just located in a narrow gap. Influence of discharge power and substrate temperature on the performance of solar cells also indicated the same regular. The efficiency of $\mu\text{-Si}$ solar cells could also be improved by large flow rate, which was resulted from the increase of FF with the increase of total flow rate. ③ X_c of the active i-layer materials was a key factor to modulate the characterization of solar cells.

At last, through the corresponding study between $\mu\text{-Si}$ thin films and solar cells,

it could be concluded that device-grade $\mu\text{-Si}$ thin films should meet the following conditions: dark conductivity should be between 10^{-8} and 10^{-7}S/cm , active energy (E_a) was larger than 0.5eV , (220) orientation should be with the highest intensity, X_c should be 40%-70%, sub-band gap absorption at 0.8eV was lower than 3cm^{-1} , oxygen content should be less than $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$.

In this experiment, thin films used to fabricate higher efficiency solar cells should have following characteristics: dark conductivity was in the order of 10^{-8}s/cm , photosensitivity should be between 1000 and 2000, E_a should be between 0.54 and 0.55eV , (220) orientation should be with the highest intensity, X_c should be 45%-60%. Trend chart was established, which reflect the relationship between variation of deposition parameters and properties of solar cells. It was a base for preparing high conversion efficiency $\mu\text{-Si}$ solar cells.

5. Relationship between performances of $\mu\text{-Si}$ solar cells and photoelectric and structural properties and incubation layer problem in the $\mu\text{-Si}$ solar cells were studied. V_{oc} decreased with the increase of X_c for all $\mu\text{-Si}$ solar cells. Apparent band gap of $\mu\text{-Si}$ solar cells can be primarily calculated through the ratio between amorphous and microcrystalline part. Apparent band gap of $\mu\text{-Si}$ solar cells showed linear relationship with the change of the open circuit voltage. An amorphous incubation in $\mu\text{-Si}$ solar cells existed between p/i interface. The thickness of the incubation layer can be decreased through the increase of discharge power and decrease of silane concentration.

6. In addition, the influence of front electrode with wet-etching ZnO or SnO_2/ZnO compound film on the properties of $\mu\text{-Si}$ solar cells was firstly carried out. The efficiency of $\mu\text{-Si}$ solar cell fabricated on wet-etching ZnO substrate is 1%-2% higher than that of solar cell prepared on SnO_2/ZnO compound film. The use of ZnO/Ag back reflector electrode can largely increase the short circuit current density of solar cells and its efficiency.

7. At last, the $\mu\text{-Si}$ solar cell with conversion efficiency 9.2% was fabricated, which deposited by VHF-PECVD and with ZnO/Ag/Al back reflector electrode. Micromorph tandem solar cells with 10.3% conversion efficiency were also primarily fabricated. There was no ZnO back reflector electrode in this kind of tandem solar cells.

Key Words: very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF-PECVD); microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si}$); device-grade microcrystalline silicon thin film; gas purifier; microcrystalline silicon solar cells ($\mu\text{-Si}$ solar cells)

南开大学学位论文版权使用授权书

本人完全了解南开大学关于收集、保存、使用学位论文的规定，同意如下各项内容：按照学校要求提交学位论文的印刷本和电子版；学校有权保留学位论文的印刷本和电子版，并采用影印、缩印、扫描、数字化或其它手段保存论文；学校有权提供目录检索以及提供本学位论文全文或者部分的阅览服务；学校有权按有关规定向国家有关部门或者机构送交论文的复印件和电子版；在不以赢利为目的的前提下，学校可以适当复制论文的部分或全部内容用于学术活动。

学位论文作者签名：张 晓 丹

2005 年 5 月 26 日

经指导教师同意，本学位论文属于保密，在 _____ 年解密后适用本授权书。

指导教师签名：		学位论文作者签名：	
解 密 时 间：		年 月 日	

各密级的最长保密年限及书写格式规定如下：

内部 5 年（最长 5 年，可少于 5 年）

秘密★10 年（最长 10 年，可少于 10 年）

机密★20 年（最长 20 年，可少于 20 年）

南开大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人创作的、已公开发表或者没有公开发表的作品的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本学位论文原创性声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名：张晓丹

2005年5月26日

第一章 绪 论

§1.1 课题来源

本课题来自于国家重点基础研究发展规划（973）项目《低价、长寿命新型太阳能电池的基础研究》的 03 课题《器件质量级低温晶化硅薄膜材料及稳定非晶硅/低温晶化硅叠层电池的研究》。03 课题的主要研究内容分为三大部分：（1）器件质量级微晶硅薄膜的低温制备；（2）单结微晶硅太阳能电池的研究；（3）稳定非晶硅/低温微晶硅叠层太阳能电池的研究。本论文的研究工作主要是 03 课题的前两部分研究内容。

§1.2 研究背景

随着人类社会的高速发展，对能源需求也日益加剧。化石燃料和工业革命的结合创造了人类历史上辉煌的文明时代，但同时也造成资源极大浪费和生态环境的恶化，能源危机与环境污染已成为当代人类发展所面临的重大问题。另外，无论从世界还是中国来看，常规能源都是非常有限的。中国的一次能源储量远远低于世界的平均水平，大约只有世界总储量的 10%^[1]。开发新能源和可再生清洁能源势在必行。太阳能的充分开发和利用已经成为人类共识。太阳能取之不尽，用之不竭。照射到地球表面 1 小时的能量，就可以让地球上的人生活一年^[2]。太阳能的利用主要有两方面：分别是光热和光电，其中光伏发电最受瞩目。1839 年 Becpuerel 发现了光生伏特效应，经过一百多年的理论和试验研究，直到 1954 年贝尔实验室的 Chapin 等人制备出了第一个硅单晶 p-n 结电池^[3]，太阳能电池的研究和开发才有了很大的进展。光伏发电之所以得到广泛的重视，来源于其技术所具有的独特优点：1、光伏电站可靠性好，组件寿命可达 20 年；2、光伏发电没有噪声和环境污染等问题；3、最重要的是光伏发电不受地理位置所限，只要有太阳光照射的地方，就可以发电。4、规模大小可以随意，不需要架设输电线路，可以方便的与建筑物相结合等。这些都是常规发电和其它发电方式所不及的。

大规模的光伏发电，近期可解决我国广大中西部无电地区居民的能源问题，是使这些地区走出能源困境的根本出路。从长远来看，如果太阳能电池成本降至 10 元/瓦，则其性能价格比与常规能源相当。若太阳能电池与城市和农村的建筑相结合、光伏并网发电，不但达到绿色环保的目的，而且会逐步改变我国传统能源结构，对克服我国能源紧张、改善人类生态环境具有重大意义。

实践证明,大规模应用太阳电池的一个关键,就是大幅度的降低成本,发展薄膜太阳电池是降低成本的一个有效途径。因为薄膜电池具有以下优点^[4]: 1、材料具有较高的吸收系数 ($10^5/\text{cm}$),微米厚度就可以吸收绝大部分的太阳光,可以很大程度的节省原材料; 2、可以采用低温制备技术,能够明显降低能耗,这样就可缩短能源回收期,同时低温技术可以使用玻璃和塑料等廉价衬底,可进一步降低成本; 3、材料和电池同步制备,工艺简单,可以大面积连续化生产。

现有的薄膜太阳电池主要有:硅基薄膜电池,染料敏化纳米薄膜电池,铜铟硒薄膜电池、碲化镉薄膜电池。染料敏化纳米薄膜电池的主要半导体材料是 TiO_2 ,电池制作中主要工艺是大面积丝网印刷技术及简单浸泡方法,使其制作工艺大大简化、成本低,在大面积工业化生产中具有较大的优势;但该电池存在: 1) 由于液体染料对电极材料腐蚀作用严重,及液体电解质封装问题,使电池的寿命受到影响。2) 电池性能随光照时间,存在效率衰退问题。铜铟硒薄膜电池效率较高、稳定性好,但是其多元组份的原子配比难于得到控制,因而重复性较差,是其进入产业化的最大障碍。碲化镉电池的效率与非晶硅相近,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,特别是由镉与碲带来的环境污染一直困扰着其前进的历程。薄膜非晶硅(a-Si:H)材料适合作太阳电池的最大特点是光吸收系数大,具有较高的光敏性,其吸收峰与太阳光谱峰相近,有利于太阳光利用,是极富吸引力的光伏材料。非晶硅薄膜便于大面积、连续、自动化生产,在降低成本方面具有明显优势。但目前非晶硅电池的稳定性不够理想,效率有待提高。

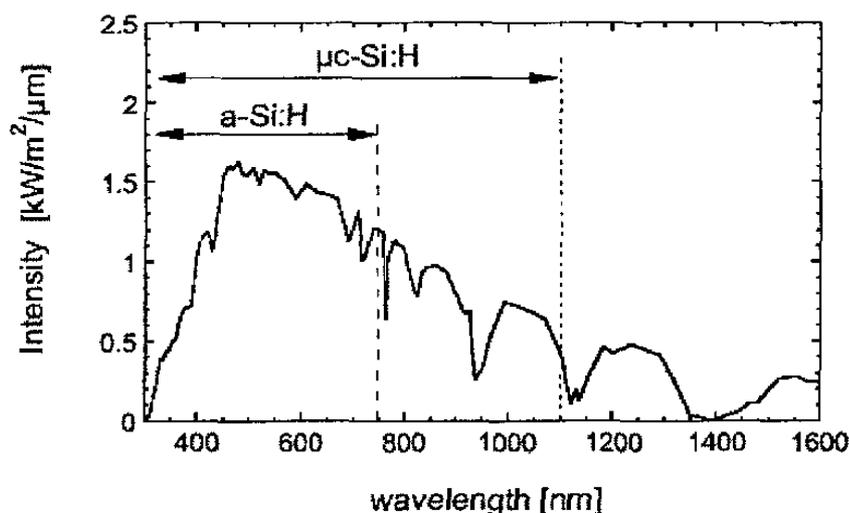


图 1.1 非晶硅和微晶硅对太阳光谱的吸收^[6]

为了解决现有非晶硅薄膜光伏电池存在转换效率低和由S-W效应引起的效率衰退等问题^[5]。近年来人们开展了微晶硅薄膜光伏电池的研究工作。这是因为微晶硅薄

膜材料相对于非晶硅材料有很高的有序性,是解决硅基薄膜光伏电池稳定性的有效途径。薄膜微晶硅电池既具有晶体硅电池高效、高稳定的优势;又具有薄膜电池工艺简单、节省材料的优点。而且微晶硅电池可拓展光谱响应范围(如图1.1^[6]),其提高效率的潜力很大,成为国内外发展的重点,被国际公认为硅薄膜太阳电池的下一代技术。

通常认为微晶硅薄膜是由非晶组分、晶粒、晶粒间界和空洞组成的一种混和相材料,具有掺杂效率高、电导率高、载流子迁移率大等特点。1968年 Veprek 和 Maracek 采用氢等离子体化学气相沉积技术制备了微晶硅薄膜,当时的沉积温度约为 600°C^[7]。1975年 Spear 和 LeComber^[8]采用等离子体增强化学气相沉积技术(PECVD)低温(200°C)成功地制备出了掺杂 a-Si:H。1979年日本的 Usui 和 Kikuchi 采用 PECVD 技术通过加入氢气制备出了掺杂微晶硅^[9],由于其制备技术和非晶硅制备技术完全兼容,使得人们逐步展开了用 PECVD 技术制备微晶硅材料的研究。由于早期微晶硅材料一般是采用高氢稀释硅烷制备的,其薄膜的沉积速率比较低($<1\text{Å/s}$),因此限制了其应用。1987年瑞士 IMT 研究小组的 Curtins 和 Wyrsh 等人^[10]用超高频(70MHz)等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)制备高速率非晶硅,提供了一种提高微晶硅材料沉积速率的制备技术,使得微晶硅材料的研究成为热点。1990年 Prasad 等^[11]采用 VHF-PECVD 技术制备出了电导达 100s/cm 的 n 型微晶硅薄膜。同常规的 13.56MHz 的 PECVD 技术相比,VHF-PECVD 技术的优点是能够很大程度的提高薄膜的沉积速率和改善薄膜的质量^[12]。

虽然微晶硅材料的历史很长,但直到 1990年 Wang 和 Lusconsky 等人^[13]才采用 Remote PECVD 方法制备了微晶硅太阳能电池。1992年印度 Faraji 和 Gokhale 等人^[14]制备出了效率为 7.8%的微晶硅太阳能电池,但其有源 i 层的材料是 $\mu\text{-SiO:H}$, 电池的面积也只有 $7.85\times 10^{-3}\text{cm}^2$ 。微晶硅太阳能电池研究掀起热潮的起点是在 1994年,Meier 等人^[15]采用 VHF-PECVD 技术和微量硼掺杂的方法,制备出 1.7 μm 厚的微晶硅 p-i-n 电池,转化效率 4.6%,对应电池的面积为 0.25 cm^2 。

微晶硅材料能够应用到电池有源层中的条件是除了要有高的沉积速率外,另一个关键因素是微晶硅材料的质量问题。最初制备的微晶硅材料具有高的缺陷态密度。H. N. Liu 和 Y. L. He 等人^[16]在 1993年采用 ESR 方法对微晶硅材料中缺陷态密度也进行了研究。结果测出微晶硅的缺陷态密度在 $10^{17}\text{--}5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$,大于非晶硅材料的缺陷态密度($<10^{16}$ 或 10^{17}),而且微晶硅材料的缺陷态分布于整个带隙。此外,微晶硅材料中含有较多的氧。材料中过多的氧和大量的缺陷态导致通常制备的微晶硅材料呈现 n 型的特征。1983年 Veprek 等人^[17]就指出:微晶硅材料呈现 n 型的原因可能是氧或其它杂质的污染引起的。

围绕着解决微晶硅材料的 n 型问题,人们也进行了大量的研究。Flückiger^[18]和 Meier^[15]的实验结果表明:微量硼掺杂可以解决微晶硅材料的 n 型问题;但由于微量

掺杂很不好控制,重复性差,因此限制了其实际的应用。1996年 Meier^[19]采用气体纯化器制备了微晶硅太阳电池,使电池性能有了很大提高。因此,认为反应气体的纯度是影响微晶硅材料质量的一个很关键因素。另外,如果反应室的本底真空不高,腔室的漏气率比较严重,则也将影响制备电池的性能。因此,高纯气体和高真空系统是能够制备出器件质量级微晶硅材料和高效率微晶硅太阳电池的基本实验条件。

在保证降低制备薄膜中的氧污染和提高薄膜的沉积速率的前提下,人们展开了各种沉积参数和技术对微晶硅材料和电池的研究。

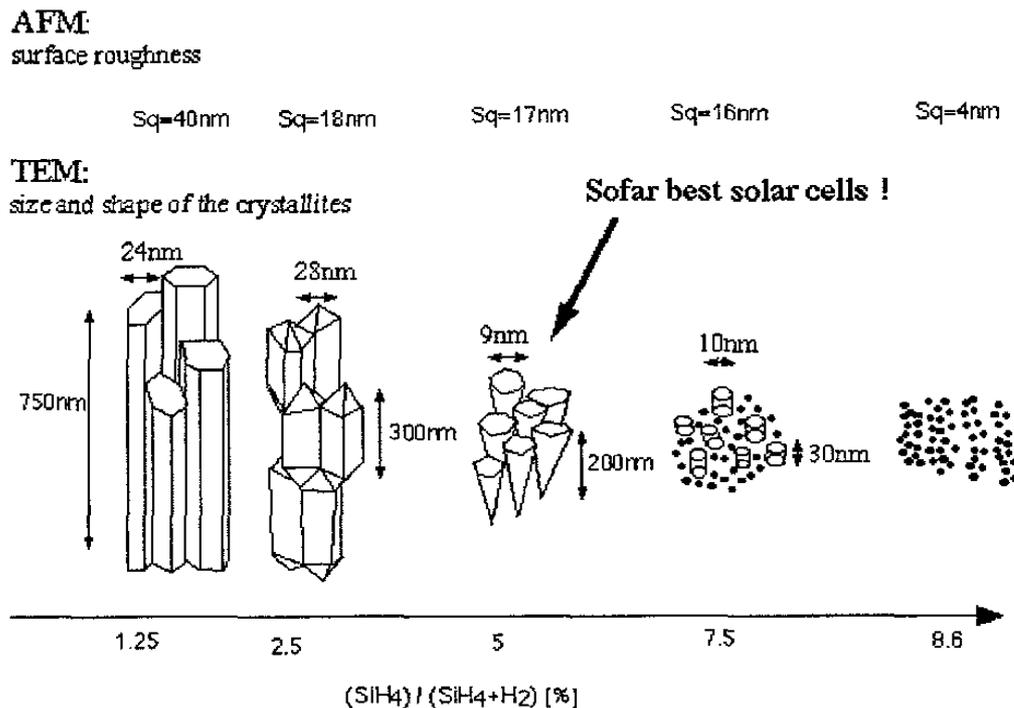


图 1.2 薄膜的微结构随硅烷浓度的变化^[20]

图 1.2 是瑞士 Shah 研究小组^[20]根据原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜(TEM)对微晶硅材料特性测试后分析总结出的材料的结构随硅烷浓度的变化。从图中可清楚的看出:硅烷浓度对材料结构的调整作用,而且他们认为在 5%硅烷浓度周围可以获得高效率微晶硅太阳电池。日本的 Mukhopadhyay^[21]和印度的 Ray^[22]分别研究了不同衬底温度对制备微晶硅薄膜特性的影响,他们的结果均给出材料的结构特性和电学特性随衬底温度的变化而变化,并且当衬底温度达到 350℃以后,材料的结晶取向具有(220)的择优取向。Baia Neto 和 Lambertz^[23]也进行了衬底温度对薄膜特性的影响研究,结果显示:微晶硅材料的缺陷态密度受衬底温度的影响比较大,在衬底温度低和高时,制备材料的缺陷态密度都很高,而在 250℃衬底温度条件下,对应制备材料的缺陷态密度最小。由此可见,微晶硅材料特性也敏感地受衬底温度的影响。

Hapke 和 Finger^[24]的实验结果表明:辉光功率的提高除了能够提高薄膜的沉积速

率之外，也影响着材料的结构。高功率条件下，非晶/微晶过渡区的范围移向高硅烷浓度位置。Wyrsh 和 Droz^[25]在 2000 年 MRS 春季会议上给出：微晶硅材料的结晶取向也受辉光功率的影响。2000 年新加坡的 Guo Lihui 和 Lin Rongming^[26]分别在低气压和高气压条件下，研究了辉光功率对制备材料特性的影响。结果发现：高气压和高功率下，容易制备高质量的微晶硅材料。Vetterl 的研究结果显示^[27]：微晶硅太阳能电池的性能随着功率的增加，电池性能变差。

微晶硅材料的特性除了受硅烷浓度、衬底温度、辉光功率和反应气压的影响外，也受气体的流量^[28]和实验所用衬底^[29,30]的影响。

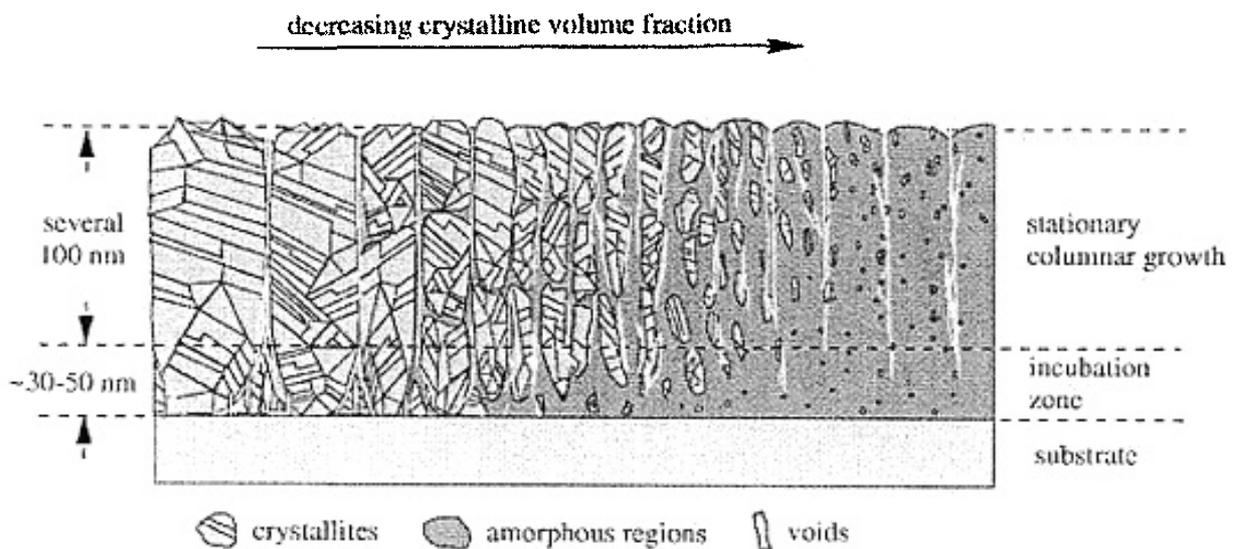


图 1.3 薄膜的结构随晶化率的变化

图 1.3 是通过大量的扫描电子显微镜(SEM)和 TEM 测试结果得出的不同晶化率制备薄膜的结构变化情况^[31]。图中揭示出晶化率过强时，制备薄膜中的空洞比较多，薄膜质量不好；而晶化率太小时，制备薄膜中非晶成分过多。

由上面的分析可知道，沉积参数对微晶硅薄膜特性有较大影响。实际上材料研究是为制备器件服务的。虽然目前微晶硅太阳能电池效率已经达到了比较高的水平，但对微晶硅材料特性的认识还不是很深刻，特别是对器件质量微晶硅材料的认识。德国 J ulich 光伏研究所的 Hapke 和 Finger 等人^[24]1998 年，通过改变频率和辉光功率在没有使用纯化器和掺硼的情况下，制备了系列微晶硅材料，初步认为高质量的微晶硅材料应具有的条件是：暗电导： $8 \times 10^{-8} - 4 \times 10^{-6} \text{ s/cm}$ 之间，ESR 测试缺陷态密度小于 10^{16} cm^{-3} ，具有一定的晶化率。瑞士 Graf^[28]等人通过 VHF-PECVD (70MHz) 技术改变硅烷浓度和气体的流量，制备了微晶硅薄膜。他们认为高质量的微晶硅材料的条件是：暗电导 10^{-7} s/cm 量级上，激活能为 0.5eV 左右。而 Shah 在 2002 年^[32]的一篇综述文章则认为器件质量微晶硅材料应该具有的条件是：暗电导应该小于 10^{-6} s/cm ；激活

能应该大于等于 0.5eV ；氧含量在 10^{19}atoms/cm^3 以下；在 0.8eV 处的次带吸收系数要小于 3cm^{-1} ；本征微晶硅材料的表面应该具有一定的粗糙度；材料的晶化率 X_c 要大于 70% 。德国 Jülich 光伏研究所的 Vetterl^[33] 则给出器件质量的微晶硅材料的电学特性和结构特性应该分别是：光敏性在 $10^2\text{--}10^3$ 左右；晶化率应该在 $35\%\text{--}75\%$ 之间。可见不同实验室对器件质量的微晶硅材料的认识并不一样。因此，很有必要研究器件质量级微晶硅材料应该具有什么样的特性。

目前，全世界主要有下面的大学和研究所做微晶硅太阳能电池方面的研究工作：
(1) 瑞士的 IMT Neuchatel 小组；(2) 日本的 Canon 公司；(3) 日本的 Kaneka 公司；
(4) 美国的 ECD 公司；(5) 日本的 AIST 实验室；(6) 美国的 United Solar 公司；
(7) 日本东京工业大学；(8) 德国的 Forschungsanstalt Jülich 光伏研究所；(9) 荷兰 Utrecht 大学。

瑞士 IMT 研究小组是最早采用 VHF-PECVD 技术制备微晶硅太阳能电池^[15]的，随着其研究的不断深入，通过改变沉积参数在 1996 年 25th PVSC^[34]会议上报导电池的效率达到 7.7% 。1999 年在 Applied Physics A 上发表其微晶硅太阳能电池的效率 8.5% ^[35]；日本的 Canon 公司在 1999 年的 11th PVSEC 上报导单结微晶硅太阳能电池的效率达 9.5% ^[36]；日本的 Kaneka 所报导的最高记录是 1999 年 Yamamoto 在 Applied Physics A 上发表的，电池的效率达到 10.7% ^[37]，正向 Vetterl^[38]所叙述的：其文中没有详细报导一些基本的实验过程，因此不好与其它研究小组的结果比较；美国 ECD 公司在 2000 年 MRS^[39]会议上报导单结微晶硅太阳能电池的效率为 7.03% ；日本的 AIST 在微晶硅太阳能电池中也做出了很大贡献，他们提出了高压+高功率的观点^[40]，在 2001^[41]年报导微晶硅太阳能电池的效率达到 9.4% ；美国 United Solar 公司在 2003 年 MRS^[42]春季会议上报导微晶硅太阳能电池的效率达到 7.25% ；日本东京工业大学采用光-CVD 技术制备的微晶硅太阳能电池的效率为 7.3% ^[43]；德国 Jülich 光伏研究所在微晶硅太阳能电池方面的研究比较深入，主要采用的沉积技术有 VHF-PECVD^[44]和传统的 PECVD+高压+高功率^[45]，以及最近的 VHF-PECVD+高压+高功率^[46]，电池的最高记录是 2004 年第 16 届欧洲光伏会议上报导的，采用 VHF-PECVD+高压+高功率制备的电池效率达到 9.8% ^[47]。另外，虽然 Klein 也采用热丝化学气相沉积 (HW-CVD) 方法^[48]，制备了效率达到 9.4% 微晶硅太阳能电池，但其沉积速率只有 1Å/s ；荷兰 Utrecht 大学在微晶硅材料和电池方面的研究也做了大量的工作^[49, 50]，最近在 2005 年美国 MRS 春季会议上发表文章给出微晶硅太阳能电池的效率已经达 9.89% ^[51]。

1994 年瑞士 IMT 研究小组提出了非晶硅/微晶硅叠层太阳能电池^[52]的想法。由于微晶硅太阳能电池没有非晶硅电池的 SWE 问题，用于叠层电池中，一方面可以减薄非晶硅顶电池（光入射的第一个电池）的厚度，降低其对叠层电池稳定性的影响；另一方面也提高了太阳能电池的转换效率，目前非晶硅/微晶硅叠层电池的效率已经达到

14.7%^[53]。

国内在微晶硅材料和电池方面的研究还处于起步阶段。南开大学光电子所采用 VHF-PECVD 技术在微晶硅薄膜方面进行了研究,初步分析研究了各个沉积参数对制备材料特性的影响^[54-56],但对于可应用于微晶硅太阳电池的器件质量级微晶硅薄膜的认识和制备方面还处于初始阶段。中国科学院研究生院、中国科学院半导体所和汕头大学也分别开展了关于微晶硅薄膜的制备与表征方面的研究工作^[57-61]。

总之,要想制备高效率的非晶硅/微晶硅叠层电池,则必须制备出高效率的微晶硅太阳电池,虽然很多实验室都制备出了一定效率的微晶硅太阳电池,但对于本征微晶硅材料的认识还不是很深刻,特别是器件质量级的微晶硅材料。因此,本论文的研究内容一方面是关于器件质量级微晶硅薄膜的获得及其特性研究,另一方面是制备高效微晶硅太阳电池的研究。为此,一方面在材料沉积参数与微晶硅薄膜特性关系研究基础上,通过材料特性与高效电池的对比研究,提出评价器件质量级微晶硅材料的整体表征体系,以及如何通过沉积参数的综合优化制备器件质量级的微晶硅材料,这将很大程度的缩短高效率微晶硅太阳电池的研究进程。另一方面,通过制备高效微晶硅太阳电池研究,为“973”项目中的 03 课题制备高效率非晶硅/微晶硅叠层电池奠定坚实基础。本课题的完成将推动我国微晶硅薄膜太阳电池研究和产业化进程,为太阳电池的研究和发展做出贡献。

§1.3 本论文的目标

本论文工作主要分为两大部分。第一部分旨在采用超高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术,以硅烷和氢气为反应气体,通过改变硅烷浓度、反应气压、等离子体辉光功率、衬底温度等多种沉积参数制备微晶硅薄膜;对所制备微晶硅薄膜的沉积速率、电学特性、结构特性和光学特性等方面进行研究,分析微晶硅薄膜的低温沉积过程中,决定微晶硅薄膜质量的关键因素;通过对材料性能进行测试分析、优化制备的微晶硅材料和微晶硅太阳电池的一一对应研究,获得高效率微晶硅太阳电池所需要的器件质量级微晶硅材料应该具有的基本特性。并且详细给出如何通过沉积参数综合优化来实现器件质量级微晶硅薄膜的制备。

第二部分主要围绕提高微晶硅太阳电池的效率,进行了沉积参数的综合优化、前电极、背反射电极和气体流量对电池性能影响的研究,以便制备高效率的微晶硅太阳电池。

§1.4 本论文的组织

第一章是绪论。主要介绍本论文工作的来源、研究背景、研究目标、意义与论

文组织。

第二章首先给出了薄膜生长的物理过程,以等离子体增强化学气相沉积非晶硅为原点,阐述了等离子体的内部反应和具体的成膜过程,并且阐述了微晶硅生长机理的三种模型。对目前制备微晶硅材料和电池的几种技术做了一定的分析,确定了本实验所采用的材料沉积技术路线,并对实验所用的沉积系统做了简单的介绍。对制备材料和电池的一些表征手段给予了初步的阐述。

第三章~第十章为本论文工作的核心内容。共分成两个主要部分:第一部分包括第三、四、五、六、七和八章。采用VHF-PECVD技术制备不同硅烷浓度、反应气压、辉光功率和衬底温度、衬底类型、有无气体纯化器情况下的微晶硅薄膜。通过光、暗电导和激活能等测试分析了材料的电学特性。采用拉曼(Raman)散射光谱、X-Ray衍射(XRD)、傅立叶变化红外(FTIR)吸收、二次离子质谱(SIMS)、光热偏转谱(PDS)等各种测试分析手段,深入认识了沉积参数等因素对硅薄膜结构的影响,为优化沉积器件质量级的微晶硅材料奠定基础;第二部分包括第九章和第十章,主要通过不同沉积参数微晶硅材料和电池的一一对应研究,揭示了器件质量级微晶硅材料应该满足的材料特性。最后进行了提高微晶硅太阳能电池效率的研究。

第三、四、五和六章,主要进行了不同硅烷浓度、反应气压、辉光功率以及衬底温度条件下的微晶硅薄膜制备,研究了微晶硅薄膜的沉积速率、电学特性与结构特性随沉积参数的变化规律,同时对材料电学特性和结构特性之间的关系进行了深入的讨论与研究。结果发现:不同沉积参数的变化均可以实现制备材料结构变化,特别是针对微晶硅太阳能电池所需要的非晶/微晶过渡区。同时也针对制备的材料进行了等离子体的在线监测研究,通过对薄膜特性和各个发光基团的对比研究,揭示了器件质量微晶硅薄膜所对应的空间等离子体的情况。

第七章中,主要研究了微晶硅薄膜的纵向结构特性和衬底对制备硅薄膜特性的影响。通过拉曼散射光谱、原子力显微镜和扫描电子显微镜对不同厚度的微晶硅薄膜进行了结构方面的测试分析与研究,揭示出了微晶硅材料生长初期存在着非晶孵化层,这对制备高效率微晶硅太阳能电池有很大的指导意义。另外,针对电池所用衬底和薄膜研究所用衬底,研究了衬底类型的不同对微晶硅材料结构特性的影响,为制备高效率微晶硅太阳能电池奠定基础。

第八章中,主要针对使用气体纯化器与否制备的微晶硅薄膜电学特性和结构特性的比较研究,指出了氧对微晶硅薄膜特性的影响。通过SIMS定量的给出了不同沉积条件下,制备材料中的氧含量变化情况,结果发现:氧含量和材料的晶化率有很大的关系。同时也通过 FTIR研究了微晶硅材料的稳定性。

第九章中,通过前六章不同沉积参数对材料特性影响的分析,根据优化出对应过渡区的材料进行了材料和器件的对应研究。研究了硅烷浓度、反应气压、辉光功率和

衬底温度的变化对电池性能的影响。通过高效率微晶硅太阳电池和材料的一一对应研究,最后给出了器件质量微晶硅材料应该具有的基本特性。同时综合优化出如何调整沉积参数可获得器件质量级微晶硅材料。

第十章中,对电池的结构特性和其电学特性进行了初步分析。在此基础上通过反应沉积参数的进一步优化、反应气体流量的优化、前电极、背反射电极的优化,最后制备出了国内效率最高的(9.2%)的单结微晶硅太阳电池,非晶硅/微晶硅叠层电池中效率也达到了10.3%。

第十一章,总结了本论文研究工作的主要结论,指出了尚待进一步解决的问题以及努力的方向。

参考文献:

- [1] 王斯成,马胜红,“我国光伏发电的重要地位和展望”第八届全国光伏会议,中国深圳-香港,2004,11, P1-10
- [2] T. Markart, “Solar electricity”2nd ed. (John Wiley & Sons), 2000. ISBN 0-471-98853-7
- [3] 马丁 格林,“太阳电池工作原理、工艺和系统的应用”电子工业出版社出版,1987,ISBN 7-5053-0067-9/TN40. P1
- [4] 耿新华,“中国薄膜太阳电池的发展”,第八届全国光伏会议,中国深圳-香港,2004,11, P23-30
- [5] D. L. Stabler, C. R. Wronski, “Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si”*Appl. Phys. Lett*, **31**, 292(1977)
- [6] C. Droz, PhD Thesis, “Thin film microcrystalline silicon layers and solar cells: microstructure and electrical performances”, 2003, P7
- [7] S. Veprek and V. Maracek, “The preparation of thin layers of Ge and Si by chemical hydrogen plasma transport”, *Solid-state Electronic*, **11**, 683(1968)
- [8] W. E. Spear, P. G. LeComber, “Substitutional doping of amorphous silicon” *Solid State Communication*, **17**, 1193(1975)
- [9] S. Usui, M. Kikuchi, “Properties of heavily doped $\mu\text{-Si}$ with low resistivity”, *J. Non-Cryst. Solids*, **34**, 1(1979)
- [10] H. Curtins, N. Wyrsh and A. Shah, “High rate deposition of amorphous hydrogenated silicon: effect of plasma excitation frequency”, *Electronics Letters*, **23**, 228(1987)
- [11] K. Prasad, F. Finger, H. Carius, A. Shah, J. Bauman, “Preparation and Characterization of highly Conductive (100s/cm) Phosphorous Doped $\mu\text{-Si:H}$ Films

- Deposited Using the VHF-GD Technique” *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **164**, 27(1990)
- [12] F. Finger, P Hapke, M. Luysberg, R. Carius, et al., “Improvement of grainsize and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge”, *Appl. Phys. Lett.* **65(20)**, 2588(1994)
- [13] C. Wang, G. Lucovsky, “Intrinsic Microcrystalline Silicon Deposited by Remote PECVD: A New Thin-Film Photovoltaic Material” *Proc. 21st IEEE PVSC*, **2**,1614(1990)
- [14] M. Faraji, S. Gokhale, S. M. Choudari, M. G. Takwale, et al., “High mobility hydrogenated and oxygened microcrystalline silicon as a photosensitive material in photovoltaic applications”, *Appl. Phys. Lett.*, **60**,3289(1992)
- [15] J. Meier, R. Fluckiger, H. Keppner, and A Shah, “Complete microcrystalline p-I-n solar cell-crystalline or amorphous cell behavior” *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 860(1994)
- [16] H. N. Liu, Y. L.He, et al., “Effect of grain boundary states on CPM spectra of hydrogenated nanocrystalline” *J. Non-Cryst. Solids* **164-166**,1005(1993)
- [17] S. Vepřek, Z. Iqbal, R. Kühne, et al., “Properties of microcrystalline silicon: IV Electrical conductivity, electron spin resonance and the effect of gas adsorption” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **16**,6241(1983)
- [18] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, M. Götz, A. Shah, “Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) by VHF-PECVD for p-I-n Solar cells” *IEEE*, 839-844(1993)
- [19] J. Meier, P. Torres, R. Platz, S. Dubail, U Kroll, et al., “On the way towards high efficiency thin film silicon solar cells by the “micromorph” concept”, *MRS*, **420**,3(1996)
- [20] A. Shah, E. Vallat-Sauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C.Droz, M. Goerlitzere, N. Wyrsh, M. Vanecek, “Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{c-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics” *Materials Science and Engineering B* , **69-70**,219-226(2000)
- [21] S. Ray, C. Das, S. Mukhopadhyay, S. C. Saha, “Substrate temperature and hydrogen dilution: parameters for amorphous to microcrystalline phase transition in silicon thin films” *Solar Energy Materials & Solar cells* **74**, 393-400(2002)
- [22] S. Mukhopadhyay, S. C. Saha and S. Ray, “Role of Substrate Temperature on the Properties of Microcrystalline Silicon Thin Films” *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**,

6284-6289(2001)

- [23] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Relationships between structure, spin density and electronic transport in 'solar-grade' microcrystalline silicon films" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 274-279(2002)
- [24] P. Hapke, F. Finger, "High deposition rates for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition processes" *J. Non-crystal. Solids*, **227-230**, 861-865(1998)
- [25] N. Wyrsh, C. Droz, L. Feitknecht, M. Goerlitzer, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, M. Vanecek, "Hydrogenated Microcrystalline Silicon: From Material to Solar Cells" *MRS Spring Meeting* **609**, 1-11(2000)
- [26] Guo Lihui, Lin Rongming, "Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure" *Thin Solid Films* **376**, 249-254(2000)
- [27] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics" *Solar Energy Materials & Solar cells* **62**, 97-108(2000)
- [28] U. Graf; J. Meier, U. Kroll, J. Bailat; C. Droz, E. Vallat-Sauvain, A. Shah, "High rate growth of microcrystalline silicon by VHF-GD at high pressure" *Thin solid Films*, **427**, 37-40(2003)
- [29] J. Bailat, E. Vallat-Sauvain, L. Feitknecht, C. Droz, A. Shah, "Influence of substrate on the microstructure of microcrystalline silicon layers and cells" *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 1219-1223(2002)
- [30] M. Kondo, Y. Toyoshima, A. Matsuda, K. Ikuta, "Substrate dependence of initial growth of microcrystalline silicon in plasma-enhanced chemical vapor deposition" *J. Appl. Phys.* **80(10)**, 6061-6063(1996)
- [31] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, et al., "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics", *Solar Energy Mat. Solar Cells*, **62**, 97-108(2000)
- [32] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf, "Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells" *Thin Solid Films* **403-404**, 179-187 (2002)
- [33] O. Vetterl, A. Groß, T. Jana, S. Ray, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 772-777(2002)
- [34] D. Fischer, S. Dubail, J. A. Anna Selvan, N. Pellaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof. U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K. D. Ufert.,

- “The ‘Micromorph’ Solar Cell: Extending s-Si:H Technology towards Thin Film Crystalline Silicon” 25th PVSC; May 13-17, 1996; Washington, D.C.
- [35] H. Keppner, J. Meier, D. Fischer, and A. Shah, “Microcrystalline silicon and micromorph tandem solar cells”, *Applied Physics A*, **69**, 169(1999)
- [36] K. Saito, M. Sano, K. Matzuda, T. Kondo, et al., “High efficiency microcrystalline silicon solar cells by the low temperature plasma CVD method” *Technical Digest of the 11th International PVSEC*, 1999, Sapporo, P229
- [37] K. Yamamoto, M. Yoshimi, Y. Tawada, “Thin-film poly-Si solar cells on glass substrate fabricated at low temperature”, *Appl. Phys. A*, **69**, 179-185(1999)
- [38] O. Vetterl, “On the physics of microcrystalline silicon thin film solar cells from the material to Devices with high conversion efficiencies”, Jülich, 2001, P3
- [39] S. J. Jones, R. Crucet, X Deng, D. L. Williamson and M. Izu, “Preparation of Microcrystalline Silicon Based Solar Cells at High I-layer Deposition Rates Using a Gas Jet Technique” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609**, A4.5.1-A4.5.7 (2000)
- [40] M. Kondo, T. Nishimoto, M. Takai, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda, “High Rate Growth of Amorphous and Microcrystalline Silicon” *Technical Digest of the International PVSEC-12*, 2001, Jeju, Korea
- [41] M. Mars, M. Fathallah, E. Tresso, S. Ferrero, “Structural, optical and electrical properties of $\mu\text{-Si:H}$ deposited by ECR” *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 133-136(2002)
- [42] Baojie Yan, Guozhen Yue, Jeffrey Yang, Arindam Banerjee and Subbendu Guhd, “Hydrogenated Microcrystalline Silicon Single-Junction and Multi-Junction Solar cells” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **762**(2003)
- [43] M. Konagai, S Hiza, K Ohki and A Yamada, “0.5 μm -Thick $\mu\text{-Si}$ Solar Cell Grown by Photo-CVD on Highly Textured SnO_2 ” 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan, May11-18, 2003, 5O-D14-05
- [44] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, “Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics” *Solar Energy Materials & Solar cells* **62**, 97-108(2000)
- [45] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Muller, R. Schmitz, W. Appenzeller, “Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells” *Thin Solid Films*, **47**, 157-165(2003)
- [46] A. Lambertz, O. Vetterl and F. Finger, “High Deposition Rate for $\mu\text{-Si:H}$ Absorber Layers Using VHF PECVD at Elevated Discharge Power and Deposition Pressure”

- 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 22-26 October 2001, Munich, Germany*
- [47] Y. Mai, S. Klein, et al. "Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure" *Preprint-19th EU PVSEC*, June 2004, Paris.
- [48] S. Klein, F. Finger, et al. "High efficiency thin film solar cells with intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot wire CVD" *MRS*, **715**, A26.2(2002)
- [49] E. Iwaniczko, Y. Xu, R. E. I. Schropp, A. H. Mahan, "Microcrystalline silicon for solar cells deposited at high rates by hot-wire CVD", *Thin Solid Films*, **430**, 212-215(2003)
- [50] M. K. van Veen, C. H. M. van der Werf, J. K. Rath, R. E. I. Schropp, "Incorporation of amorphous and microcrystalline silicon in n-I-p solar cells", *Thin Solid Films*, **430**, 216-219(2003)
- [51] A. Gordijn, J. Francke, J. K. Rath, and R. E. I. Schropp, "Influence of Pressure and Plasma Potential on High Growth Rate Microcrystalline Silicon Grown by VHF PEC" *MRS spring meeting*, 2005
- [52] J. Meier, S. Dubail, R. Fluckiger, D. Fischer, H. Keppner, A. Shah, "Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$)- a promising new thin film solar cell material", *Proc. 1st World Conf. Photovolt. Energy Conf. Hawaii, USA*, 1994, P409
- [53] K. Yamamoto, M. Yoahimi, Y. tawada, et al., "Large area thin film Si module", *Solar Energy Mat. Solar Cells*. **74**, 449(2002)
- [54] 杨恢东, 吴春亚, 赵颖, 薛俊明, 耿新华, 熊绍珍, "甚高频等离子化学气相沉积法沉积 $\mu\text{-Si:H}$ 薄膜中氧污染的初步研究" 《物理学报》 **52**(11), 2866-2869(2003)
- [55] 杨恢东, 吴春亚, 黄君凯, 麦耀华, 张晓丹, 薛俊明, 任慧志, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, "VHF-PECVD 法高速率沉积氢化微晶硅薄膜" 《太阳能学报》, **25**(2), 127-132(2004)
- [56] 杨恢东, 吴春亚, 李洪波, 麦耀华, 朱锋, 周祯华, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, "VHF 等离子体光发射谱(OES)的在线监测" 《物理学报》, **52**(9), 2324-2330(2003)
- [57] 汪六九, 朱美芳, 刘丰珍, 刘金龙, 韩一琴, "热丝化学气相沉积技术低温制备多晶硅薄膜的结构与光电特性" 《物理学报》, **52**(11), 2934-2938(2003)
- [58] 张世斌, 廖显伯, 杨富华, 孔光临, 王永谦, 徐艳月, 陈长永, 刁宏伟, "非晶/微晶过渡区域硅薄膜的微区喇曼散射研究" 《物理学报》, **51**(8), 1811-1815(2002)

- [59] 刘丰珍, 朱美芳, 冯勇, 刘金龙, 汪六九, 韩一琴, “等离子体-热丝CVD技术制备多晶硅薄膜” 《半导体学报》, 24(5), 499-503(2003)
- [60] 郭晓旭, 朱美芳, 刘金龙, 韩一琴, 许怀哲 “高氢稀释制备微晶硅薄膜微结构的研究” 《物理学报》, 47(9), 1542-1546(1998)
- [61] 林璇英, 黄创君, 林揆训, 余运鹏, 余楚迎, 黄锐, “用 SiCl_4/H_2 低温沉积多晶硅薄膜微结构的Raman 分析” 《物理学报》, 53(5), 1558-1561(2004)

第二章 微晶硅薄膜沉积原理、制备系统及其特性表征方法

§2.1 微晶硅薄膜生长机理

各种薄膜的沉积方法都有一个共同的特点：就是对原材料施加一定的能量，使它分解为原子或分子，然后这些原子或分子在某一衬底上沉积和聚合，从而凝聚成固态的薄膜。与采用 PECVD 方法制备非晶硅相比，微晶硅薄膜一般是通过改变沉积参数，提高反应前驱物中氢原子的数量，制备具有一定晶化程度的薄膜。其基本原理同非晶硅有许多共同之处。因此，本章第一部分将先分析一下气相原子与固体表面作用的成膜过程，然后主要阐述针对 PECVD 制备非晶硅薄膜所对应等离子体的空间反应，和相应的成膜过程，同时也简单介绍了目前对于微晶硅生长提出的三个生长模型。

§2.1.1 薄膜沉积的物理过程^[1]

薄膜的沉积经历成核和长大两个阶段。对于气相沉积即是气态分子或原子的凝聚过程。这种原子的凝聚最初形成三维晶核，然后通过扩散控制的过程而生长，最后形成连续的薄膜。

§2.1.1.1 成核过程^[1]

气相原子的凝聚取决于它们和衬底表面的相互作用。当气相原子撞击到衬底表面时，将失去垂直于表面的速度分量而被衬底表面物理吸附，成为吸附原子。这种吸附原子可能处于非平衡态，它将在衬底表面上跳跃。由于热激活或其自身平行于表面的速度分量，吸附原子可以跨过势垒由一个势阱跳到另一个势阱。通过这种跳跃的扩散过程，吸附原子聚合，并将形成一个稳定的原子团，这些原子团将与衬底粘附成一体，伴随这个过程的同时释放凝聚热。另一方面，在此过程中也有些吸附原子将脱离衬底表面而重新成为气相分子。因此，衬底上凝聚成稳定的原子团是吸附与脱出原子之间平衡后的净吸附。原子团的大小达到一定的线度时才能稳定，此即形成临界晶核。

§2.1.1.2 生长过程^[1]

通过电镜对薄膜生长不同阶段的观测结果表明：由晶核通过生长形成连续的薄膜，一般经历四个阶段，即形成孤立的岛-聚结-连续网络-沟道和孔洞等的填充。

上述的四个阶段，在实际的生长过程中进行的非常迅速，目前还缺乏定量的处理。但是，研究都已表明：晶核的长大和聚合都是靠吸附原子或原子团的表面扩散而不是由原子简单地不断沉积。这种表面扩散受很多因素影响，如衬底温度；沉积材料与衬

底的组合情况；沉积时，单位时间撞击衬底的原子数以及撞击原子的动能等，通过改变这些条件可以获得不同性质的薄膜。

§2.1.1.3 非晶和微晶薄膜形成的条件^[1]

薄膜的形成是原子在衬底上被吸附及其扩散聚集的结果。原子的表面扩散对生长薄膜的结构及其特性起着主要的作用。薄膜的结构很大程度上取决于吸附原子的表面迁移率。当表面迁移率很小，原子的凝聚只能发生在吸附原子撞击衬底的位置及其附近，原子的排布是随机的，所以沉积后将形成非晶薄膜。表面扩散系数可表示为^[1]：

$$Ds = a_0^2 \nu \exp\left(-\frac{Q_{des}}{kT_s}\right) \quad (2.1)$$

其中： ν 为吸附原子的振动频率； Q_{des} 为吸附原子束缚能（脱出功）； T_s 为衬底温度； τ_s 为吸附原子在衬底表面上平均存在的时间。一个吸附原子与衬底达到热平衡所需的

平均时间 $\tau_e < 2/\nu$ 或 $\tau_e = 2\tau_s \exp\left(-\frac{Q_{des}}{kT_s}\right)$ 。因此，较高 $Q_{des} \gg kT_s$ 时， τ_e 很小。这样，

吸附原子与衬底可以很快地达到热平衡，即蒸汽原子撞击到衬底上，立刻可以看作定位撞击位置上成为吸附原子，它们位置的改变再通过跳跃的表面扩散过程。降低衬底温度有助于吸附原子与衬底之间更快地达到热平衡；同时，也降低了表面扩散系数，有助于阻止或减小吸附原子在衬底表面上的运动，即如果衬底温度低，使吸附原子的热激活极大减弱，表面扩散迁移率大大降低，结果制备的薄膜易于非晶。

§2.1.2 硅烷和氢气中的等离子体化学反应

氢化非晶硅 (a-Si:H) 和氢化微晶硅 ($\mu\text{c-Si:H}$) 薄膜在 SiH_4 的辉光放电过程中的形成，经历了以下四个基本过程^[2]：(1) 电子与硅烷的初级反应。该反应形成了离子和活性基团的混合物；(2) 各种产物向薄膜生长表面的输运，同时发生各产物之间的反应，即次级反应；(3) 到达生长表面的各种初级反应产物和次级反应产物被表面吸收或与表面反应；(4) 生长表面有机地结合某些被吸收的产物或在表面反应中新生的产物，并将其他产物释放回等离子体。

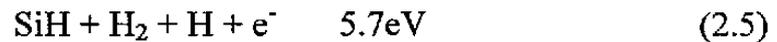
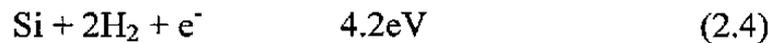
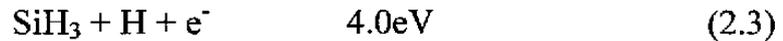
等离子体增强化学气相沉积是指：气体在外界电磁场的激励下放电而形成等离子体。等离子体是物质的一种电离状态，它包含有相等数量的正电粒子（离子）与负电粒子（电子）^[3]。在辉光放电的等离子体中，电子容易被外电场加速，等离子体中对反应气体的能量供给主要是通过电子的动能进行的。电子的动能 KT_e 为 1—10eV，甚

至更高。典型的化学键的结合能为 1—10eV。这意味着电子具有足够的能量来打断气体分子的化学键，并使之分解。当电子由于电场加速获得能量以后，通过与气体分子的非弹性碰撞，就会使气体分子电离（离化）或者使其分解，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，放置衬底的下电极附近也存在有一较小的离子层电场，所以衬底也受到某种程度的离子轰击。因而分解产生的中性物依靠扩散到达反应室器壁和衬底。这些粒子和基团（这里把化学上是活性的中性原子和分子物都称之为基团）在漂移和扩散的过程中，由于平均自由程很短，所以都会发生离子-分子反应和基团-分子反应等过程。到达衬底并被吸附的化学活性物（主要是基团）之间发生表面反应的结果就使得薄膜生长。

下面具体分析一下 SiH_4 和 H_2 等离子体中各基团和离子的产生过程。

1、初级反应：

SiH_4 分解形成各种 $\text{SiH}_n(n=0\sim 3)$ 基团的反应式及所需能量 ΔH 分别如下^[2]：

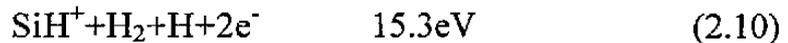
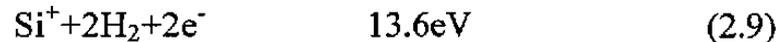
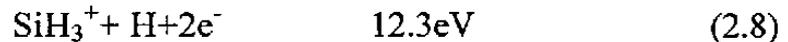


H_2 的离解是：



因此，由上面可看出：对于反应式（2.2）和（2.5）如果再增加 4.5eV 的能量，将产生的是氢原子而不是氢分子，而（2.4）式如果再增加 9.0eV 的能量，也将直接产生 4 个氢原子，这就说明：外加的能量使等离子体中的电子能量增加时，对应产生的反应前驱物中氢原子的数量将增多。

能产生稳定离化物的电离反应和相应所需要的能量为^[2]：

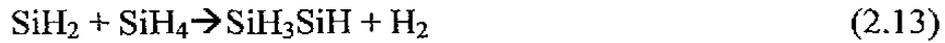
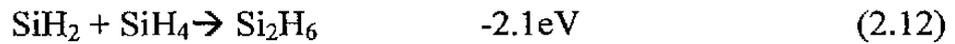
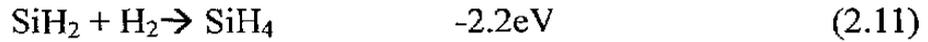


通过各种等离子体的诊断，目前都未观察到有关 SiH_4^+ ，因为此种离子的稳定性很差。

由上面给出的等离子初级反应所需要的能量来看， SiH_2 、 SiH_3 基团以及 H 和 H_2 的比例最大。

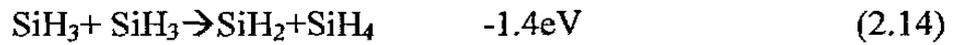
2、次级反应主要包括：反应的初级产物与原始物之间，反应产物与电子之间，以及产物与产物之间的反应。由于初级产物中 SiH_2 、 SiH_3 基团的浓度比较大，因此，次级反应主要是围绕着这两种基团而进行的。

与 SiH_2 相关的反应^[2]：



后两种反应决定了上述 SiH_4 一级反应的产物中 SiH_2 的大部分反应。其中，反应(2.12)是插入反应。 SiH_2 插入到 SiH_4 中可能产生激活的化合物 Si_2H_6^* 。 Si_2H_6^* 即可通过碰撞而达到稳定的 Si_2H_6 ，也可通过分解产生 SiH_3SiH 和 H_2 。由反应式(2.13)得到的 SiH_3SiH 也可插入到 SiH_4 中，从而产生 Si_3H_8 。通过相类似的反应，上述的反应可继续进行，从而产生更高硅烷聚合物 Si_4H_{10} 、 Si_5H_{12} 、 Si_6H_{14} 等。事实上，在辉光放电中大量存在的是稳定的 Si_2H_6 和 Si_3H_8 。这种“链式的插入反应”是硅烷分解过程中通常出现的“粉末”的形成原因。

与 SiH_3 相关的反应^[2]：



式中的双星号表示该乙硅烷分子具有 3.2eV 的内能，如果能量得以释放会形成稳定的分子，反之则会断裂为一个 SiH_4 分子和 SiH_2 分子。

由于在一般沉积条件下，初级反应生成物中对应的离子浓度不是很高，主要的是 SiH_2^+ 离子与硅烷的反应。



其中式(2.16)的反应几率最高，所以一般等离子体中的离子主要是 SiH_3^+ 。

通过以上的分析可看出：硅烷等离子体中的组分相当的复杂，各组分之间的变化强烈的依赖于沉积条件。有研究表明^[4]：如果用纯硅烷在功率比较大时，等离子体中的基团主要是 Si，但在功率比较小时，对应各基团的浓度由高到低依次为 SiH_3 、 SiH 、Si 和 SiH_2 。

§2.1.3 硅薄膜的生长过程^[2]

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。被吸附的硅原子或含硅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。生长表面以悬键裸露的方式与等离子体接触的可能性很小，通常情况下都是被氢钝化了的。反应从硅原子或从含硅基团插入生长表面的一个 Si-H 键，从可动的吸附状态变成不可动的吸附状态开始，到与邻近硅原子成键后结束。对于含氢活性基团，放氢应是这种反应中不可缺少的基本过程。

SiH_4 等离子体中的 SiH_2 和 SiH_3 和 H 是重要的成膜反应物。因此，分别以这三种基团为例，讨论一下具体的成膜情况。图 2.1 给出 SiH_2 基团与生长表面的作用过程，具体可用以下几个表达式来表达：

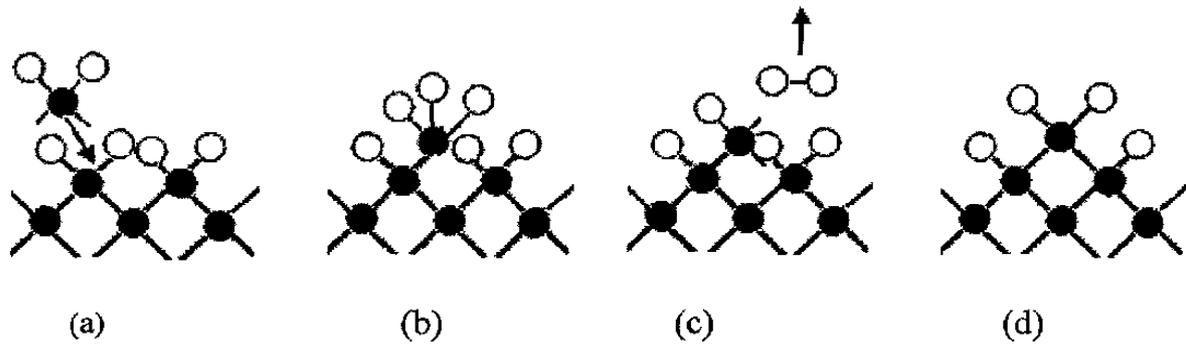
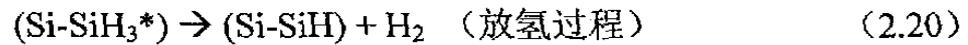
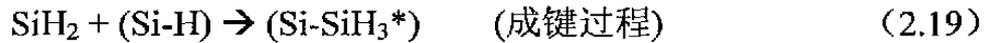


图 2.1 SiH_2 基团与 a-Si:H 生长表面的相互作用的沉积过程^[2]

(a) 吸附；(b)成键；(c)放氢；(d) 联网

●表示硅原子；○表示氢原子；●表示悬键

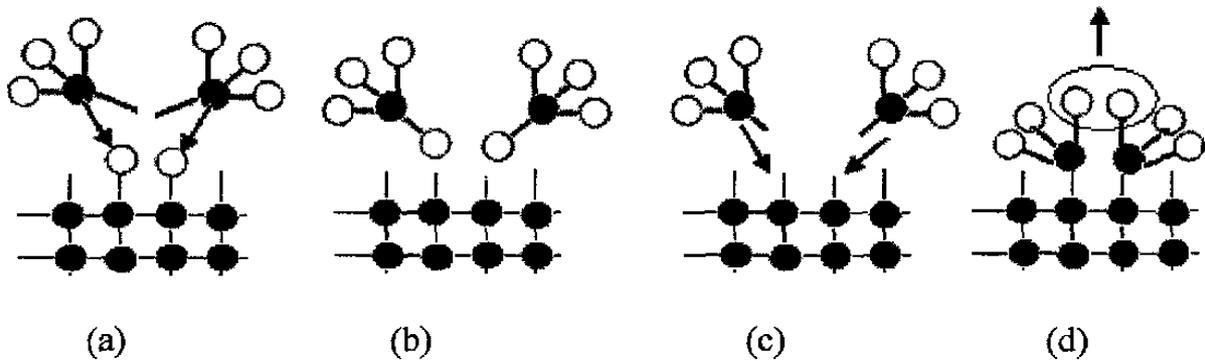
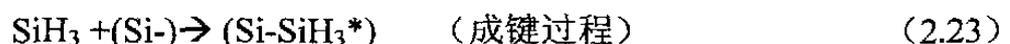
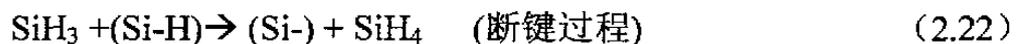


图 2.2 SiH_3 基团与 a-Si:H 生长表面的相互作用的沉积过程^[2]

(a) 吸附；(b)成键；(c)放氢；(d) 联网

●表示硅原子；○表示氢原子；●表示悬键

SiH_3 参与的过程与此相近，不同之处在于它被表面吸收的方式。



随后的放氢以及与 Si-Si 键合，同 Si-H_2 基团沉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_3^*) 之间的 (Si-H) 合并而实现。具体如图 2.2 所示。

在成膜反应过程中,还有一个很重要的反应前驱物——原子氢。原子氢在薄膜沉积过程中的作用也比较复杂。它可能夺走生长表面一个与 Si 成键的氢,形成一个稳定的氢分子,从而在生长表面产生一个悬键;也可能补偿一个悬键形成 Si-H 键;它还可能断开一个 Si-Si 键,产生一个悬键和一个 Si-H 键,从而使膜中悬键和 H 密度同时增加,如图 2.3(a)所示。此外,当由等离子体流向生长表面的原子氢流密度大于含 Si 产物的流密度时,一个表面 Si 原子与下一层 Si 原子之间的全部 Si-Si 键就有可能被原子氢断开而脱离生长表面,这就是原子氢对 a-Si:H 的刻蚀作用,图 2.3(b)所示。由此看出,原子氢对生长表面的腐蚀与含 Si 产物对生长表面的作用,构成 a-Si:H 等离子体沉积过程中两个相互竞争的方面,薄膜沉积速率的大小决定于这两个表面反应的相对速率。

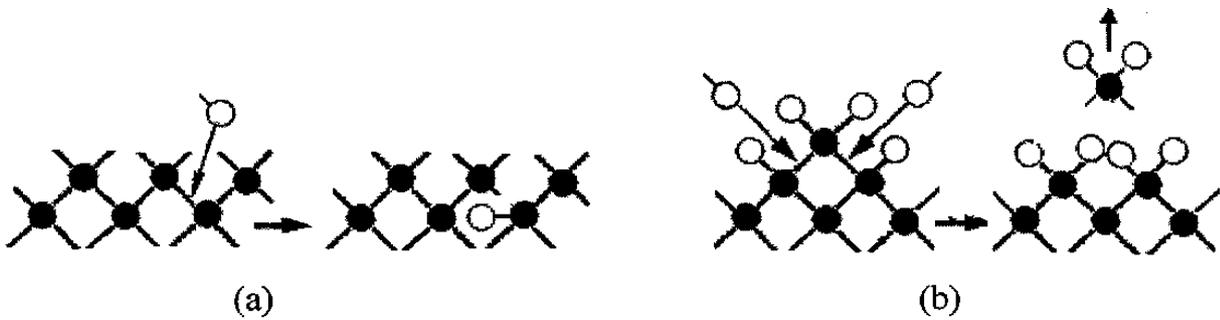


图 2.3 (a)原子氢的断键作用; (b)原子氢对硅生长表面的刻蚀作用^[2]

根据以上三种气-固界面相互作用的模型不难理解 a-Si:H 中含有一定数量的氢和悬键(甚至空隙等其它缺陷)的原因。从图 2.1 和 2.2 不难看出,连续的 Si-Si 网络的形成,要求每一处吸收 SiH₂ 或 SiH₃ 基团的地方,都要在足够近处存在另外的 Si-H 键,以帮助其放氢及放氢后价键的饱和。如果这个条件不能保证,则当生长过程已由其它吸收基团继续下去之后,此处便会留下未饱和的悬键或被氢饱和的悬键。在参与沉积的基团活动性较小,或沉积速率较快的情况下,这种情况尤其容易发生。氢原子的夺氢作用和断键作用无疑将进一步摧毁被吸收基团的放氢环境,对薄膜的致密生长无益。

§2.1.4 微晶硅薄膜生长模型简述

近年来,对于微晶硅薄膜沉积机理已经进行一些研究^[5-9]。具体主要是建立了三种模型,它们各自在一定的程度上可以描述微晶硅薄膜的沉积机理。这三种模型分别是:表面扩散模型、选择刻蚀模型和化学退火模型。

1990 年 Matsuda 等人^[10]提出了“表面扩散”模型,也称氢覆盖模型。这种模型认为:用 H₂ 高稀释硅烷,等离子体中有大量的原子氢覆盖在薄膜表面。当氢原子复

合反应形成氢气时,在薄膜的表面产生能量,这样就提高了反应前驱物在薄膜表面的扩散长度。这样反应基团能够找到一个稳定的位置,使薄膜表面平滑且产生晶核。这种模型能够解释:微晶硅的晶粒尺寸随频率的增加而增大^[11]。但如按该模型,则生长的微晶硅薄膜就应该是平滑薄膜而且没有空洞,但所得到的结果却与其相反。

此外,在1991年Fang等人^[12]提出了“选择性刻蚀”模型。这种模型认为在生长微晶硅薄膜时,存在着相互制约的两个过程,一种是薄膜的正向生长过程,另一种是反向的刻蚀过程。而且对a-Si:H薄膜的刻蚀有一个取向的问题。1993年Heinze等^[13]结果表明:纯氢等离子体对a-Si:H薄膜的刻蚀速率很大。用这种模型可以对不同频率^[14]制备薄膜的结构进行一定的解释。在频率比较高时,空洞的形状类似于一些裂纹(crack-like)。由于其形状沿长度方向的不均匀变化,说明裂纹的形成不是由于应力作用。这些大的空洞缺陷在生长初期特别显著,即衬底和薄膜的界面处。这说明晶粒和晶核间的无序区域可能被腐蚀掉了。这样在高激发频率下,微晶硅薄膜的生长是在晶核密度比较少的基础上生长的。逐渐长大直到邻近的晶粒互相碰撞。因此,一旦晶粒互相接触、碰撞,柱状生长就保持下去,每一个柱状晶体中的主要成分是由一些具有同一结晶取向的小晶粒组成。在频率比较低时,刻蚀不是那么明显,结果导致晶粒之间有非晶生长。晶核密度相应的比高频率的时候高。这样由于晶核密度较高,其后柱状晶体的直径相应的就要减少;而且低频时,晶粒之间有很大的应力,结果导致晶粒方向杂乱无章。但对于低频时“球形空洞”(Spherical voids)的形成,则很难用这个模型来解释。但在1986年Haasen^[14]等人的实验支持过这个模型,他们曾发现材料在高温的作用下出现了圆形空洞和气泡,而且空位和气体分子是可以移动的。这样就允许材料的运输和重组,结果产生了大量的圆形空洞。不过他们的模型对低温下制备样品也出现这种情况,用这种模型则是无法解释了。

1991年Perrin^[15]提出“化学退火”模型。此模型认为H和SiH键的反应在生长微晶硅薄膜中起关键作用。认为反应的区域不仅只是在薄膜的表面区域,此反应也发生在生长区域甚至于延伸到薄膜下面的深层次区域。由于H和SiH的反应是放热的反应,结果导致衬底的温度增高,这样就形成微晶硅。同时也认为对a-Si:H材料的刻蚀有一个择优的方向。用这种模型可以解释前述观察到的“球型空洞”实验,氢进入到生长区并发生化学反应能够导致结构重组,这样就导致了“球型空洞”的形成。

从上面的分析我们可以看出:三种微晶硅生长模型各自并不能很好地解释微晶硅生长的所有实验结果。有的时候需要几种模型结合,来分析所得到的实验结果。因此,对于薄膜微晶硅材料的生长模型还需要进一步深入研究。

§2.2 微晶硅材料及电池的制备

§2.2.1 微晶硅材料和电池的制备技术及其原理

目前,制备微晶硅材料和电池的主要技术有:传统的射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)、高压耗尽射频等离子体增强化学气相沉积(HPD+RF-PECVD)、超高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)和高压耗尽超高频等离子体增强化学气相沉积(HPD+VHF-PECVD)的方法,以及热丝化学气相沉积(HW-CVD)和光化学气相沉积(Photo-CVD)等。

1、射频等离子体增强化学气相沉积(RF-PECVD)

传统的RF-PECVD是最早广泛用于沉积微晶硅的技术,此种方法为制备出微晶硅材料,通常采用低的沉积气压、低的硅烷浓度^[16],结果制备薄膜的沉积速率很低(低于 $1\text{\AA}/\text{s}$),后来人们通过提高沉积气压、增大辉光功率,即高压、高功率的HPD+RF-PECVD的方法^[17,18],结果制备薄膜的质量和沉积速率都有了一定程度的提高。HPD-RF-PECVD技术的优点是:在高气压条件下,各种离子或基团碰撞几率增加,相应的轰击能力降低,防止了高能粒子对生成的微晶表面的破坏。同时使用高功率使硅烷耗尽,抑制原子氢被硅烷的消耗,从而能够提供足够高密度的原子态氢。这些足够多的原子氢,一方面能够刻蚀生长表面的弱键,另一方面也可钝化制备微晶硅薄膜中出现的晶粒间界,很大程度地降低了缺陷态密度,从而制备出高质量的微晶硅材料和电池。但HPD+RF-PECVD技术存在着一些问题^[19]:① 反应时腔室中会形成大量的粉尘,使薄膜易出现许多微空洞。② 需要消耗大量的原材料,特别是氢,不利于降低成本。③ 需要高的激发功率,这将耗费大量的能量。

Rodchek等人采用HPD+RF-PECVD方法在 $10\text{\AA}/\text{s}$ 和 $5\text{\AA}/\text{s}$ 的沉积速率下在 $10\times 10\text{cm}^2$ 的衬底上制备出面积为 $1\times 1\text{cm}^2$ 电池,分别得到了转化效率为6.6%和8.1%的太阳电池^[20]。Repmann等人采用HPD+RF-PECVD方法,在沉积速率约为 $5\text{\AA}/\text{s}$ 的情况下,在 $30\times 30\text{cm}^2$ 的衬底上制备出效率为7.3%的电池^[21]。

2、超高频等离子体增强化学气相沉积技术(VHF-PECVD)

围绕着提高微晶硅薄膜的沉积速率和质量,人们发展了新的沉积技术。自从1987年瑞士Shah小组首次报道在70MHz激发频率下,制备出了沉积速率达 $21\text{\AA}/\text{s}$ 的非晶硅薄膜以后^[22],许多国家的实验室开始采用VHF-PECVD技术制备大面积、高沉积速率的a-Si:H薄膜,同时这一技术成为制备微晶硅材料和太阳能电池的研究热点。因为同传统的PECVD相比,VHF-PECVD技术在提高微晶硅薄膜的沉积速率的同时所制备的微晶硅薄膜质量也比较好。目前高效率的微晶硅电池报道的数据,基本上都出自采用此种沉积技术。下面将具体分析VHF-PECVD的沉积机理。

各国的研究小组通过实验都证明了提高PECVD的激发频率,可以大大提高硅薄膜的沉积速率,但对激发频率与沉积速率的关系以及沉积速率提高的沉积机理的认识各不相同。图2.4是不同的实验室获得的激发频率与沉积速率的关系曲线^[23]。从图中

可以看出：不同的实验室得出的薄膜沉积速率随频率的变化规律是不一样的。但在频率小于 70MHz 的这一范围内，薄膜的沉积速率随激发频率增大而逐渐增加。

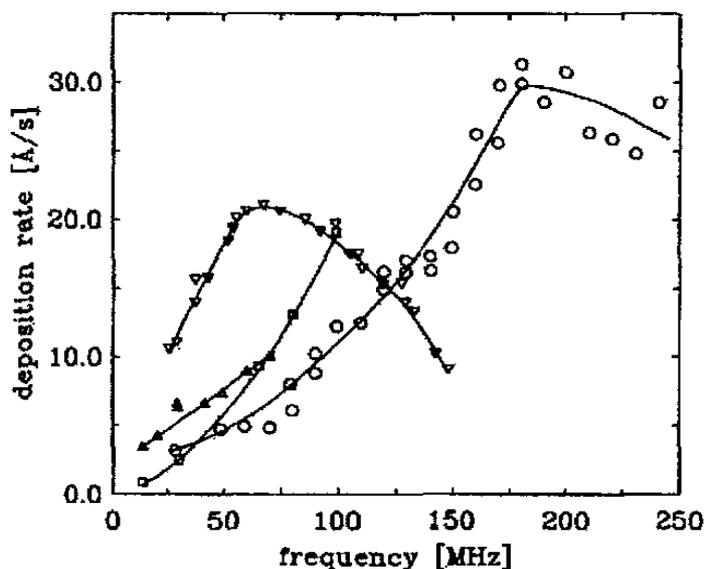


图 2.4 沉积速率和频率的关系^[23]

目前，对于 VHF-PECVD 技术提高薄膜沉积速率的原因有两种解释，一种解释认为：高的激发频率提高了电子密度，降低了每个电子的平均能量，这样大量的低温电子同反应气体碰撞，产生的反应前驱物增加^[24,25]，使得薄膜的沉积速率得以提高。同时由于鞘层电压降低，电场强度也随之降低，用于加速离子的能量减少，使得离子能量随之降低^[26]，从而降低了其对薄膜表面的轰击，使薄膜的质量提高^[27]。另外一种观点认为：沉积速率的提高归因于离子通量（ion flux）和正离子撞击生长膜所对应的能量分布^[28]。频率的增高导致离子能量降低的同时离子通量增大。因离子通量的变化趋势与沉积速率的变化趋势基本一致，故频率增加导致离子通量增加，促进了薄膜表面的反应，从而提高了沉积速率；又由于这些大量的离子其能量并不是很高，所以轰击力并不强，因此能在导致沉积速率提高的同时也能保证薄膜质量。

针对 VHF-PECVD 技术，其主要优点如下：1、对于空间等离子体，由于高的电源激发频率，结果提高了等离子体中反应基团的密度，降低了离子所具有的最大能量，从而降低了离子对薄膜表面的轰击，提高了制备薄膜的质量。2、对应制备的薄膜，由于高的电源频率导致空间等离子体的上述变化，结果对应微晶硅薄膜的沉积速率增加；对无序区域的刻蚀速率增加；制备薄膜的晶粒尺寸增大，材料的迁移率和晶化率提高；晶粒内部及晶粒之间的无序程度降低；3、由于高频率条件下，制备的材料易于晶化，就可以采用较低的衬底温度制备微晶硅薄膜，这样就可使用廉价的衬底。4、由于 VHF 提高了薄膜的沉积速率，这样也减少了其它污染物进入到薄膜中几率，提高了薄膜的质量。5、在 VHF 等离子体中，大量的电子既增强了硅烷的分解，同时也

增强了氢的分解。而氢分解的增强将导致正生长的薄膜暴露于大量的原子氢的包围之中，这样加强了晶粒间界的钝化，结果提高了制备薄膜的质量。正是由于以上的优点，使得 VHF-PECVD 技术在制备高质量的微晶硅材料和电池方面得到了各个研究小组的关注。

这里有一个问题需要注意：当频率过大时，电子密度很高，电子的平均能量降低，由 $e(\text{高速}) + \text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_4^* + e(\text{低速})$ 可知， SiH_4^* 的能量降低，则由 SiH_4^* 分解的反应前驱物的能量也降低，这样使它们的扩散长度变短，因此在一定的频率条件下，一定要合理选择电极间距，否则会因受激发原子团能量较低而不能到达薄膜的表面，加大空间反应，结果反而降低了薄膜的沉积速率。

虽然 VHF-PECVD 技术也有它存在的问题：频率过高会导致制备大面积微晶硅薄膜均匀性不佳。但 Takatsuka^[29] 等人在 60MHz 的情况下，采用新的电极结构在 $40\text{cm} \times 50\text{cm}$ 的面积上制备的非晶硅/微晶硅叠层电池的组件效率已经达到 11.1%。因此，通过工艺条件的合理选择以及沉积系统的合理设计，这一问题有望得到解决。

德国的 Jülich 光伏研究所，Mai 等人在 2004 年第 16 届欧洲光伏会议上报导：采用 HPD+VHF-PECVD 技术制备单结微晶硅太阳电池的效率达到 9.8%^[30]。

3、热丝化学气相沉积 (HW-CVD)

热丝化学气相沉积 (HW-CVD) 是近年来发展起来的一种新的薄膜制备方法^[31,32]。在此方法中，沉积气体首先被靠近衬底处的热丝分解，然后在没有等离子体参与的情况下在低温衬底上沉积薄膜。利用 HW-CVD 生长微晶硅时，硅烷分解的充分、利用率高，沉积微晶硅材料的速率很高。高的热丝温度虽然可以提高薄膜的沉积速率、薄膜的晶化率和晶粒尺寸，但它降低了热丝的寿命，由于高温热丝自身的挥发，易造成对材料的污染，而且由于温度的提高，热丝对衬底的辐射程度增大，相当于提高了衬底的温度，使得制备材料的晶界缺陷不能被氢很好的钝化^[33]，结果制备材料中的缺陷态密度反而更高。缺陷态密度的提高会导致有效光生载流子的减少（外部量子效率的降低），对电池的性能影响很大^[34]，因此限制了高速生长的微晶硅材料在太阳电池中应用。

目前，Klein 等人^[35]采用 HW-CVD 技术虽然制备出了效率达到 9.4% 的单结微晶硅电池，但其沉积速率只有 $1\text{\AA}/\text{s}$ ，但 HW-CVD 同 PECVD 技术相比，其制备电池的开路电压比较大^[36]，而且其沉积设备也简单，这是它的一大优点。

4、光化学气相沉积 (Photo-CVD)

国际上采用此技术制备微晶硅材料和电池的不是很多，主要是日本东京工业大学在 80 年代就采用此方法。在 2003 年 5 月，日本大阪市召开的第三届世界光伏能量与转换会议 (WCPEC-3)^[37] 上报导制备电池效率达到 7.3%，衬底是绒度为 36% 的 SnO_2 ，

此方法的优点是制备的薄膜和电池性质较好，但缺点是沉积速率太低。

因此，综合上面沉积技术的分析，本实验决定采用 VHF-PECVD 技术制备微晶硅材料和电池。

§2.2.2 VHF-PECVD 沉积系统

在位监测多功能薄膜制备系统

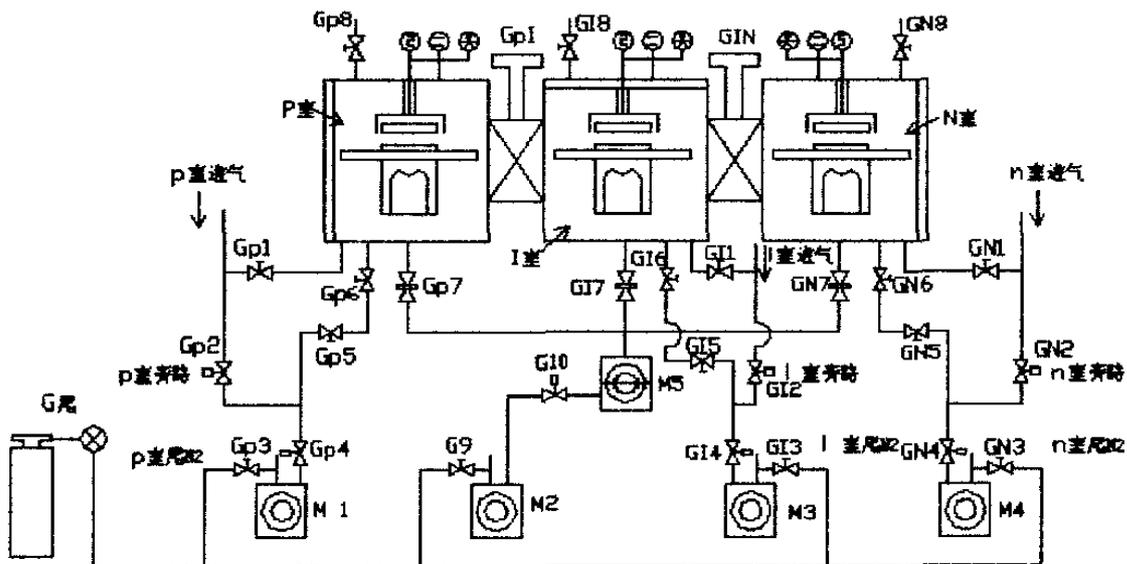


图 2.5 实验用三室 PECVD 沉积系统

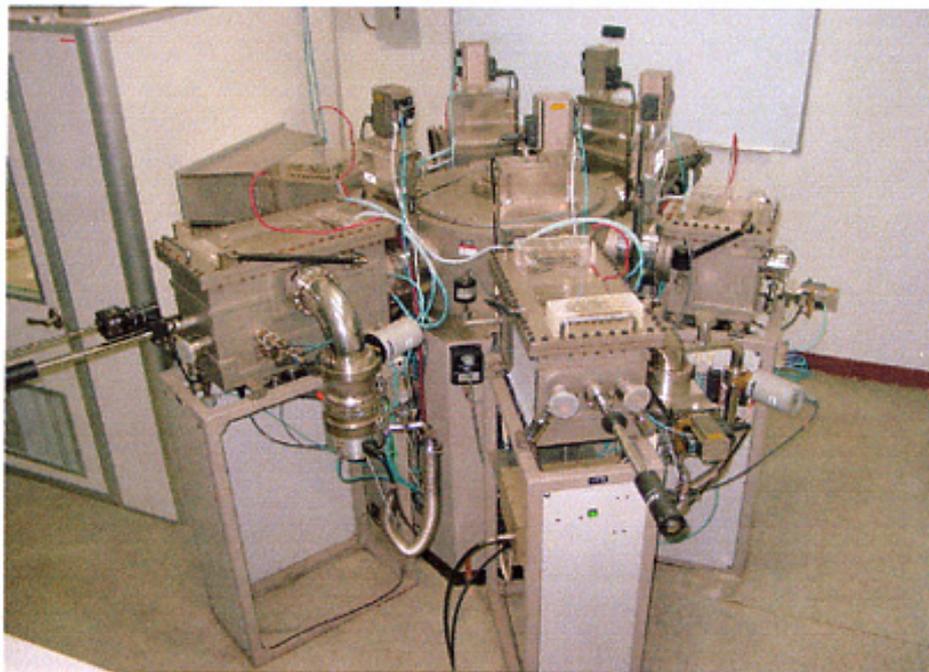


图 2.6 实验用多功能 CVD 系统(Cluster CVD System)

图 2.5 是本论文实验材料研究初期所使用的三室 PECVD 沉积系统图。它由三个真空反应室线列连接。每个反应室之间用闸板阀隔离。由左到右依次为 p 室、i 室和 n 室。使用该系统不仅使界面免于暴露在大气中，而且可防止硼和磷的交叉污染。对于本征吸收 i 层，在微晶硅电池中的厚度要达到 $1.0\text{--}2.0\mu\text{m}$ 。用常规的 RF-PECVD 方法，薄膜沉积速度较慢。因此在 i 反应室中，采用 VHF-PECVD 技术，沉积微晶硅电池的 i 层。这样在获得高质量本征材料同时，缩短了薄膜沉积时间。

实验中采用的第二套沉积系统如图 2.6 所示。该系统将多个 CVD 真空室与一个配备机械手的中央传输真空室组成一个成辐射状的真空室群，使样品可以通过计算机自动控制方便地被输送到任意一个真空室进行薄膜沉积。两个计算机界面分别显示设备运行状态和工艺参数，具有高度的工艺灵活性。该系统包括 HW-CVD 和 VHF-CVD 两种目前制备微晶硅材料和电池的最常用技术。高的本底真空 ($1.7\times 10^{-7}\text{Pa}$) 和半自动的操作，提高了薄膜和器件制备的可重复性。

§2.2.3 实验用衬底及电池前后电极的获得

实验中所有的微晶硅薄膜样品均在上面所示的三室连续沉积系统和多功能 CVD 系统中制备。制备薄膜所用衬底是经过 5% 的 HF 酸腐蚀 5 分钟的 Corning7059 玻璃和双面剖光的硅片。

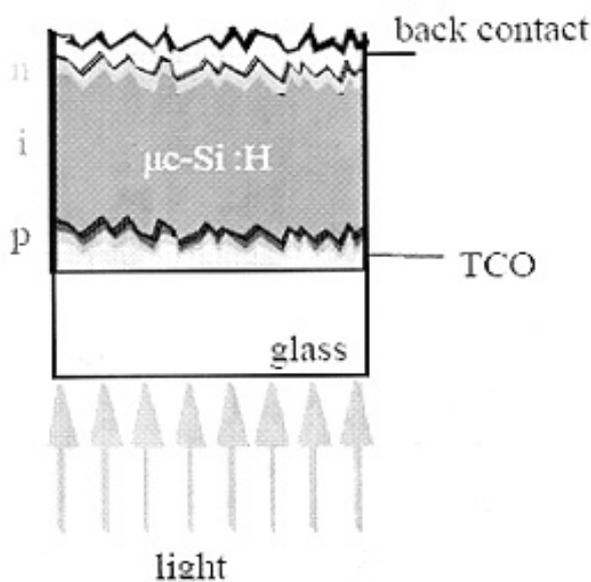


图 2.7 p/i/n 电池的基本结构^[19]

微晶硅太阳电池的基本结构可分为两种，即 p-i-n 和 n-i-p 型。两种电池各有其优点。本实验是在玻璃衬底上制备微晶硅电池，采用 p-i-n 型微晶硅太阳电池结构。其基本结构如图 2.7 所示。前电极 TCO 为 SnO_2/ZnO 复合膜或溅射后经过 0.5% 盐酸腐

蚀的 ZnO 薄膜(其中 SnO₂ 玻璃为日本 Asahi 公司生产的绒度为 13% 的透明导电玻璃)。背电极为 Al、ZnO/Al 和 ZnO/Ag/Al。

§2.3 微晶硅材料特性表征方法

§2.3.1 材料电导、激活能的测量原理

微晶硅薄膜电学特性主要通过电导、电导激活能予以表征。微晶硅薄膜的光电导测量是在 AM1.5, 100mW/cm² 的光照条件下, 采用真空蒸铝的共面电极结构, 电极间距为 0.055cm, 电极为方形, 长为 1.6cm。测量时相邻两电极之间施加 3V 的直流电压, 电流通过 Keithley 617 型繁用表测量。电导率由下面公式求出:

$$\sigma = \frac{I \cdot w}{L \cdot d \cdot U} \quad (2.24)$$

上式中, U 为两共面电极之间的电压, w 为电极间距, L 为电极长度, d 为微晶硅薄膜的厚度, I 为测量的电流。

激活能 E_a 的测量是在真空状态下进行, 通过在 20°C~200°C 的范围内, 测量薄膜暗电导率随温度 T 的变化 $\sigma_d(T)$, 再根据以下的公式^[38]计算获得。

$$\sigma_d(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

式中 σ_0 为材料的最小金属电导率, k_B 为玻尔兹曼常数。

§2.3.2 拉曼(Raman)散射光谱材料分析原理

就硅薄膜来说, 拉曼散射光谱可以用来监测材料中的晶化率。通常对于微晶硅薄膜, 材料对应的非晶峰和晶体峰的波数位置是不一样的。图 2.8 给出了典型的单晶硅片上对应的拉曼谱峰的图。晶体硅对应的峰位在 520cm⁻¹ 处。这个峰对应着晶体硅中的类 TO 模式。对于晶化率比较高的微晶硅薄膜, 对应拉曼谱峰的位置非常靠近晶体硅, 但有些偏移, 通常在 518 cm⁻¹ 处。对应峰宽也要大于晶体硅的峰宽。微晶硅的峰也不象晶体硅的峰那样对称。而对于非晶硅薄膜, 其对应的拉曼峰在 480cm⁻¹ 处, 是非晶硅的类 TO 模式。对于晶化率不是很高的非晶/微晶过渡区材料, 其材料中的主体峰位仍然在 520 cm⁻¹ 左右, 但对应的短波数端的强度明显增大, 显示样品中非晶成分比较多。

通常用如下的公式来计算材料的晶化率:

$$X_C = \frac{I_c}{I_c + I_a} \quad [40] \quad (2.26)$$

其中 I_c 和 I_a 分别对应的是晶体部分和非晶部分的积分面积。一般通过高斯三峰拟合进行解谱分析。其中 I_a 对应的峰保持在 480cm^{-1} 处，而 I_c 包括的两个峰则分别在 520cm^{-1} 和 510cm^{-1} 附近。

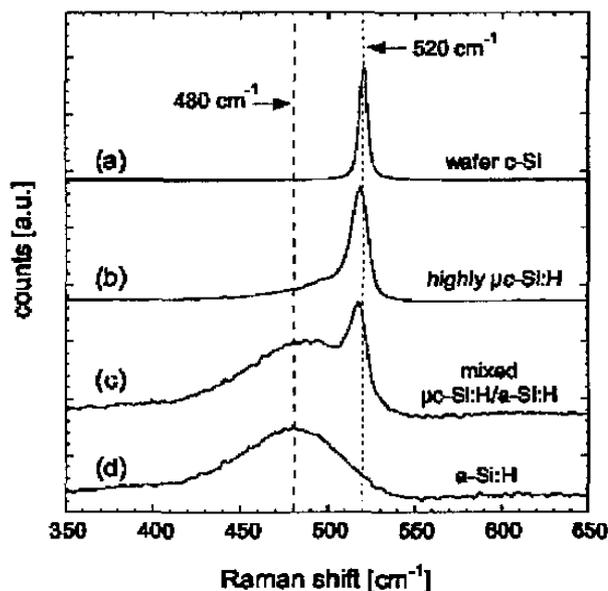


图 2.8 不同结构硅薄膜的拉曼谱图^[39]

理论分析表明：不同波长的激光器其探测深度是不一样的^[41]，632.8nm 的 He-Ne 激光器，其探测深度可达到 1000nm，因此，对于厚度大于 500nm 的薄膜，要衡量其晶化率，选择 632.8nm 的 He-Ne 激光器比较好。

利用拉曼谱测试得到的峰位相对于 520cm^{-1} 的红移，可以近似的估计一下样品的晶粒尺寸。具体的表达式如下^[42]：

$$\Delta\omega = -A \frac{a}{L} \gamma \quad (2.27)$$

其中， $\Delta\omega$ 为材料拉曼峰位相对于晶体硅的偏移， a 为晶体硅的晶格常数 (0.5431nm)， L 是相应材料的晶粒尺寸，这里根据 Jian^[42]给出的结果： $A=47.41\text{cm}^{-1}$ ， $\gamma=1.44$ 。

本实验中采用 632.8nm 的 He-Ne 激光器，拉曼仪器型号为：MKI Renishaw 2000。

§2.3.3 光热偏转谱(PDS)工作原理

目前，有很多方法用于研究材料中缺陷态，如恒定光电导法 (CPM)、电子自旋

共振 (ESR) 和光热偏转谱 (PDS) 等^[43-45], 但是 CPM 和 ESR 法都不能完整地反应材料的缺陷态, CPM 法只能测得与材料输运性质相关的缺陷态。ESR 也只能测得缺陷态的一部分, PDS 则能够比较准确的反应薄膜的光吸收情况, 特别是次带吸收。

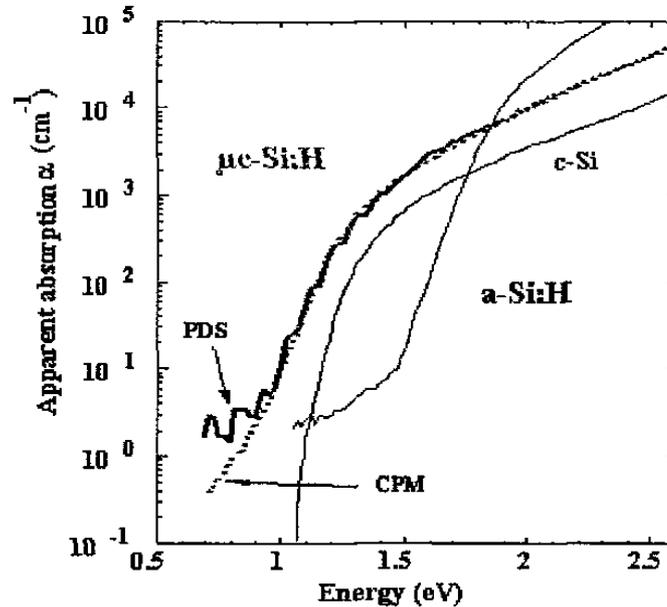


图 2.9 不同结构硅膜的吸收随光子能量的变化^[47]

光热偏转谱 (Photothermal Deflection Spectroscopy—PDS) 的原理是^[46]: 当一束激发光 (pump beam) 垂直照射到材料表面, 材料吸收光子能量最终转化为热量, 热量传输造成材料吸收光子处的一个温度场, 该温度场将直接影响材料周围介质的折射率。折射率将有一个随温度变化的分布, 显然这与光吸收相关。当一束探测光经过介质温度场时, 探测光将发生偏转。用位置敏感器测出探测光的偏转量, 就可以知道材料的吸收情况。变换激发光束波长, 可以得到一个完整的吸收谱, 通过材料的光吸收来了解材料的性质。图 2.9 给出了典型的非晶硅、晶体硅和微晶硅的 PDS 测试曲线, 以及微晶硅的 CPM 测试结果^[47]。

§2.3.4 X 射线衍射(XRD)基础理论^[48]

我们知道, 晶体对 X 射线产生的衍射现象是 X 射线散射的一种表象。但 X 射线与晶体中诸原子中的电子作用时, 在一定的条件下会在空间各个方向产生散射。由于原子在空间呈周期排列, 因而这些散射只能在某些方向上叠加而产生干涉现象, 造成衍射峰。

具体计算晶粒尺寸用 Debye-Sherrer 公式计算:

$$L = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos\theta} \quad [48] \quad (2.28)$$

式中 k 为常数 ($k=0.9-1.0$), λ 是入射的 X 射线波长。

本实验所用 X-Ray 衍射测试仪器是 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪。该衍射仪采用的 X 射线光源的 Cu K_α 线, 波长为 0.154nm 。 $5^\circ-70^\circ$ 扫描范围。

§2.3.5 傅立叶变换红外(FTIR)吸收谱^[2]

在一定的温度下, 固体中的每一个原子及其相关基团都可以在其平衡位置附近以某些固有的频率振动。当入射光子的能量与实验样品中某一振动模式的固有频率相适应时, 该光子即因激活这一振动模式而被样品吸收。测量样品对入射光的透过率随光子的能量变化, 会发现透过率曲线上有一些极小值, 这些极小值所对应的频率, 就是各种振动模式的固有频率。因为入射光的波长在红外的范围, 通常被称为红外吸收谱。通过对红外吸收谱的分析, 可以获得样品的原子组成及相关基团组成方式的信息^[2]。

红外吸收所揭示的固体原子振动模式可分成两类。一类是成键原子之间有相对位移的振动模式, 包括键长有变化的伸缩模和键角有变化的弯折模。另一类是成键原子之间没有相对位移的转动模式, 包括摆动、滚动和扭动三种。对于非晶硅的 Si-H 键, 组态越复杂, 振动模式越多。非晶硅的红外吸收谱在 630cm^{-1} 附近的模式包含了 SiH、SiH₂ 和 SiH₃, 因此, 通常以此位置对应的吸收来估算薄膜中 H 含量^[49], 具体公式如下所示:

$$C_H = \frac{N_H}{N_H + N_{Si}} \% \quad (2.29)$$

$$N_H = A \int_{\omega} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.30)$$

其中 $A=1.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-2}$, $N_{Si}=5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 为薄膜中的 Si 原子密度。其中 $\alpha(\omega)$ 由下式求出:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{T_0(\omega)}{T(\omega)} \quad (2.31)$$

其中 $T_0(\omega)$ 为薄膜衬底的红外透过率, $T(\omega)$ 为衬底和薄膜共同的红外透过率, d 为衬底上的薄膜厚度。

对制备的硅基薄膜材料, 其微结构因子用如下公式来表征^[50]:

$$R = \frac{I_{2100}}{I_{2100} + I_{2000}} \% \quad (2.32)$$

$$R' = \frac{I_{620}}{I_{620} + I_{640}} \% \quad (2.33)$$

其中 R 和 R' 分别表示 SiH 伸张键和摇摆键的微结构因子, 它的大小和材料结构

有一定的关系。

实验中采用 Nicotel 公司 Magna-560E.S.P 型傅立叶变换红外光谱仪进行 FTIR 测量, 测试范围为 400cm^{-1} - 4000cm^{-1} , 分辨率大于 0.09cm^{-1} , 200 次重复扫描。

§2.3.6 二次离子质谱(SIMS)原理简介^[51]

二次离子质谱利用能量约为 1-20keV 的聚焦离子束(称为一次离子束)对样品表面进行稳定的轰击。被轰击的表面微区处于激发状态, 其中将有一部分原子获得较大的动能而逃逸出。一次离子能够贯穿表面几个原子层而到达固体样品内的一定深度, 在贯穿过程中, 产生一系列的级联碰撞, 于是一次离子就直接地把它的能量传递给晶格原子。上述级联碰撞中的一部分原子的运动方向是指向表面, 它把部分能量传递给表面, 从而引起表面粒子的反射, 形成离子刻蚀或离子溅射过程。溅射离子中大部分是中性的原子或分子, 小部分是带正电荷或负电荷的原子离子或分子离子, 这些溅射的原子离子和分子离子称为二次离子。由于二次离子本身就是固体表层(分析层)的原子组分, 因此, 二次离子的发射是进行物质表面分析的物理基础。

本实验中二次离子质谱(SIMS)深度剖面测试采用的是 Atomika 4000。测试时设备的本底气压低于 $1.0 \times 10^{-8}\text{Pa}$ 。用来测量溅射深度的表面光度仪是 Dektak3030。采用的一次溅射离子是 Cs^+ 。

§2.3.7 扫描电子显微镜(SEM)的工作原理^[52]

扫描电镜是用聚焦电子束在试样表面逐点扫描成像。试样为块状或粉末颗粒, 成像信号可以是二次电子、背散射电子或吸收电子。其中二次电子是最主要的成像信号。由电子枪发射的能量为 5~35keV 的电子, 以其交叉斑作为电子源, 经二级聚光镜及物镜的缩小形成具有一定能量、一定束流强度和束斑直径的微细电子束, 在扫描线圈驱动下, 在试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦电子束与试样相互作用, 产生二次电子发射(以及其它物理信号), 二次电子发射量随试样表面形貌而变化。二次电子信号被探测器收集转换成电讯号, 经视频放大后输入到显像管栅极, 调制与入射电子束同步扫描的显像管亮度, 得到反应试样表面形貌的二次电子像。

本实验所用的扫描电镜是日本 Hitachi 公司生产的, 型号为 S-3500N。

§2.3.8 原子力显微镜(AFM)的工作原理^[53]

原子力显微镜是利用微小探针与待测物之间交互作用力, 来呈现待测物的表面物理特性。所以在原子力显微镜中也利用斥力与吸引力的方式发展出两种操作模式: 利用原子斥力的变化而产生表面轮廓为接触式原子力显微镜(contact AFM), 探针与

试片的距离约数个埃；利用原子吸引力的变化而产生表面轮廓为非接触式原子力显微镜（non-contact AFM），探针与试片的距离约数十个 Å 到数百个 Å。

实验中主要采用的原子力显微镜有两种，型号分别是 SPI 3800N, SPA-400 和 Nanoscope-Multimode/Dimension。

§2.3.9 光发射光谱（OES）

为了更直接揭示辉光反应过程中发生的变化，采用 PR650 光谱光度计对等离子体辉光进行在线监测研究。通过 i 室的石英观察窗对等离子体进行观测，实验结构图如图 2.10 所示。PR650 光度计波长范围在 380~780nm。PR650 测量各种工艺条件下的等离子体发射光谱，通过超级终端输送到计算机中进行记录和绘图。在实际测试过程中，为了更如实反映电池制备过程中辉光光谱的变化，OES 谱的观测均在起辉 2 分钟后开始测量。

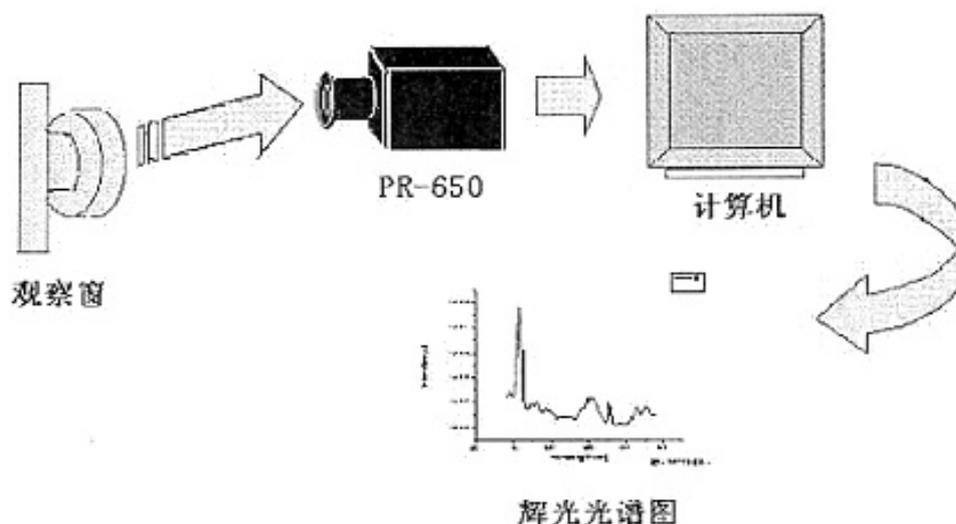


图 2.10 OES 测试实验装置图^[54]

§2.4 太阳能电池特性的研究方法

§2.4.1 太阳能电池及 I-V 曲线测试原理（光态和暗态）

太阳能电池的工作原理是光生伏特效应，它有三个必要条件：（1）入射光子必须能够产生非平衡载流子；（2）非平衡载流子必须经受一个由 pn 结或金属-半导体接触势垒所提供的静电场的漂移作用。（3）非平衡载流子要有一定的寿命，以保证能有效地被收集^[55]。

当太阳光照射到电池上时，电池吸收光子能量产生电子-空穴对。在电池内建电场作用下，光生电子和空穴被分离，光电池的两端出现异性电荷的积累，即产生光生

电压，这就是光生伏特效应。若在内建电场的两端引出电极并接上负载，则负载中就有光生电流流过，从而获得功率输出。这样，太阳的光能就直接转变成了可付诸使用的电能。pin 型结构是伴随非晶硅的发展而产生的一种新的电池结构。它与晶体硅太阳电池的主要区别是增加了一个本征层。已知非平衡载流子的输运依靠扩散和漂移。在非晶硅中，载流子的扩散长度很短（百纳米量级），光生载流子一旦产生，若该处

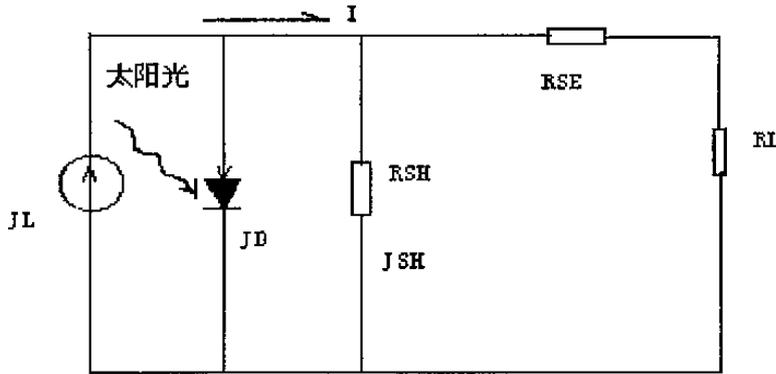


图 2.11 非晶硅太阳电池的等效电路^[56]

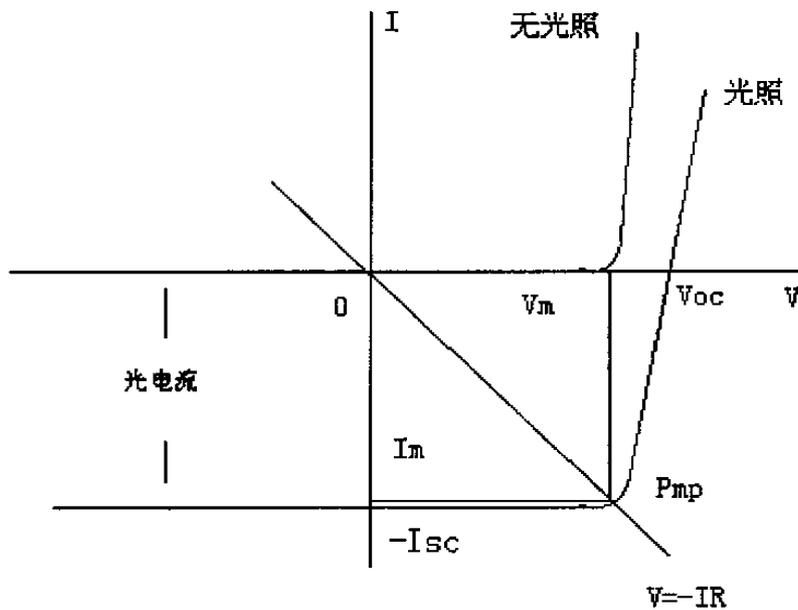


图 2.12 太阳电池典型的 I-V 曲线^[56]

或临近没有电场存在，则这些光生载流子由于扩散长度的限制将会很快复合而不被收集，因此附加强的内建电场是必要的。根据非晶硅的这一特点，要构成对光生载流子的有效收集，就要求在非晶硅太阳电池中光注入所及的整个范围内尽量布满电场，因此就设计出带有本征层的结构。在 pin 结构的电池中，由 pi 和 in 结形成的内建场几乎跨越整个本征层，该层中的光生载流子完全置于该电场之中，光生载流子一旦产生即可被此电场收集，从而可以明显的提高电池效率。图 2.11 是非晶硅太阳电池的等

效电路。其暗态和光照下典型的 I-V 特性曲线如图 2.12 所示。其中 V_{oc} 为开路电压, I_{sc} 为短路电流, V_m 和 I_m 分别为最大功率点 P_{mp} 处的最大工作电压和最大工作电流, 太阳能电池的填充因子 $FF = \frac{V_m \times I_m}{V_{oc} \times I_{sc}}$ 。电池的光电转换效率 $\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}}$, 式中 P_{in} 为照射到电池上的入射光功率密度。因此, 在 AM1.5 (一个半标准太阳光下功率密度 $P_{in}=100\text{mW/cm}^2$) 光照下, 电池的光电转换效率为 $\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{100\text{mW/cm}^2}$ 。

§2.4.2 量子效率测量原理^[57]

通过对太阳能电池量子效率的测量, 可以了解器件对光生载流子的抽取能力以及光吸收的情况。

量子效率是指: 每单位波长的入射光子激发出对光生电流有贡献的载流子的数目。由于光生电流和偏压有关, 因此对应的量子效率也跟应用的偏压有一定的关系, 具体计算表达式如下:

$$QE(\lambda, V) = \frac{j_{ph}(\lambda, V)}{e \cdot \phi(\lambda)} \quad (2.34)$$

其中 $j_{ph}(\lambda, V)$ 是光生电流密度, 而 $\phi(\lambda)$ 是入射光的量子通量。

通过对波长的全积分可以求出电池的光生电流, 具体的表达式如下:

$$j_{ph}(V) = e \cdot \int_{\omega} QE(\lambda, E) \phi(\lambda) d\lambda \quad (2.35)$$

§2.5 结论

本章首先给出了薄膜生长的物理过程, 然后以等离子体增强化学气相沉积非晶硅为原点, 阐述了等离子体的内部反应和具体的成膜过程, 并且也给出了目前对微晶硅生长机理提出的三种模型。对实验所用的沉积系统给予了一定的介绍, 同时也对制备材料和电池的一些表征手段给予了初步的阐述。

参考文献:

- [1] 戴道生, 韩汝琪, 《非晶态物理》, 电子工业出版社, 1989, P551-562
- [2] 陈治明, 《非晶半导体材料与器件》 科学出版社 1991, P56
- [3] 戴道生, 韩汝琪, 《非晶态物理》, 电子工业出版社, 1989, P240-242
- [4] J. C. Knights, R. A. Lujan, M. P. Rosenblum, *et al.*, "Effects of inert gas dilution of

- silane on plasma-deposited α -Si:H films". *Appl. Phys. Lett.*, **38(5)**,331(1981).
- [5] A. Matsuda "Growth mechanism of microcrystalline silicon obtained from reactive plasmas" *Thin Solid Films*, 337, 1-6(1999)
- [6] P. Roca Cabarrocas, N. Layadi, B. Drevillon, I. Solomon, "Microcrystalline silicon growth by the layer-by-layer technique: Long term evolution and nucleation mechanisms" *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 871-874(1996)
- [7] B. Kalache A.I. Kosarev, R. Vanderhaghen, P. Roca i Cabarrocas, "Ion bombardment effects on the microcrystalline silicon growth mechanisms and structure" *Journal of Non-Crystalline Solids* **299 - 302**, 63 - 67 (2002)
- [8] R. Brenot, R. Vanderhaghen, B. Drevillon, et al., "Transport mechanisms in hydrogenated microcrystalline silicon" *Thin Solid Films*, **383**, 53-56(2001)
- [9] R. Terasa, M. Albert, H. Gruger, A. Haiduk, A. Kottwitz, "Investigation of growth mechanisms of microcrystalline silicon in the very high frequency range" *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**, 95-99(2000)
- [10] A. Matsuda, T. Goto, "Materials issues in microcrystalline semiconductors", *MRS*, **164**, 3 (1990)
- [11] F. Finger, P. Hapke, M. Luysberg, R. Carius and H. Wagner, "Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge" *Appl. Phys. Lett.* **65(20)**, 2588-2590(1994)
- [12] M. Fang, J. B. Chevrier, B. Drevilion, "In situ investigation of the growth of microcrystalline silicon obtained by alternating deposition and hydrogen-etching sequences" *J. Non-Cryst. Solids*, **137-138**, 791(1991)
- [13] M. Heintze, W. Westlake, P. V. Santos, "Surface controlled plasma deposition and etching of silicon near the chemical equilibrium" *J. Non-Cryst. Solids*, **164-166**, 985(1993)
- [14] M. Luysberg, P. Hapke, R. Carius and F. Finger, "Structure and growth of hydrogenated microcrystalline silicon: Investigation by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy of films grown at different plasma excitation frequencies" *Philosophical Magazine A*. **75(1)**, 31-47(1997)
- [15] J. Perrin, "Plasma and surface reaction during α -Si:H film growth" *J. Non-Cryst. Solids*, **137-138**, 639(1991)
- [16] M. Faraji, S. Gokhale, et al. "High mobility hydrogenated and oxygenated microcrystalline silicon as a photosensitive material in photovoltaic applications" *Appl. Phys. Lett.* **60 (26)**, 29 (1992.)

- [17] T. Matsui, M. Kondo, et al. "Microcrystalline silicon solar cells grown at 20-30 Å/s by high-pressure silane-depletion plasma" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, May 11-18, 1548 (2003).
- [18] L. H. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh and A. Matsuda, "High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition" *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1116-1118 (1998)
- [19] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf, "Material and solar cell research in microcrystalline silicon" *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491 (2003)
- [20] T. Roschek, T. Repmann, et al "Comprehensive study of microcrystalline silicon solar cells deposited at high rate using 13.56 MHz plasma-enhanced chemical vapor deposition", *J. Vac. Sci. & Technol. A* **20**, 492 (2002).
- [21] T. Repmann, B. Sehrbrock, et al. "Microcrystalline silicon thin film solar modules on glass substrates" *Technical Digest of the international PVSEC-14*, Bangkok, Thailand (2004) 1013
- [22] H. Curtins, N. Wyrsh and A. Shah, "High rate deposition of amorphous hydrogenated silicon: effect of plasma excitation frequency", *Electronics Letters*, **23**, 228 (1987)
- [23] U. Kroll, A. Shah, H. Keppner, J. Meier, P. Torres, D. Fischer, "Potential of VHF-plasmas for low-cost of a-Si:H solar cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells* **48**, 343-350 (1997)
- [24] T. Novikova, B. Kalache and P. Bulkin, et al. "Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas effects of frequency and pressure" *J. Appl. Phys.* **93**, 3198 (2003)
- [25] E. Amanatides and D. Mataras "Frequency variation under constant power conditions in hydrogen radio frequency discharges" *J. Appl. Phys.* **19**, 556 (2001)
- [26] P. Hapke, F. Finger "High deposition rate for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition process" *J. Non-Cryst. Solids*. **227-230**, 861 (1998).
- [27] F. Finger, P. Hapke, "Improvement of grain size and deposition rate of microcrystalline silicon by use of very high frequency glow discharge" *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2588 (1994).
- [28] M. Heintz, R. Zedlitz, "New diagnostic aspects of high rate a-Si:H deposition in a VHF plasma", *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 1038-1041 (1996).

- [29] Hiromu Takatsuka, Matsuhei Noda, Yoshimichi Yonekura, Yoshiaki Takeuchi, Yasuhiro Yamauchi, "Development of high efficiency large area silicon thin film modules using VHF-PECVD" *Solar Energy* **77**, 951 - 960 (2004)
- [30] Y. Mai, S. Klein, et al. "Microcrystalline silicon solar cells deposited at high rates by combination of VHF-PECVD and high working pressure" *Preprint-19th EU PVSEC*, June 2004, Paris.
- [31] E. Iwaniczko, Y. Xu, R. E. I. Schropp, A. H. Mahan, "Microcrystalline silicon for solar cells deposited at high rates by hot-wire CVD", *Thin Solid Films*, **430**, 212-215(2003)
- [32] Y. Ido, Y. Saito, et al. "Microcrystalline silicon thin film solar cells prepared by hot wire cell method" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. May 11-18, 1772(2003).
- [33] J. K. Rath, B. Stannowski, et al. "Application of hot-wire chemical vapor-deposited Si:H films transistors and solar cells" *Thin Solid Films*. **395** 320-329 (2001).
- [34] J. C. Lee, Y. S. Jung, et al. "The influence various parameters on microcrystalline silicon film and solar cells by hot wire CVD" *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*. May 11-18, 1659(2003).
- [35] S. Klein, F. Finger, et al. "High efficiency thin film solar cells with intrinsic microcrystalline silicon prepared by hot wire CVD" *MRS*, **715**, A26.2 (2002)
- [36] S. Klein, T. Repmann, T. Brammer, "Microcrystalline silicon films and solar cells deposited by PECVD and HWCVD" *Solar Energy* **77**, 893 - 908(2004)
- [37] M. Konagai, S. Hiza, K. Ohki and A. Yamada, "0.5 μm -Thick μc -Si Solar Cell Grown by Photo-CVD on Highly Textured SnO_2 " *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan, May 11-18, 2003, 50-D14-05
- [38] 毛友德, 编. 《非晶态半导体》, 上海: 上海交通大学出版社, (1986).
- [39] C. Droz, "Thin Film Microcrystalline Silicon Layers and Solar Cells: Microstructure and Electrical Performances", PhD Thesis, 2003, P22
- [40] C. Droz, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, L. Feitknecht, A. Shah, "Application of Raman Spectroscopy for the Microstructure Characterization in Microcrystalline Silicon Solar Cells" *16th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Munich 22-26 Oct. 2001, VA2.10
- [41] O. Vetterl, "On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells From the Material to Devices with High Conversion Efficiencies", PhD Thesis, 2001, P23-24

- [42] Jian Zi, H. Buscher, C. Falter, W. Ludwig, Kaiming Zhang, Xide Xie, "Raman shift in Si nanocrystals", *Appl. Phys. Lett.*, **69(2)**, 200-202(1996)
- [43] Frank Siebke, Shigeo Yata, Yoshihiro Hishikawa, Makoto Tanka, "Correlation between structure and optoelectronic properties of undoped microcrystalline silicon" *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 977-981(1998)
- [44] A. L. Baia Neto, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Relationships between structure, spin density and electronic transport in 'solar-grade' microcrystalline silicon films" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 274-279(2002)
- [45] F. Siebke, H. Stiebig, R. Carius, "More insights from CPM and PDS: Charged and neutral defects in a-Si:H" *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49**, 7-12(1997)
- [46] 魏庆忠,《PDS方法的完善及其在非晶硅材料研究中的应用》,南开大学硕士论文, 1989, P1-2
- [47] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf, "Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells" *Thin Solid Films*, **403-404**, 179-187 (2002)
- [48] 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, 1989, P56
- [49] A. A. Langford, M. L. Fleet, and B. P. Nelson, et al., "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon", *Phys. Rev. B*, **45**, 13367-13377 (1992).
- [50] Yanyue Xu, Xianbo Liao, Guanlin Kong, Xianbo Zeng, Zhihua Hu, Hongwei Diao, Shibin Zhang, "Microstructure characterization of transition films from amorphous to nanocrystalline silicon" *Journal of Crystal Growth* **256**, 27-32(2003)
- [51] 张晓丹, 《用无杂质空穴方法实现InGaAs(P)/InP激光器材料的量子阱互混》,天津师范大学硕士论文, 2002, P28-30
- [52] http://159.226.37.126/Article_Show.asp?ArticleID=22, "扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope)原理"中科院电子显微镜重点实验室,杨新安整理
- [53] http://www.spm.com.cn/index.php?page=afm_mode.htm "原子力显微镜基本原理", 本原纳米仪器有限公司。
- [54] 郭群超,《新型高电导宽带隙太阳能电池窗口材料的研究》,河北工业大学硕士毕业论文, 2004
- [55] 王家骅, 李长健, 牛文成, 编 《半导体器件物理》, P332-333
- [56] 李岩, "高电导率宽带隙窗口材料的研究", 南开大学硕士论文, 2002

- [57] O. Vetterl, "On the Physics of Microcrystalline Silicon Thin Film Solar Cells From the Material to Devices with High Conversion Efficiencies", PhD Thesis, 2001, P40-41

第三章 不同硅烷浓度制备微晶硅薄膜及其特性研究

§3.1 引言

1994年瑞士 Shah 研究小组报导制备出了一定效率的微晶硅太阳能电池后,对其研究就逐步掀起了热潮^[1-5]。国内在微晶硅材料和电池的研究方面还只是处于初始阶段^[6-9], 有很多问题都还认识的不是很深刻, 因此, 加大对微晶硅薄膜的制备与特性研究非常重要。

采用 PECVD 技术制备薄膜硅材料, 要想保证充分晶化, 空间等离子体中要有足够的氢^[10], 特别是在衬底表面, 氢的主要作用是能够刻蚀掉硅表面键合比较弱的 SiH 键, 从而形成微晶硅薄膜。降低反应气体中硅烷的浓度是提高等离子体中氢含量的一个最直接的办法。但硅烷浓度太小, 制备材料的晶化程度过强, 结构上显示材料中存在有大量的空洞和裂纹^[11], 这样的材料应用到电池中, 开路电压小, 填充因子也差, 而硅烷浓度如果过大, 材料中非晶成分过多, 晶化率又下降。因此, 需要从硅烷浓度的角度来具体研究材料特性的变化。已有研究工作表明^[12-14], 高效率的微晶硅电池都是在非晶/微晶的过渡区制备的。因此, 寻求在过渡区实现高质量的微晶硅薄膜材料的低温沉积, 成为人们的研究热点。

因此, 本章将在其它沉积条件不变的情况下, 首先选择不同硅烷浓度制备微晶硅薄膜。然后运用各种测试分析手段对材料特性进行详细分析。揭示出了硅烷浓度对材料电学和结构特性的影响。文中对相应的内容进行了详细的分析。

§3.2 硅烷浓度对微晶硅薄膜特性的影响

§3.2.1 硅烷浓度对薄膜沉积速率的影响

图 3.1 是两个不同硅烷浓度系列条件下制备薄膜的沉积速率。从图中可看出: 两个系列给出了相同的变化规律, 即随硅烷浓度的增大, 制备薄膜的沉积速率是逐渐增大的。从低硅烷浓度条件下的 3.5Å/s 增加到相对高硅烷浓度时的 21.5Å/s, 沉积速率的提高是显而易见的。在高硅烷浓度情况下, 制备薄膜的沉积速率大, 这是因为沉积速率(R_d)是和相应的反应前驱物的产率成正比的。也就是:

$$R_d \propto \frac{d[X]}{dt}$$

$$\frac{d[X]}{dt} = \sigma V_{th} [SiH_4] N_e^{[15]}$$

这里的 σ 是阈值能量以上的电子与硅烷的分解截面； V_{th} 是电子的热运动速度； $[SiH_4]$ 是硅烷气体的密度； N_e 为参与反应的相应电子密度。

从这个方程很明显看出：如果在电子温度确定的情况下，薄膜的沉积速率和硅烷的分压成正方向变化，因此随着硅烷分压的增加，薄膜的沉积速率将增大。在本实验条件下，沉积速率已达 20 \AA/s 以上（在总流量为 60 Sccm 相对低的情况下）。

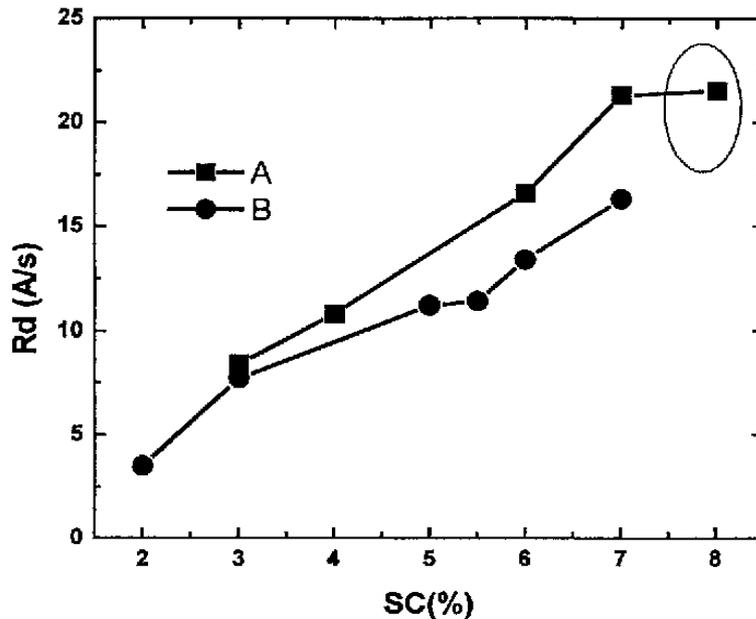


图 3.1 薄膜的沉积速率随硅烷浓度(SC)的变化

在上述硅烷浓度条件下，薄膜的沉积速率比较高的另外一个原因是超高频率电源的使用。VHF-PECVD 技术之所以能够提高沉积速率，主要是由于在高频率电场的作用下，等离子体中电子浓度增加，同时电子的温度也相应降低^[16]。这样大量的低温电子同 SiH_4 碰撞时产生各种离子和基团的数量增多，结果提高了薄膜的沉积速率。而又由于是低温电子，其能量低，这样产生的离子具有的能量也不高，从而有利降低离子对生长表面的轰击作用，这也是为什么 VHF-PECVD 技术能够获得高质量微晶硅薄膜的原因之一^[17]。

对图 3.1 有两点需要说明：

1、B 系列对应的气压、功率都相应的小于 A 系列，具体沉积参数如表 3.1 所示。所以 B 系列对应薄膜的沉积速率要低于 A 系列。

2、A 系列样品在 SC 超过 7% 之后，沉积速率趋于饱和。原因可能有两个：其一，这一点可能是奇异点，也就是沉积速率应该继续增加；其二，硅薄膜的生长既包含反应物的分解、同时也存在着反应前驱物的聚合^[18]，在其它沉积条件确定的情况下，硅烷浓度超过一定程度后，反应前驱物的聚合与反应物的分解处于准平衡状态时，薄膜

的沉积速率不再发生变化,而是趋向于饱和,当硅烷浓度再增加时,聚合占据主要地位,这时薄膜的沉积速率将会下降。

表 3.1 A、B 系列沉积条件的区别

	气压(Pa)	功率(W)	衬底温度(°C)
A 系列	180	25	250
B 系列	120	20	220

在本实验研究的沉积条件下,硅烷浓度对薄膜沉积速率的影响几乎是成正比例的,没有出现如文献^[19]所说的沉积速率的分阶段变化。这反映沉积系统不同,相同沉积参数的变化所得到的规律可能会有一定差别,关键是要依据自己的沉积系统,针对所需达到的实验目标,为获得所需理想的材料,去选择一定的沉积条件。因此,我们掌握不同沉积条件对材料特性的影响因素及相互协同调节的能力,就能主动地、“自由”地去调节沉积参数,以努力获得理想的结果,这是本研究的最终目的。

§3.2.2 硅烷浓度对薄膜电学特性的影响

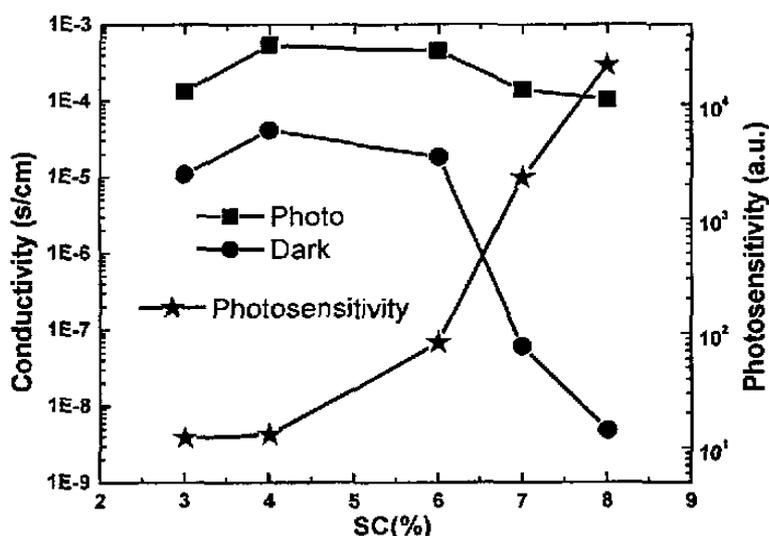


图 3.2 薄膜的光电导、暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化(A 系列)

高速沉积下所获材料的特性是我们最为关注的。图 3.2 示出 A 系列薄膜的光、暗电导和光敏性随硅烷浓度的变化。从图中可看出:随硅烷浓度的逐渐变大,薄膜的光电导、暗电导发生了相同规律的变化,即光电导、暗电导都随硅烷浓度的增大先增加然后减小,而光敏性(光电导/暗电导)则逐渐增大。图 3.3 对应 B 系列的薄膜也表

明：材料的暗电导和光敏性分别随硅烷浓度的增加而分别减小和增大。

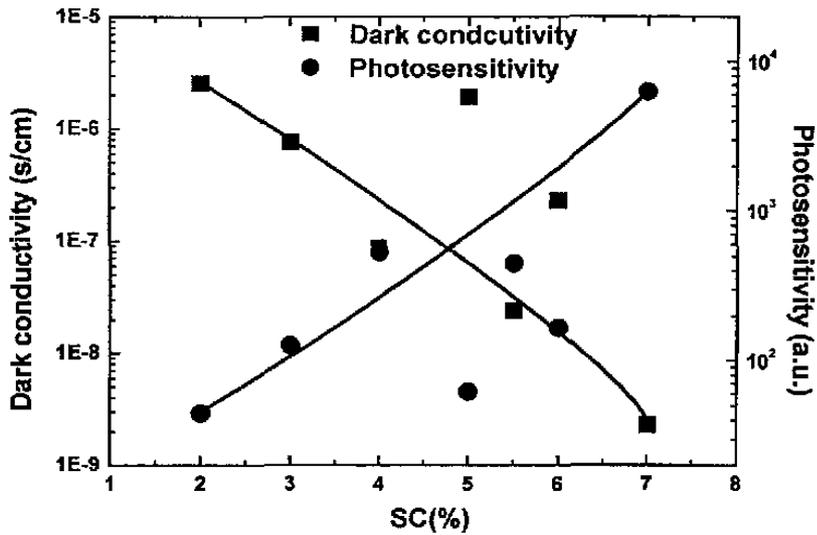


图 3.3 薄膜的暗电导和光敏性随硅烷浓度 (SC) 的变化 (B 系列)

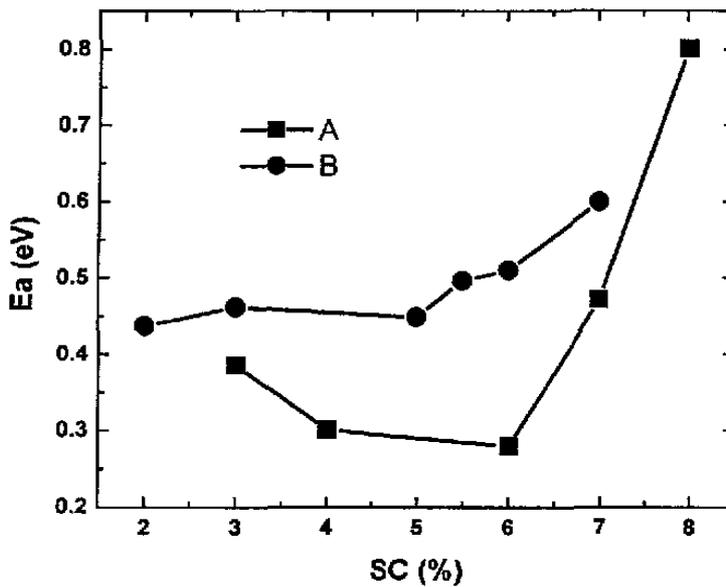


图 3.4 薄膜的激活能随硅烷浓度的变化

微晶硅薄膜的特性对氧很敏感，如果薄膜中引入氧，则会使得所制备的本征微晶硅材料的费米能级偏离禁带中央而靠近导带，从而导致制备材料的激活能偏小。上面 A 和 B 系列薄膜的激活能测试结果如图 3.4。从图中可看出：A 和 B 两个系列对应的规律有一些区别，对于 A 系列的薄膜激活能则先随硅烷浓度的增加从 0.38eV 减小到 0.28eV，然后增大到 0.8eV。而 B 系列的样品则表明：激活能基本上在 0.44eV 和 0.6eV 之间变化，而且随硅烷浓度的增加，材料的激活能逐渐增大。后面图 3.8 和 3.9 的结

果表明：材料的结构随硅烷浓度的增加逐渐由微晶向非晶转变。这就解释了 B 系列材料的激活能的结果，因为本征氢化非晶硅的激活能要大于微晶硅的激活能。但 A 系列材料却给出了不同的结果。Daxing Han 等人^[20]用 HW-CVD 技术制备不同氢稀释的硅薄膜样品时，激活能的测试结果也表明：激活能不随硅烷浓度的变化而单调变化，虽然两者的沉积技术不一样，但给出了相类似的规律。由此可见，微晶硅薄膜的制备强烈的依赖于沉积系统和沉积条件。

§3.2.3 硅烷浓度对薄膜结构的影响

材料的电学特性和其结构特性是互相联系的。本节拟从硅烷浓度对微晶硅薄膜结构的影响入手，以连接起材料结构和沉积参数两者间的相互关系。对材料进行结构分析所用测试方法为：用扫描电子显微镜（SEM）和原子力显微镜（AFM）的表面形貌测试，然后运用拉曼（Raman）散射光谱和 X 射线衍射（XRD）对材料进行了晶化程度和结晶取向的研究。

§3.2.3.1 扫描电子显微镜（SEM）

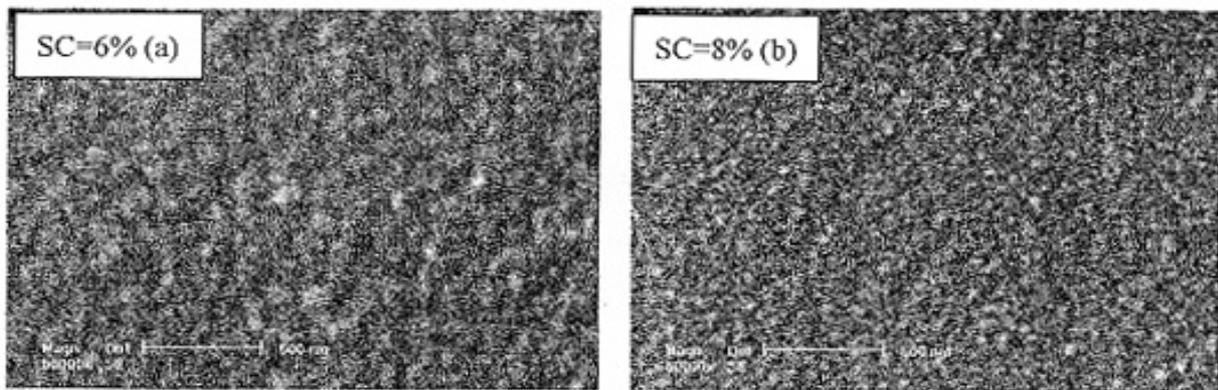


图 3.5 不同 SC 样品的 SEM（50000 倍）(A 系列)

图 3.5(a)、(b)分别示出 A 系列薄膜中 6%和 8%硅烷浓度条件下，制备薄膜的 SEM 测试结果。从结果上可看出：两个硅烷浓度条件下，制备样品的表面形貌明显的不同。6%硅烷浓度制备的薄膜表面是由一些比较大的晶粒团簇组成，而 8%硅烷浓度制备薄膜的表面具有一定的粗糙度，但对应团簇的尺寸减小，后面图 3.8 的拉曼测试结果表明：8%硅烷浓度条件下，制备的薄膜是非晶硅。这说明不同的测试方法在表征材料的结构特性方面是有一定区别的。

§3.2.3.2 原子力显微镜 (AFM)

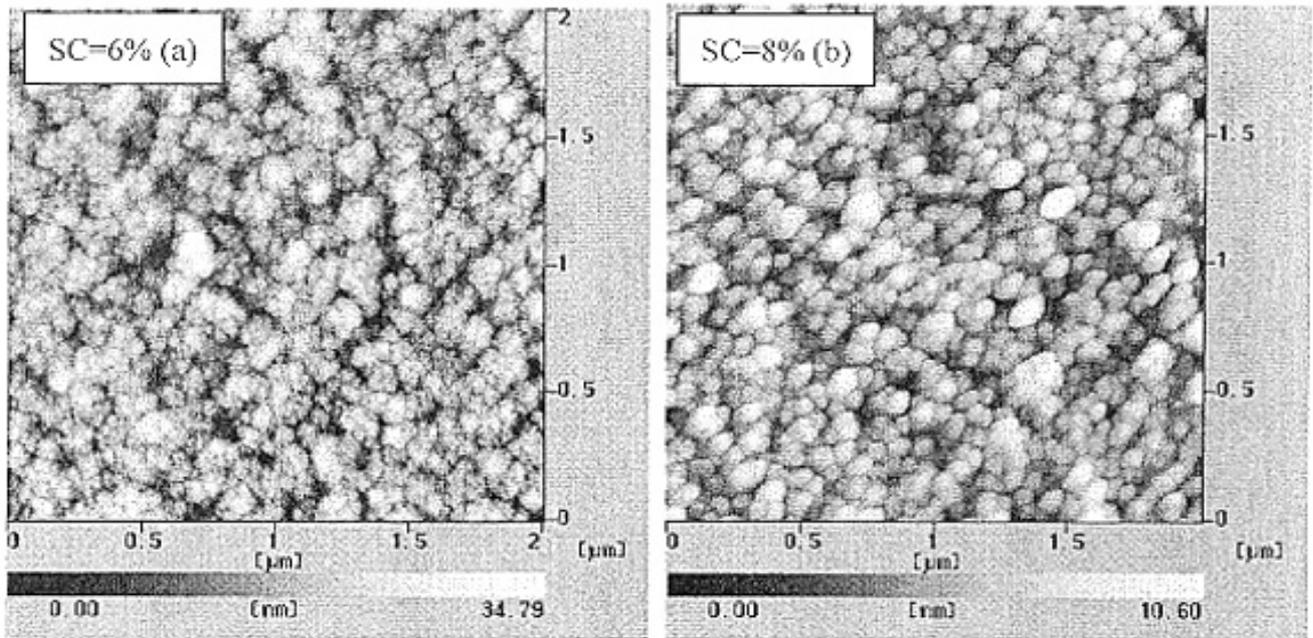


图 3.6 不同 SC 样品的 AFM 测试结果 (A 系列)

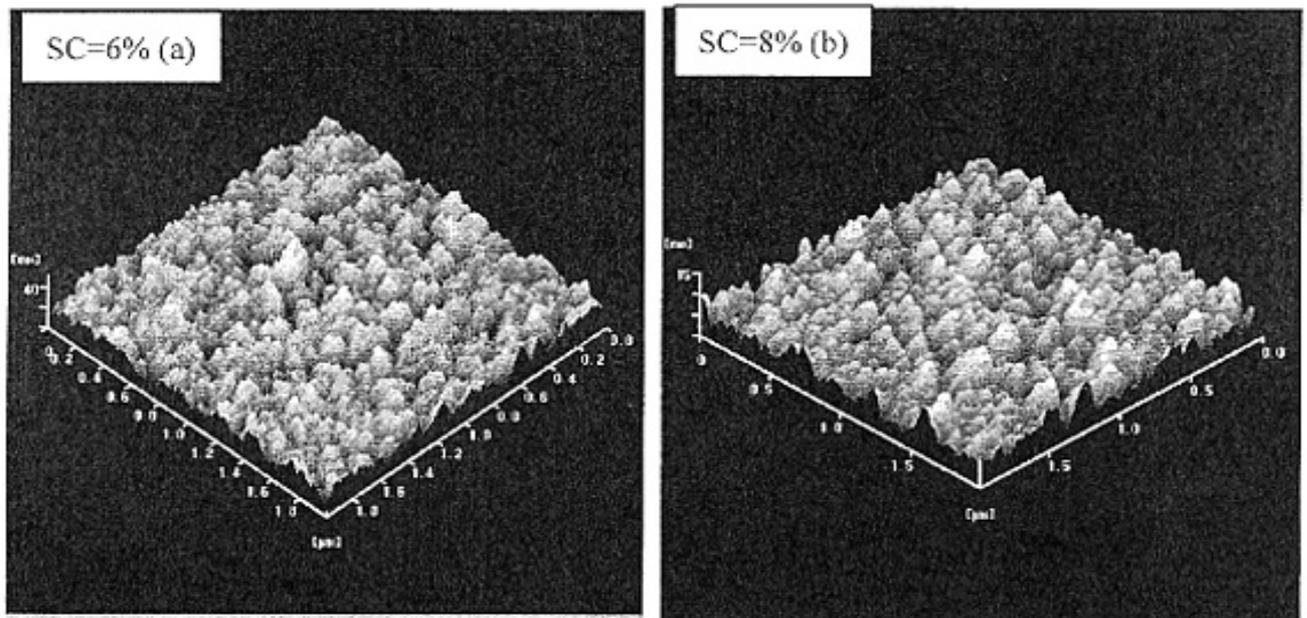


图 3.7 不同 SC 样品的三维立体表面形貌(A 系列)

除了 SEM 能够反应制备薄膜的表面形貌变化情况外。原子力显微镜 (AFM) 也是一个测量样品表面形貌的常用测试手段^[21, 22], 它一方面可以揭示材料的二维结构变化情况, 也可反应材料的三维结构特征。上面样品的 AFM 测试结果如图 3.6 所示。从图中可看出: 6%和 8%硅烷浓度制备薄膜的表面形貌明显不一样, 6%硅烷浓度制备样品的表面是“菜花状”的团簇, 此团簇由一些小的晶粒聚合而成; 而 8%硅烷浓度制备薄膜的表面则是一些“圆”形的小颗粒, 这样的表面形貌和文献^[23]报导的很一

致，对应的材料是非晶硅。

另外，图 3.7 给出了上面样品的 AFM 三维立体图，从图中可看出：样品的表面凸凹不平，有一定的粗糙度，不同硅烷浓度条件下，材料的结构也不一样。6%硅烷浓度制备薄膜的表面粗糙度为 5.4nm，而 8%制备薄膜的表面粗糙度仅为 1.7nm。可见，微晶硅薄膜的表面粗糙度要大于非晶硅。

§3.2.3.3 拉曼 (Raman) 散射光谱分析

SEM 和 AFM 仅能给出样品表面形貌的测试，但制备的材料晶化程度如何呢？尚需其它测试分析手段。衡量材料晶化程度非常有效的手段是拉曼散射光谱，它是研究微晶硅材料结构特性的重要手段之一，通过拉曼散射光谱可以揭示出材料的很多信息，比如：晶化程度、晶粒大小、材料中的应力等^[24-26]。上述 A 系列材料的拉曼测试结果如图 3.8 所示。从图中可看出：在 SC=8%的情况下样品的峰位在 483cm^{-1} ，相对于非晶硅的类 TO 模式 480cm^{-1} 有一点移动 ($\Delta \nu = 3\text{cm}^{-1}$)。此结果表明样品中可能已经有微晶成分，但所占比例很小，基本上还是非晶硅材料。随 SC 的逐渐减小，在 SC=7%时谱线出现明显的小“尖峰”，而且在相应的低波数方向有大的“肩膀”。分析知道“尖峰”位置基本上在晶体硅的峰位 520cm^{-1} 处。这说明在 7% 的条件下，材料中微晶的成分已经比较多。随 SC 进一步减小到 6%时，则非晶“肩膀”变小，相应尖峰强度变的更强，即材料晶化程度提高。SC 到 4%时相应的“肩膀”小的更多。可见，随硅烷浓度的减小，材料的微晶化程度逐步提高。

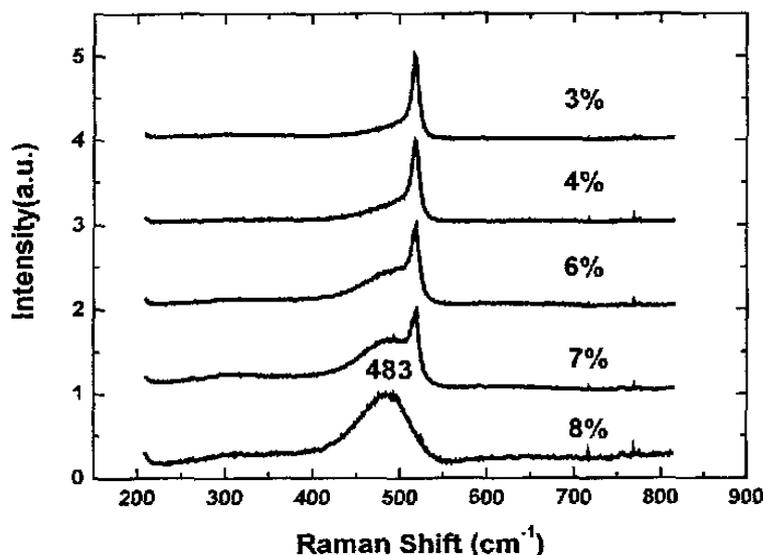


图 3.8 不同 SC 样品的拉曼谱(A 系列)

图 3.9 是 B 系列制备薄膜的拉曼测试结果。给出了相同的变化规律，即随硅烷浓度的减小，对应低波数端的非晶“肩膀”的强度逐渐降低。有一点需要说明：上面拉

曼谱对应的峰位相对于晶体硅的峰位 (520cm^{-1}) 都有些频移, 对于此频移可能是晶粒尺寸效应^[25], 也可能是材料中的应力引起^[26]。

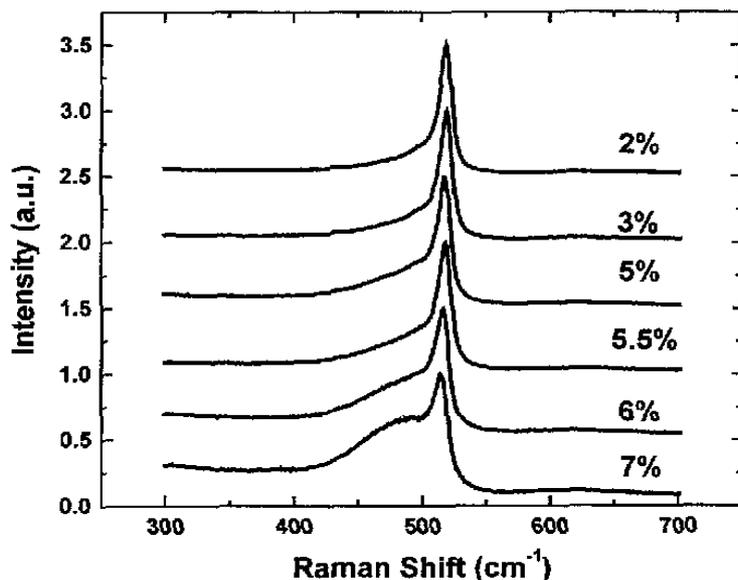


图 3.9 薄膜的拉曼谱随硅烷浓度 (SC) 的变化 (B 系列)

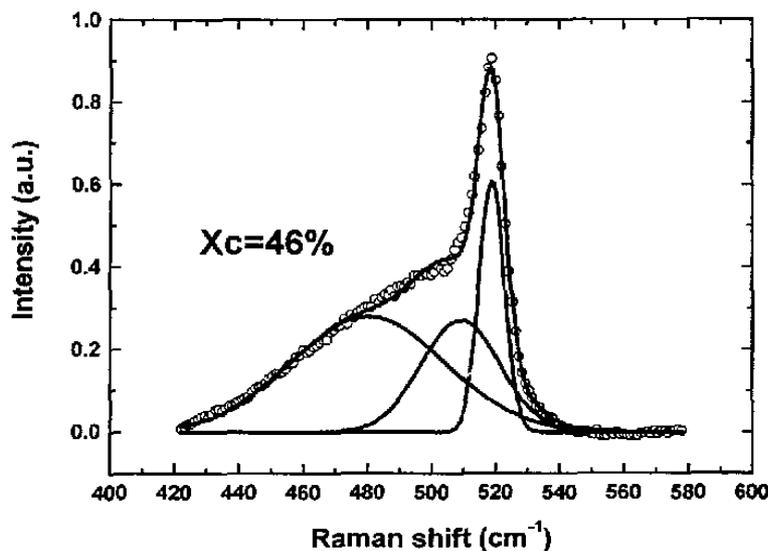


图 3.10 不同硅烷浓度的拉曼谱解谱分析 (A 系列)

为进一步了解样品的晶化程度, 用高斯函数对其进行了多峰拟合分析, 具体拟合的公式见第二章, 在拟合过程中保持 480cm^{-1} 处峰的位置不变。图 3.10 给出 A 系列 6% 硅烷浓度条件下, 薄膜拉曼谱的解谱分析结果, 其中空心的圆圈为实验数据点, 对拉曼谱的高斯分解和总的拟合曲线如图中实线。从图中可以看出: 拟合曲线与实验数据点符合的非常好, 此样品的晶化率为 46%。

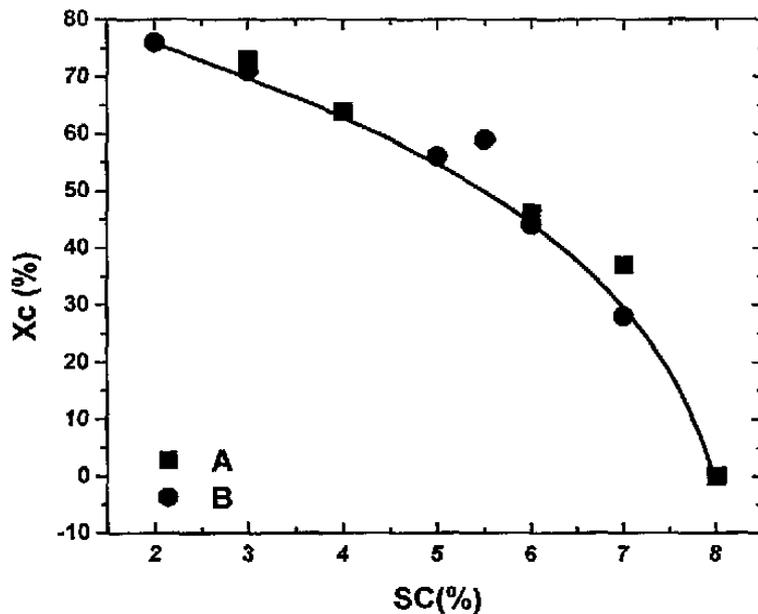


图 3.11 薄膜的晶化率随硅烷浓度 (SC) 的变化

图 3.11 给出了用上面的解谱分析得到的不同 SC 浓度下样品的晶化率变化情况。从图中可看出：随 SC 的逐渐减小，相应的晶化率 X_c 逐渐增大，表明材料中的微晶成分越来越多。在相同的硅烷浓度范围内，A 和 B 系列制备薄膜的晶化率几乎相同，这是因为两个系列的其它沉积参数功率和气压等差别不是很大。

§3.2.3.4 X 射线衍射 (XRD) 分析

对于微晶硅材料，不仅要关注其晶化程度，对材料的其它结构特征也要跟踪，比如材料的结晶方向问题，制备薄膜的晶粒尺寸等。我们都知道 X 射线通过晶体时会产生衍射，衍射束的方向和强度反映了晶胞的形状大小及晶胞中原子的位置和种类。因此，X 射线衍射束方向和强度的改变能够定性地表征材料微结构的变化。

为了解上述材料的结晶取向问题，对 B 系列的样品进行了 XRD 的测试分析。从图 3.12 中可看出：在研究的硅烷浓度范围内，所有的材料都给出了三个晶向，分别对应着(111)、(220)和(311)，但不同硅烷浓度所对应的各峰值的强度不一样。对于硅烷浓度为 2%的，材料对应的三个晶向中(111)晶向最强，然后是(220)，最后是(311)。而当硅烷浓度为 3%时，制备材料的晶向则发生了一些变化，很明显(220)取向对应的强度增强，(111)的强度稍微降低一些。随硅烷浓度增加到 5.5%，材料(220)晶向最强。当硅烷浓度进一步增大到 6%和 7%时，材料对应三个峰的晶向强度明显减弱。因此，从上面材料的结构分析可看出：硅烷浓度在 3%-7%之间材料的(220)方向是择优的，只是 6%和 7%对应的强度比较弱。这是由于材料晶化程度降低的缘故

(图 3.9 的拉曼测试结果给出了 6%和 7%, 硅烷浓度增加后, 材料中的非晶组分增加)。

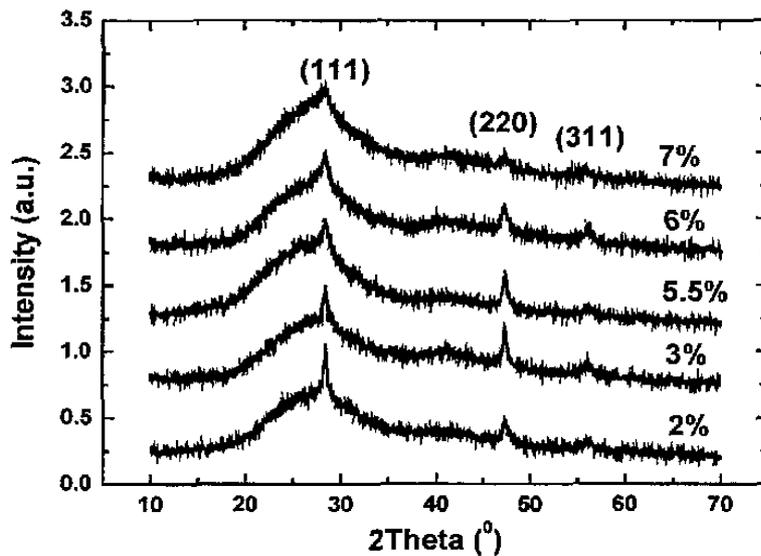


图 3.12 薄膜 XRD 测试结果随硅烷浓度 (SC) 的变化 ($\theta/2\theta$ Mode)

§3.3 结论

本章主要研究了硅烷浓度的变化对制备薄膜材料的沉积速率、电学特性和结构特性的影响。通过对结果的分析明确了硅烷浓度对材料特性的影响。即随硅烷浓度的增加, 制备薄膜的结构逐渐的由微晶过渡到非晶, 在电学特性上表现为暗电导减小、光敏性和激活能增大。具体可以得到以下结论:

- 1、随硅烷浓度的增加, 薄膜的沉积速率是逐渐增大的, 当硅烷浓度增加到一定程度, 反应前驱物的聚合占据优势时薄膜的沉积速率将达到饱和甚至有可能下降。
- 2、在实验研究的范围内, 总的趋势是材料的光电导、暗电导随硅烷浓度的增加而逐渐减小。激活能则在不同的沉积条件下, 给出了不同的规律, 即一定的沉积条件对应材料的激活能随硅烷浓度的增加而增大, 而改变其它条件, 激活能则可能先减小然后增加。
- 3、上面材料的电学测试结果和制备材料的结构相联系的, 样品的 AFM 测试的结果表明: 微晶硅材料的表面形貌跟非晶硅样品的形貌是截然不同的。微晶硅样品的表面是一些“菜花”状的团簇, 而非晶硅样品的表面则是一些“圆”形的颗粒。
- 4、材料的拉曼测试结果表明: 材料的晶化程度随硅烷浓度的增加而逐渐的减小, 而 XRD 的测试结果则显示出: 微晶硅材料的结晶取向随硅烷浓度的增加而发生了变化, 由 (111) 晶向最强, 逐渐让位于 (220) 晶向, 而当硅烷浓度进一步增加, 对应所有衍射峰的强度都减弱, 对应材料晶化程度减弱。

参考文献:

- [1] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf "Material and solar cell research in microcrystalline silicon" *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491(2003)
- [2] K. Saitoh, N. Ishiguro, N. Yanagawa, H. Tanaka, M. Sadamoto, S. Fukuda, Y. Ashida, N. Fukuda "Performance of p-I-n solar cells with intrinsic $\mu\text{-Si:H}$ layer" *J. Non-Cryst. Solids* **198-200**, 1093-1096(1996)
- [3] O. Vetterl, R. Carius, L. Houben, C. Scholten, M. Luysberg, A. Lambertz, F. Finger and H. Wagner, "Effects of Structural Properties of $\mu\text{-Si:H}$ Absorber Layers on Solar Cell Performance" *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **609** A15.2.1-A15.2.6 (2000)
- [4] M. Vanecek; A. Poruba; Z. Remes, et al., "Electron spin resonance and optical characterization of defects in microcrystalline silicon", *J. Non-Cryst. Solids*, **266-269**,519(2000).
- [5] M. Ambrico, L. Schiavulli, T. Ligonzo, et al., "Optical absorption and electrical conductivity measurements of microcrystalline silicon layers grown by SiF_4/H_2 plasma on glass substrates", *Thin Solid Films*, **383**,200(2001).
- [6] 杨恢东, 吴春亚, 黄君凯, 麦耀华, 张晓丹, 薛俊明, 任慧志, 赵颖, 耿新华, 熊绍珍, "VHF-PECVD 法高速率沉积氢化微晶硅薄膜" 《太阳能学报》, **25(2)**, 127-132 (2004)
- [7] 汪六九, 朱美芳, 刘丰珍, 刘金龙, 韩一琴, "热丝化学气相沉积技术低温制备多晶硅薄膜的结构与光电特性" 《物理学报》, **52(11)**, 2934-2938 (2003)
- [8] 张世斌, 廖显伯, 杨富华, 孔光临, 王永谦, 徐艳月, 陈长永, 刁宏伟, "非晶/微晶过渡区域硅薄膜的微区喇曼散射研究" 《物理学报》, **51(8)**, 1811-1815 (2002)
- [9] 刘丰珍, 朱美芳, 冯勇, 刘金龙, 汪六九, 韩一琴, "等离子体-热丝CVD技术制备多晶硅薄膜" 《半导体学报》, **24(5)**, 499-503 (2003)
- [10] A. Fontcuberta i Morral, J. Bertomeu, P. Roca Cabarrocas, "The role of hydrogen in the formation of microcrystalline silicon" *Mat. Sci. & Eng. B* **69-70**, 559 (2000).
- [11] O. Vetterl, F. Finger, R. Carius, P. Hapke, L. Houben, O. Kluth, A. Lambertz, A. Muck, B. Rech, H. Wagner, "Intrinsic microcrystalline silicon: A new material for photovoltaics" *Solar Energy Materials & Solar cells* **62**, 97-108(2000)
- [12] R. Martains, A. Macarico, I. Ferreira, R. Nunes, A. Bicho, E. Fortunato "Investigation of the amorphous to microcrystalline phase transition of thin film silicon produced by

- PECVD”, *Thin Solid Films* **317**, 144-148(1998)
- [13] U. Kroll, J. Meier, P. Torres, J. Pohl, A. Shah, “From amorphous to microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution using the VHF (70MHz) GD technique” *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 68-72(1998)
- [14] P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato, “VHF PECVD microcrystalline silicon: from material to solar cells” *Thin Solid Films* **451-452**, 269-273(2004)
- [15] L. H. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, et al., ‘High rate deposition of microcrystalline silicon using conventional plasma-enhanced chemical vapors deposition’. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1116 (1998)
- [16] F. Finger, U. Kroll, V. Viret, A. Shah, et al., “Influences of a high excitation frequency (70 MHz) in the glow discharge technique on the process plasma and the properties of hydrogenated amorphous silicon”, *J. Appl. Phys.*, **71(11)**, 5665(1992).
- [17] A. Shah, E. Vallat-Sauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzere, N. Wyrsh, M. Vanecek, “Intrinsic microcrystalline silicon (uc-Si:H) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics” *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 219-226(2000)
- [18] M. Kondo, M. Fukawa, L. H. Guo, A. Matsuda, “High rate growth of microcrystalline silicon at low temperature” *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 84-89(2000)
- [19] U. Kroll, J. Meier, P. Torres, J. Pohl, A. Shah, “From amorphous to microcrystalline silicon films prepared by hydrogen dilution using the VHF (70MHz) GD technique” *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 68-72(1998)
- [20] Daxing Han, Guozhen Yue, J. D. Lorentzen, and Jing Lin, H. Habuchi, Qi Wang, “Optical and electronic properties of microcrystalline silicon as a function of microcrystallinity” *J. Appl. Phys.* **87(4)**, 1882-1888(2000)
- [21] E. A. T. Dirani, A. M. Andrade, L. K. Noda, F. J. Fonseca, P. S. Santos “Effect of the substrate on the structural properties of low temperature microcrystalline silicon films-a Raman spectroscopy and atomic force microscopy investigation” *J. Non-Cryst. Solids* **273**, 307-313 (2000)
- [22] Ch. Ross, J. Herion, H. Wagner, “Nucleation and growth analysis of microcrystalline silicon by scanning probe microscopy: substrate dependence, local structural and electronic properties of as-grown surfaces” *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**,

69-73(1996)

- [23] Ch. Ross, J. Herion, R. Carius, H. Wagner, "Nucleation and growth of low-temperature fine-crystalline silicon: a scanning probe microscopy and Raman spectroscopy study of the influence of hydrogen and different substrates" *Materials Science and Engineering B* **72**, 1-6(2000)
- [24] M. Goerlitzer, P. Torres, N. Bech, et al., "Structural properties and electronic transport in intrinsic microcrystalline silicon deposited by the VHF-GD technique", *J. of Non-Cryst. Solids*, **227-230**,996(1998).
- [25] S. Veprk, F. A. Sarott and Z. Iqbal, "Effect of grain boundaries on the Raman spectra, optical absorption, and elastic light scattering in nanometer-sized crystalline silicon", *Phys.Rev.B*, **36(6)**,3344(1987).
- [26] V. Paillard, P. Puech, P. R. Cabarrocas, "Measurement of stress gradients in hydrogenated microcrystalline silicon thin film using Raman spectroscopy" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 280-283 (2002)

第四章 不同反应气压制备微晶硅薄膜及其特性研究

§4.1 引言

上一章围绕着影响硅材料结构的敏感沉积参数——硅烷浓度进行了薄膜的制备，并相应的对薄膜结构与电学特性进行了分析。为制备高效率的微晶硅太阳能电池，除硅烷浓度之外，其它沉积参数的改变又会是如何调制材料的结构特性和电学特性呢？而且，由于等离子体辉光放电气压和电极间距之间的关系一般要满足‘巴邢’曲线^[1]。一定的电极间距要结合一定的沉积气压，因此，很有必要研究反应气压对材料特性的影响，以便能够为获得器件质量微晶硅薄膜给予更深入的指导。

沉积气压对微晶硅薄膜的沉积速率和质量有很大影响。在反应气压比较低时，等离子体中的电子温度升高，结果高温电子与硅烷碰撞产生离子的能量就高，高能量的离子对生长薄膜表面的轰击将降低薄膜的生长质量。增加沉积气压一方面会增加激发离子与中性分子的碰撞几率^[2]，这样降低了到达沉积表面离子的速率，减少了对薄膜表面的轰击，提高了薄膜的生长速率；另一方面，随着沉积气压提高，与电子相关的功率密度增加，而电子的密度和功率密度基本成正比^[3]，所以电子的密度也得到提高，从而提高了硅烷的分解率和氢原子的密度，使沉积速率增加。但当沉积气压增大到一定程度时，沉积速率达到最大值后又有一定程度的降低，然后达到饱和^[4]。因此，从上面的分析可看出：沉积气压对制备薄膜特性也有很大的影响，过低或过高沉积气压，对制备材料的特性都不好。因此，调节沉积气压参数，获得沉积气压与薄膜特性间的关系，对制备器件质量级微晶硅薄膜材料非常重要。为此，本章将开展不同反应气压微晶硅薄膜的制备及其优化研究工作。

§4.2 气压对微晶硅薄膜特性的影响

§4.2.1 气压对薄膜沉积速率的影响

图 4.1 是当其它条件固定的情况下，不同硅烷浓度和反应气压制备薄膜的沉积速率。从图中可看出：总的趋势是薄膜的沉积速率随反应气压的增大先逐渐增加，而当气压增加到 120Pa 后，对应制备薄膜的沉积速率略微下降。这是因为随着反应室中反应气体气压的逐渐增大，可分解的硅烷也逐渐增多，这样在其它条件确定并优化的前提下，分解出的反应前驱物就逐渐增多。根据 Guo. Lihui 和 Kondo Michio^[5, 6]等人的报道：薄膜的沉积速率和相应的反应前驱物成正比例。因此气压增大，薄膜的沉积速率增大。但 150Pa 的结果反而减小，可能是由于：压力过大而对应的功率不高的话，不足以分解进入腔室中的硅烷，因此，当硅烷没有充分利用时，会与已经分解的前驱

物进行反应，形成高硅烷物质，这样薄膜的质量一方面会下降，另一方面沉积速率也受到了影响。

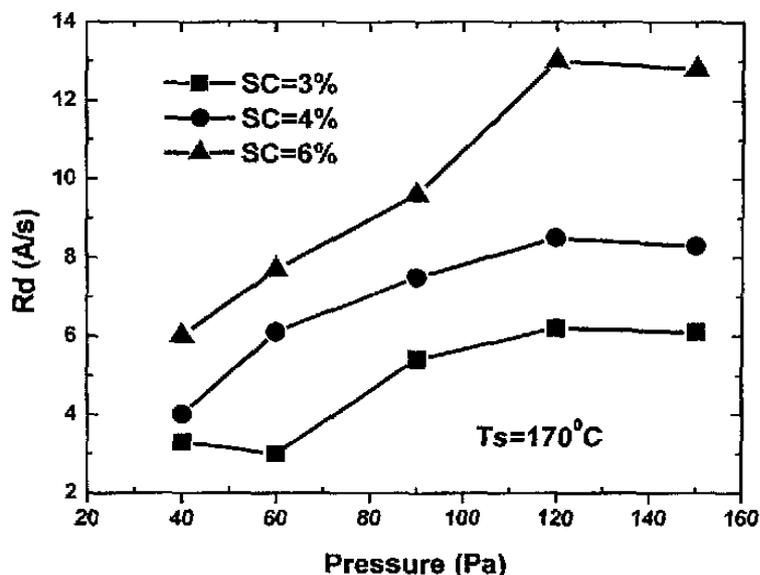


图 4.1 薄膜的沉积速率随硅烷浓度和气压的变化 (170°C)

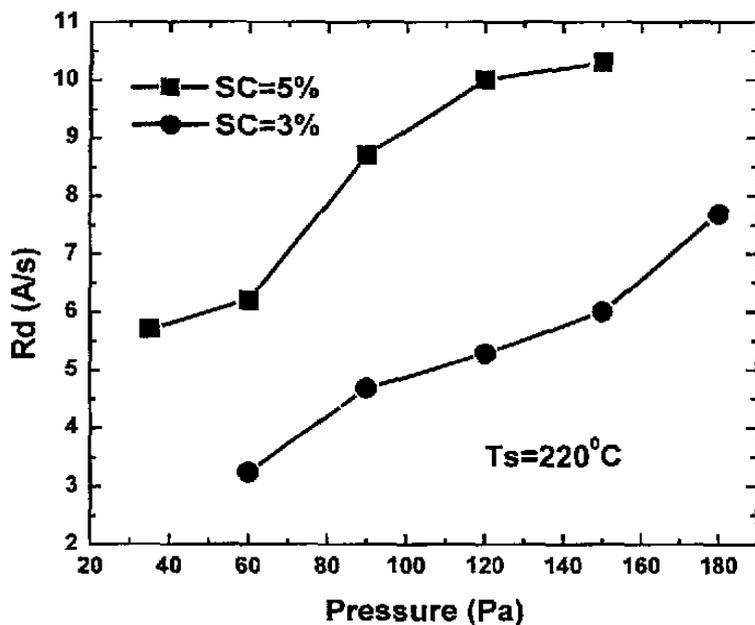


图 4.2 薄膜的沉积速率随硅烷浓度和气压的变化 (220°C)

图 4.2 是衬底温度升高后，制备薄膜的沉积速率随反应气压的变化趋势。对于 5% 硅烷浓度的系列样品，在研究的气压范围内，沉积速率随气压先逐渐增加然后略呈饱和状态，但此沉积速率饱和点所对应的气压已移至 150Pa。这同图 4.1 的变化规律基本上是一致的。只是衬底温度升高，沉积速率饱和的气压点移到更高的气压位置。3% 硅烷浓度的样品系列在研究的气压范围内，薄膜的沉积速率一直在增加，没有出现沉

积速率下降和饱和的趋势。这是由于在其它条件一致的情况下，硅烷浓度小时，虽然反应室中的气压在逐渐增加，但硅烷的分压没有增加到会发生聚合反应时，薄膜的沉积速率就不会下降。

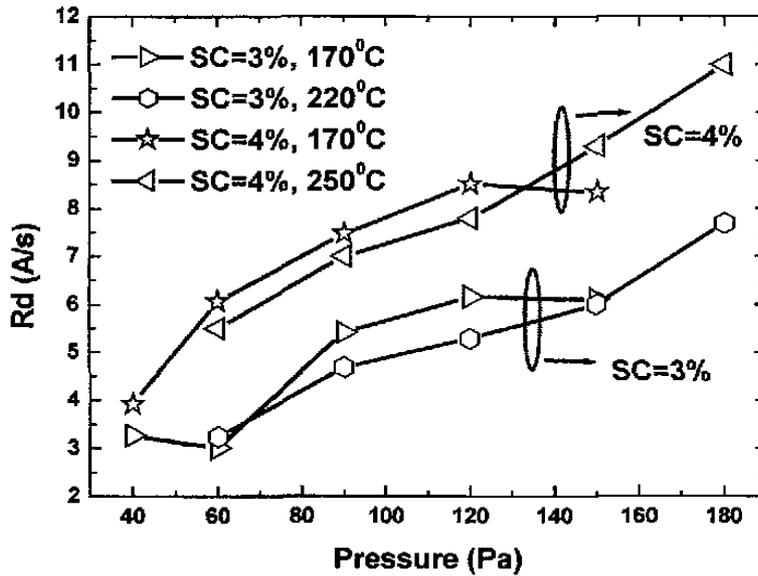


图 4.3 不同衬底温度和硅烷浓度制备薄膜的沉积速率随反应气压变化 (SC=3%, SC=4%)

图 4.3 给出不同衬底温度和不同硅烷浓度制备薄膜的沉积速率随气压的变化。从图中可以看出，两个硅烷浓度给出了相同的变化规律：在相同的硅烷浓度条件下，低衬底温度制备薄膜的沉积速率略高于高衬底温度制备薄膜的沉积速率。这可能是由于在高的衬底温度条件下，反应前驱物在薄膜表面的扩散系数增大，这样反应前驱物在衬底表面有充分的驰豫时间，在这段时间内薄膜表面暴露于氢的几率增加，氢的刻蚀作用将降低薄膜的沉积速率。另外，图中也表明：两个硅烷浓度系列都显示低衬底温度（170°C）条件下，薄膜的沉积速率在达到 120Pa 后有点下降。而在高的衬底温度条件下，在研究的气压范围内薄膜的沉积速率一直在增加。这是由于：在相同的沉积条件下，当衬底温度升高后，薄膜的生长速率略微降低，薄膜的结构特性也表明材料中晶化程度增加（图 4.12）。因此，在其它条件确定的情况下，衬底温度升高后，薄膜的沉积速率下降的位置将会在更高的气压上。

综合上面分析的结果，在其它沉积条件确定的情况下，薄膜的沉积速率随气压的增加而逐渐增大，然后下降。相同的沉积条件下，衬底温度高则相应薄膜的沉积速率则降低。同样的条件下，硅烷浓度大薄膜的沉积速率也大，这与第三章的结果是一样的。

§4.2.2 气压对薄膜电学特性的影响

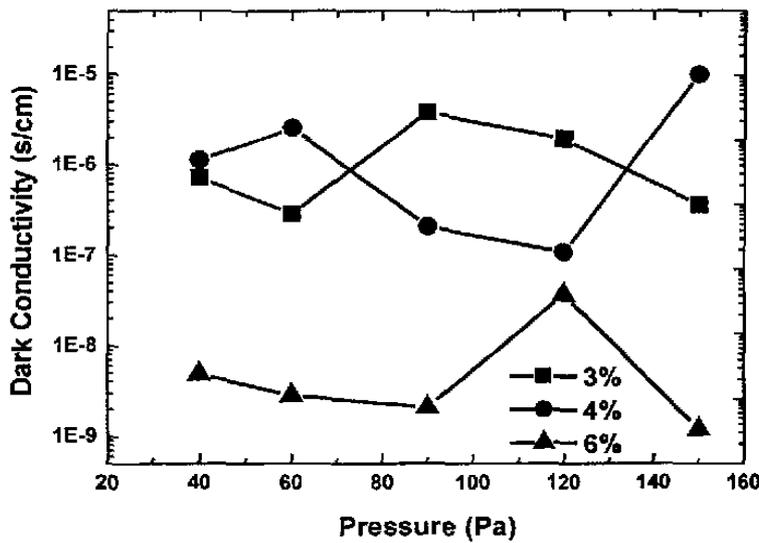


图 4.4 薄膜的暗电导随硅烷浓度和气压的变化 (170℃)

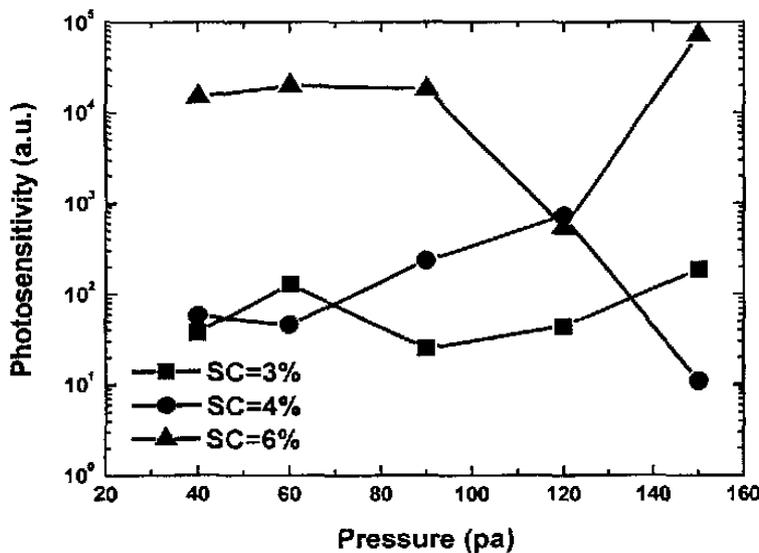


图 4.5 薄膜的光敏性随硅烷浓度和气压的变化 (170℃)

图 4.4 和 4.5 显示的是不同硅烷浓度和反应气压条件下, 所制备薄膜的暗电导和光敏性的变化趋势。从图中可看出: 在研究的气压范围内, 材料的暗电导和光敏性并没有发生单调的变化, 从电学测试得到的结果上看, 材料特性的变化不是突变的。这说明: 在本实验研究的范围内, 同前面第三章硅烷浓度对材料特性的调节作用相比, 气压对材料电学特性的调整作用要弱化一些。

图 4.6 是不同衬底温度薄膜的光敏性随气压的变化。从图中可看出: 基本的趋势是气压增加, 制备薄膜的光敏性略微增大。相同气压条件下, 衬底温度升高相应光敏性下降。原因是: 衬底温度升高后, 制备薄膜的晶化程度提高 (后面图 4.12), 在电

学特性上表现为光敏性减小。

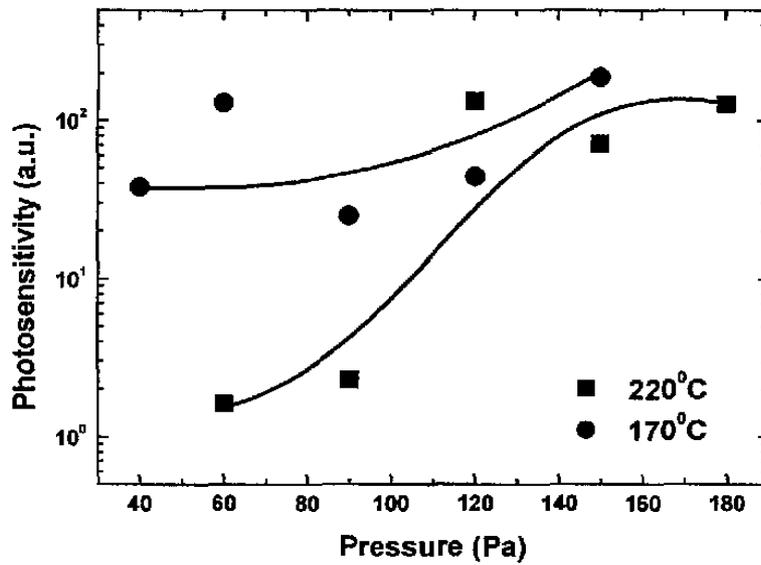


图 4.6 薄膜的光敏性随衬底温度和气压的变化 (SC=3%)

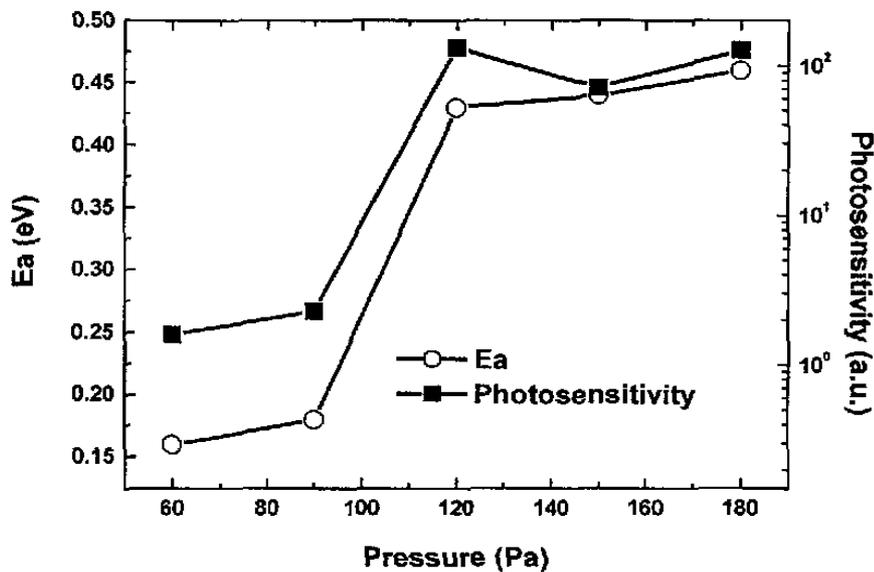


图 4.7 薄膜的光敏性和激活能随反应气压的变化 (SC=3%, 170°C)

图 4.7 给出 3%硅烷浓度不同沉积气压制备薄膜的光敏性和激活能。从图中可看出：随反应气压的增大，制备薄膜的光敏性和激活能发生了相同的变化规律，即低气压时对应薄膜的光敏性和激活能较小；而气压大于 120Pa 后，激活能和光敏性都增大，激活能在 0.4-0.5eV，没有超过 0.5eV。激活能不高的结果说明：一方面需要优化沉积条件，比如再进一步提高沉积气压或降低衬底温度等。另一方面也可能是：本实验中

材料生长以 SiH_4 和 H_2 作为反应气体, 没有采用微量硼掺杂^[7]和气体纯化器^[8, 9], 结果制备材料的激活能相对小。这里低气压的条件下, 对应薄膜的激活能小主要是由于: 在气压低时等离子体中的电子温度高, 同硅烷碰撞产生的离子的能量高, 高能量的离子对生长表面的轰击降低了薄膜的质量, 结果制备材料中的晶粒间界和空洞增加, 因而这样制备的材料在生长过程中和后氧化中很容易存在大量的氧, 结果表现在激活能小。

§4.2.3 气压对薄膜结构特性的影响

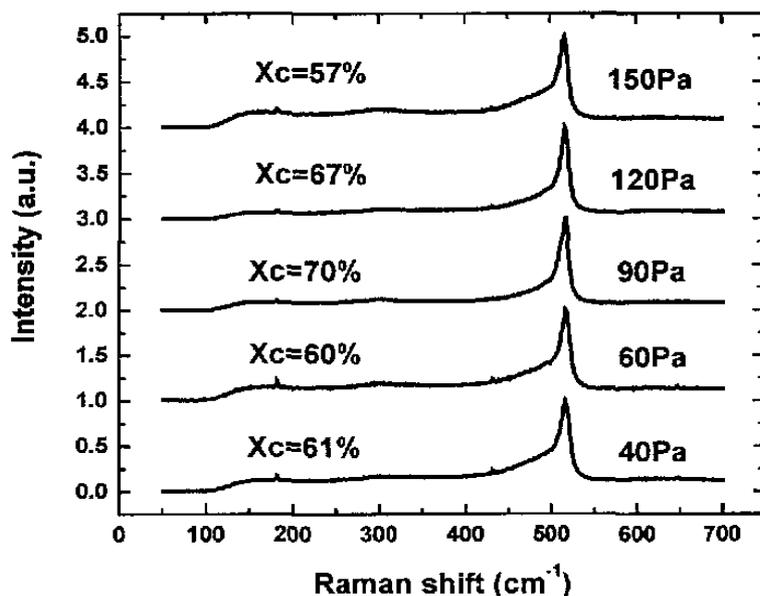


图 4.8 薄膜的拉曼谱随反应气压的变化 (SC=3%, 170°C)

图 4.8 给出 3%硅烷浓度条件下, 制备薄膜的拉曼测试结果。从结果中可看出: 在研究的气压范围内, 制备的薄膜都已经微晶化了, 因为所有薄膜的主要峰位都在 520cm^{-1} 左右。

图 4.9 是 4%硅烷浓度不同反应气压条件下, 制备薄膜的拉曼测试结果。除了 150Pa 制备薄膜的晶化程度稍微弱一点外, 其它气压条件下制备薄膜的晶化程度都比较高。

图 4.10 是 3%硅烷浓度在衬底温度升高到 220°C 时制备的不同沉积气压薄膜的拉曼散射光谱。从图中可看出: 当沉积气压为 60Pa 和 180Pa 时, 薄膜的晶化程度稍微弱一点。而气压在 90Pa-150Pa 的范围内, 则变化的不是很明显。同样运用高斯三峰拟合进行了解谱分析。图 4.11 具体给出了两个衬底温度、不同气压条件下制备薄膜的晶化率随气压的变化。从结果上来看, 衬底温度高, 整体薄膜的晶化率都要高些。两个系列的薄膜都是在 90Pa 的时候, 晶化率最大。对于衬底温度为 170°C 的系列, 当沉积气压达到 150Pa 时, 材料的晶化率下降较快。

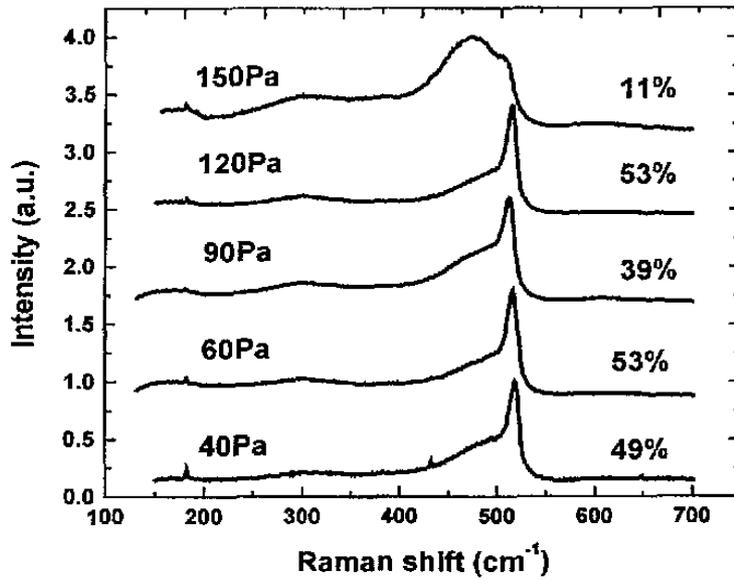


图 4.9 薄膜的拉曼谱随反应气压的变化 (SC=4%)

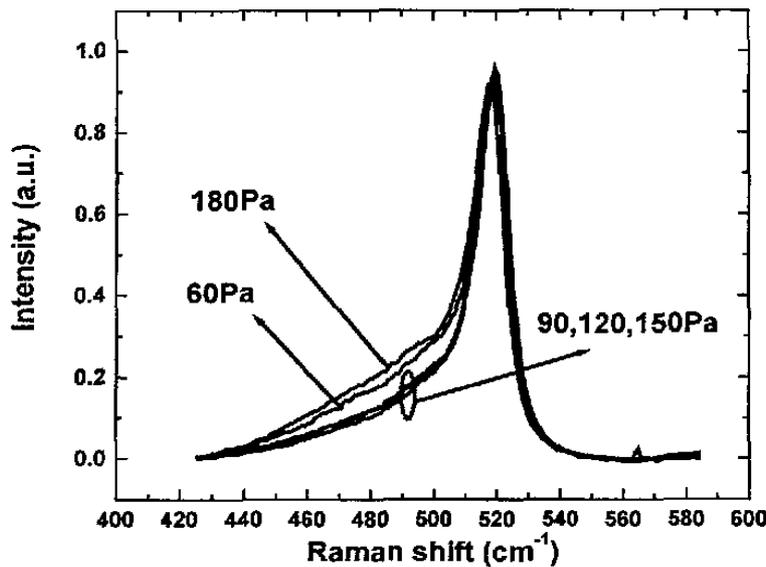


图 4.10 薄膜的拉曼谱随反应气压的变化 (SC=3%, 220°C)

总之，上面不同硅烷浓度、不同衬底温度系列薄膜的结果表明：薄膜的晶化程度随气压的变化不是很明显。对于低气压条件下，制备薄膜的晶化程度小，可能的原因是：在功率和衬底温度都变大的情况下，当气压比较小时，等离子体中电子温度过高，结果造成离子具有较大的动能，这样高能离子对薄膜表面的轰击导致薄膜的质量下降，同时晶化率降低。

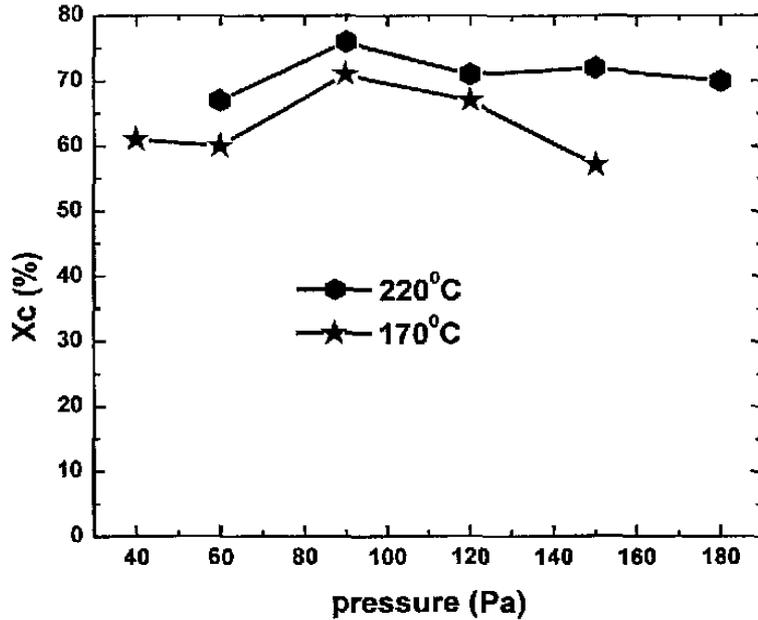


图 4.11 薄膜的晶化率随反应气压的变化 (SC=3%)

§4.2.4 不同反应气压的光发射谱(OES)

微晶硅薄膜的特性和其空间的发光等离子体是密切相关的。通过对等离子体辉光的发光光谱研究，能够对等离子体中的生成物进行一定的识别。特别是在硅烷的等离子体技术制备薄膜过程中，OES 成为人们广泛采用的手段^[10,11]。

通常，在硅烷的辉光放电过程中，OES 测量的结果因各研究者材料沉积系统、沉积条件、采用的测试设备等不同而有一定的差异，但几个关键的谱峰位置大致是相同的，分别对应特征发光峰的波长是： Si^* ~288nm, SiH^* ~414nm, H_β^* ~486nm, H_α (H_2^*) 656nm 和 H^* ~602nm^[12]。对于不同沉积参数的变化所对应的等离子体的空间反应基团的情况，已经做了一些研究^[13,14]。本论文中主要集中在为制备应用于微晶硅太阳能电池有源层，而进行一些相关参数的 OES 在线监测。结合上面制备的薄膜，对相应的等离子体中的发光基团进行了分析研究。

图 4.12 是在硅烷浓度为 3% 条件下，不同气压条件制备薄膜所对应的光发射谱。从发光谱对应的各个发光基团峰的强度变化可看出：在气压为 60Pa 时，对应发光基团的强度不是很强。当气压是 90Pa 时，对应发光基团的强度都相对下降，而随着气压进一步升高到 120Pa，则相应各基团的强度增加的很快，明显的超过 60Pa 条件所对应峰的强度。当气压进一步增加到 150Pa 所对应峰的强度增加到最高。在气压达到 180Pa 时，对应峰的强度则相对下降。强度下降，一方面可能导致制备薄膜的沉积速率会降低，另一方面在气压增加的前提条件下，反应前驱物的发光基团强度减弱，说明反应前驱物的空间复合增加，形成更高硅烷的物质，这样也将影响制备薄膜的质量。因此，从上面可看出：在硅烷浓度为 3%，功率为 20W，衬底温度为 170°C 时，气压

为 150Pa 时对应空间的反应前驱物最多。而多于 150Pa 后反应前驱物对应发光基团的强度下降，这说明在上述其它沉积条件不变化的前提下，反应气压不能超过 150Pa。这同前面对制备材料特性分析所得到的结果是一致的(图 4.3、4.4 和 4.8)。

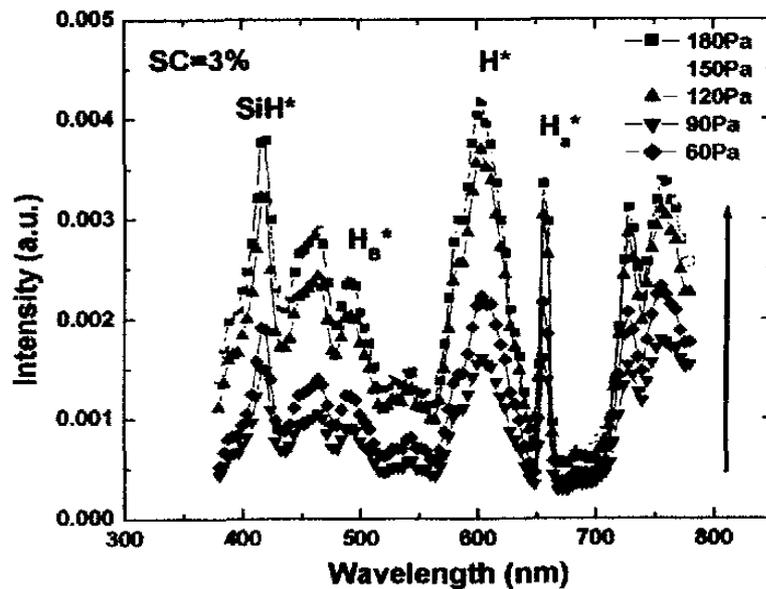


图 4.12 薄膜的光发射谱随反应气压的变化 (SC=3%)

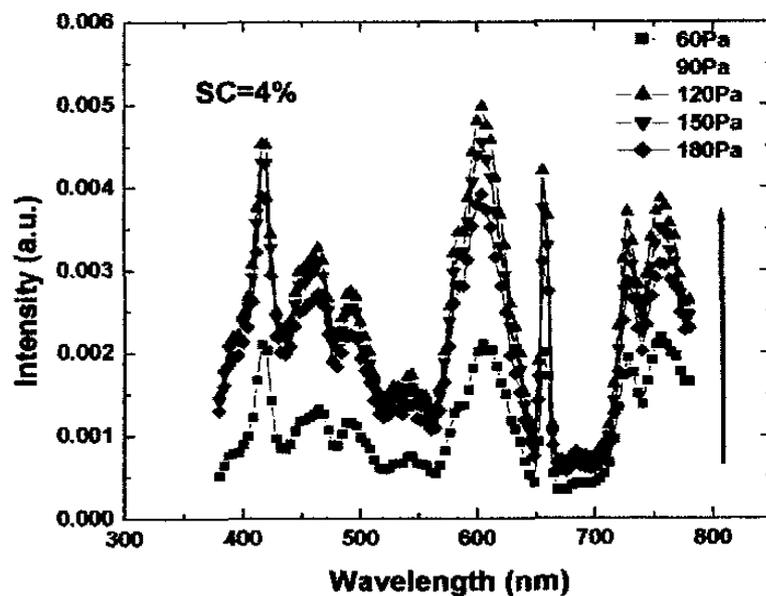


图 4.13 薄膜的光发射谱随反应气压的变化 (SC=4%)

图 4.13 是硅烷浓度提高到 4% 的条件下，不同气压条件所对应空间反应前驱物发光基团的强度。从图中可看出：在其它条件固定时，气压为 60Pa，所对应的发光基团的强度相对最小，随气压的进一步提高到 90Pa 时强度明显增加，120Pa 时对应发

光基团的强度最强。而气压超过 120Pa 后，对应的各个峰的强度减弱。180Pa 时则下降到最小，但比 60Pa 的条件所对应的发光峰的强度强。因此，当硅烷浓度为 4% 时，反应气压超过 120Pa 后制备薄膜的特性将不适合在器件中应用。前面图 4.3、4.4 和 4.9 也表明：气压大于 120Pa 后制备材料的光敏性偏大，暗电导小，对应材料的晶化率快速减小，材料中非晶成分明显增多。

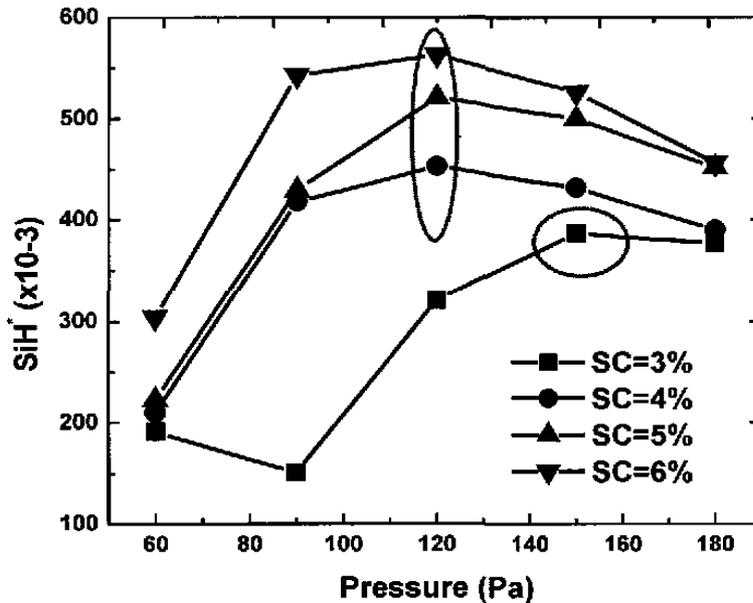


图 4.14 薄膜的 SiH^* 的强度随气压和硅烷浓度的变化

为进一步比较不同气压、不同硅烷浓度条件下，对应反应前驱物的空间变化情况，对 SiH^* 发光基团的变化进行了详细分析。图 4.14 是 SiH^* 峰的强度随气压和硅烷浓度的变化。可见硅烷浓度为 3% 时，90Pa 很特殊，对应发光基团的强度最小，最高点是在 150Pa。而对于 4%、5%、6% 的硅烷浓度，最高点都在 120Pa。而对于 6% 的硅烷浓度，90Pa 和 120Pa 的强度则差不多。这说明硅烷浓度不同时，发光峰强度最强的点对应在不同的气压条件下。对于硅烷浓度为 4%、5%、6% 的系列薄膜，气压在 120Pa 左右的位置点比较好。这是因为：在一定的实验条件下， SiH^* 强度和相应薄膜的沉积速率是联系在一起的^[15]， SiH^* 峰强则对应的沉积速率高，当峰的强度下降时，则对应薄膜的沉积速率可能会下降。这意味着反应前驱物的空间聚合占据主要地位，会形成高硅烷物质，一方面降低薄膜的沉积速率，另一方面也将恶化薄膜的质量。另外，从图 4.14 中也可看出：对于固定的气压，硅烷浓度大则相应的 SiH^* 强度强。

通过上面不同硅烷浓度、不同反应气压制备薄膜的电学特性和结构特性的分析发现：薄膜的晶化率在其它条件固定，在本实验区间内改变沉积气压时，对材料结构的调节作用不是很大。结合 OES 谱对空间发光基团的监测研究结果表明：在上面的沉

积条件下, 对于 3%硅烷浓度, 气压选择在 150Pa 左右制备的材料可能比较适合于微晶硅太阳能电池的有源层, 而对于 4%、5%和 6%则沉积气压应该在 120Pa 左右。

另外, 3%硅烷浓度不同衬底温度制备薄膜的电学特性和结构特性(图 4.6 和 4.11)的分析结果表明: 衬底温度升高, 材料的晶化率增加, 因此, 当衬底温度升高后, 3%硅烷浓度对应比较好的气压点应该在 150Pa 以上。

§4.3 结论

本章主要研究了不同硅烷浓度、不同反应气压制备薄膜的电学特性和结构特性, 结果表明: 反应气压对材料特性调节作用不如硅烷浓度敏感。具体可得出如下的结论:

- 1、在 3%-6%硅烷浓度范围内, 随气压从 40Pa 增加到 180Pa, 薄膜的沉积速率先逐渐的增加, 但气压达到一定数值后, 沉积速率略微下降。这是由于反应气压的加大, 意味着反应室中可分解的气体多, 这样随气压的增大, 分解出的反应前驱物增多, 薄膜的沉积速率因而跟着增大。但当气压再进一步增大时, 空间可供分解的气体过多, 而一定的功率和频率等其它条件固定的情况下, 对反应气体的分解能力是有限的, 因此当气压继续增大, 以至于分解出的反应前驱物和硅烷发生一连串的聚合反应, 这样不但不会提高薄膜的沉积速率, 反而会降低速率。因此, 在其它条件固定的情况下, 需要一定的沉积气压来获得速率高、质量好的微晶硅薄膜。
- 2、3%-4%的硅烷浓度范围内, 随气压从 40Pa 增加到 150Pa, 材料的暗电导和光敏性基本上在 10^{-8} - 10^{-6} S/cm 和 50-2000 的范围。在上面的材料研究中, 没有出现完全非晶的区域, 这是由于在上面的研究范围内气压变化的范围比较窄。材料的结构测试结果也给出了相同的变化规律。
- 3、结合 OES 的测试和相应制备薄膜沉积速率的结果可知: 在其它条件确定的情况下, 通过 SiH^* 的强度变化可用来确定制备薄膜应该选择的气压范围。选择的原则是在 SiH^* 强度最高点及其左右两侧。在此实验条件下, 3%硅烷浓度选择的气压应该在 150Pa 左右, 4%-5%硅烷浓度选择的气压在 120Pa 左右, 6%硅烷浓度选择的气压应该在 90Pa-120Pa。

参考文献:

- [1] 何宇亮, 陈光华, 张仿清编著. 非晶态半导体物理学. 北京: 高等教育出版社, (1989).
- [2] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, and P. Rocai Cabarrocas, "Ion

- bombardment effects on microcrystalline silicon growth mechanisms and on the film properties" *J. Appl. Phys.* **93**(2), 1262-1273(2003)
- [3] T. Novikova, B. Kalache and P. Bulkin, et al. "Numerical modeling of capacitively coupled hydrogen plasmas effects of frequency and pressure", *J. Appl. Phys.* **93**, 3198 (2003)
- [4] M. Kondo, M. Fukawa, L. H. Guo, A. Matsuda 'High rate growth of microcrystalline silicon at low temperature' *J. Non-Cryst. Solids* **266-269**, 84-89(2000)
- [5] Guo Lihui, Lin Rongming 'Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure' *Thin Solid Films* **376**, 249-254(2000)
- [6] L. H. Guo, M. Kondo, M. Fukawa, K. Saitoh and A. Matsuda, "High Rate Deposition of Microcrystalline Silicon Using Conventional Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition" *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L1116-1118 (1998)
- [7] R. Flückiger, J. Meier, H. Keppner, M. Götz, A. Shah, "Preparation of undoped and doped microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) by VHF-PECVD for p-I-n Solar cells" *IEEE*, 839-844 (1993)
- [8] A. Shah, E. Vallat-Sauvain, P. Torres, J. Meier, U. Kroll, C. Hof, C. Droz, M. Goerlitzere, N. Wyrsh, M. Vanecek, "Intrinsic microcrystalline silicon ($\mu\text{-Si:H}$) deposited by VHF-GD (very high frequency-glow discharge): a new material for photovoltaics and optoelectronics" *Materials Science and Engineering B* **69-70**, 219-226(2000)
- [9] A. V. Shah, J. Meier, L. Feitknecht, E. Vallat-Sauvain, J. Bailat, U. Graf, S. Dubail and C. Droz, "Micromorph (Microcrystalline/ Amorphous Silicon) Tandem Solar Cells: Status Report and Future Perspectives" *17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22-26 October 2001*:2823-2829
- [10] G. Cicala, P. Capezzuto, G. Bruno, "From amorphous to microcrystalline silicon deposition in $\text{SiF}_4\text{-H}_2\text{-He}$ plasmas: in situ control by optical emission spectroscopy", *Thin Solid Films*, **383**: 203(2001).
- [11] L. Feitknecht, J. Meier, P. Torres, J. Zurcher, A. Shah "Plasma deposition of thin film silicon: kinetics monitored by optical emission spectroscopy" *Technical Digest of the International PVSEC-12, Jeju, Korea, 2001*
- [12] F. Tochikubo, A. Suzuki, S. Kakuta, et al. "Study of the structure in rf glow discharges in SiH_4/H_2 by spatiotemporal optical emission spectroscopy: Influence of negative ions" , *J. Appl. Phys.*, **68**(11),5532 (1990).
- [13] 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》, 52 (9) :2324-2330 (2003)

- [14] 杨恢东, 吴春亚等“射频辉光放电硅烷等离子体的光发射谱研究” 《光电子 激光》 14 (4) ,375-379(2003)
- [15] M. Takai, T. Takagi, T. Nishimoto, M. Kondo, A. Matsuda ‘Excitation frequency dependence of the optical emission intensity vs. deposition rate relationship in silane plasma’ *Surface and Coatings Technology* 131, 50-53 (2000)

第五章 不同辉光功率制备微晶硅薄膜及其特性研究

§5.1 引言

要想微晶硅太阳能电池能够在产业化中得到应用,其成本是一个值得关注的问题。由于微晶硅材料是间接带隙的材料,其吸收系数相对非晶硅在可见光范围内不是很大^[1]。因此,为了充分吸收光子,提高电池效率,有源层的厚度要几微米。增加辉光功率是提高薄膜沉积速率的一种方法^[2,3]。但随辉光功率的提高,也会造成不利的影晌,一般对于非晶硅薄膜:1、高功率条件下,等离子体中正离子的动能将增加,特别是质量大的重离子,这些高能量离子对制备薄膜表面的轰击作用,将使材料的缺陷态密度增加,质量劣化^[4];2、在高功率条件下,制备薄膜的沉积速率如果太快,使活性基团在薄膜表面的迁移能力跟不上薄膜表面生成物的生长速度时,薄膜将会由于氢不能很好的释放,导致制备薄膜的质量下降。因而,一般在比较高的功率条件下,制备薄膜中的 SiH_2 组态将增加,严重时甚至有 $(\text{SiH}_2)_n$ 聚合态的出现^[5];3、功率增加的另一个不利因素是会造成等离子体中的聚合反应占据优势地位,这样在反应室的腔壁上以及电极上就可能出现黄色的疏松物质,即 $(\text{SiH}_2)_n$ 的聚合物,这样沉积的薄膜表面由于受到这些物质的影响而出现许多针孔或使材料特性劣化。另外,已有研究表明^[6]:制备微晶硅材料的结晶取向也受辉光功率的影响,这对制备高效率的微晶硅电池也是很重要的。因此,很有必要了解辉光功率对制备薄膜特性的影响,以便在提高薄膜沉积速率的同时,也能保证制备薄膜的质量。

为此,本章集中研究的是:在不同硅烷浓度下改变辉光功率所制备硅基薄膜的光电特性和结构特性以及功率的影响因素。

§5.2.辉光功率对微晶硅薄膜特性的影响

§5.2.1 辉光功率对薄膜沉积速率的影响

图 5.1 给出 4%、5%和 6%硅烷浓度在不同辉光功率条件下制备薄膜的沉积速率。从图中可看出:对于 4%硅烷浓度的系列薄膜,当功率从 5W 增加到 30W 时,薄膜的沉积速率从 4Å/s 增加到 8Å/s , 30W 后再增加辉光功率,薄膜沉积速率基本趋于饱和,直到功率达到 50W。对于 5%的硅烷浓度样品系列,具有类似的规律,只是趋于饱和的功率延伸至 40W,此时薄膜沉积速率达 11Å/s ,然后基本不变。当硅烷浓度增加到 6%时,薄膜的沉积速率也是先随辉光功率的增加而快速增加。功率 40W 时达极值(约 14Å/s),随后功率的增加,薄膜的沉积速率反而下降(降至 10Å/s)。

从上面的实验结果中可看出:在较低的辉光功率条件下,薄膜的沉积速率随着辉

光功率的增加而增大。这是因为：在较低的辉光功率条件下，硅烷还没有充分分解，当功率逐渐增大时，硅烷分解的越来越充分。通过前面的分析知，反应前驱物将随之增多，结果薄膜的沉积速率随功率的增加逐渐增大。但是，当辉光功率增加到一定程度后，硅烷分解产生的反应前驱物的浓度和氢原子的刻蚀作用对薄膜沉积速率的影响接近平衡时，薄膜的沉积速率就将趋于饱和。而当氢原子的刻蚀作用处于优势时，将降低薄膜的沉积速率^[7,8]。随硅烷浓度的增高，两者作用达平衡所需功率亦随之增大。也就是薄膜的沉积速率应该在更高的辉光功率条件下，才能趋于饱和。

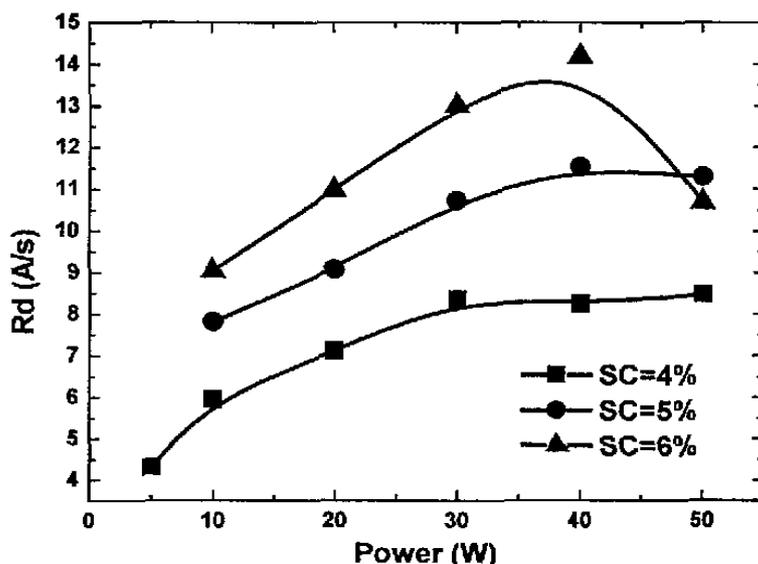


图 5.1 不同硅烷浓度、不同辉光功率条件下制备薄膜的沉积速率

另外，从图中也可进一步的看出：硅烷浓度的增大，薄膜的沉积速率是增大的，这再一次证明硅烷浓度的增大，有助于提高薄膜的沉积速率，这同第三章得到的结论是一致的。

图 5.2 给出硅烷浓度分别是 5% 和 6%、衬底温度分别为 170°C 和 220°C 的条件下，辉光功率与其它沉积条件协同对薄膜沉积速率的综合调变能力。从图中可清晰看出：
① 辉光功率相同，衬底温度高对应薄膜的沉积速率小，第六章将对此进行详细分析。
② 在我们所采用的功率变化范围内，随辉光功率的增加，高衬底温度下制备薄膜的沉积速率基本是线性增长的（参见图 5.2 中的实心圆点和倒三角数据点），而不会出现在相对低的衬底温度下“随功率增加沉积速率逐渐趋于饱和或达极值后又下降”的情况（参见图 5.2 中的实心方块和正三角数据点）。探究其原因可能是：在高衬底温度条件下，薄膜的生长速率不是很快，反应前驱物在生长表面能够充分的弛豫，在迁移的这一过程中，前驱物将通过与氢或其它基团的作用，而释放一定数量的氢，这样在比较高的衬底温度条件下，制备薄膜的结构中主要以 Si-H 单键组态为主，这样制备的薄膜比较致密，结构也比较稳定。因此，虽然薄膜的表面有大量的氢原子，但它们

对结构比较稳定和比较致密薄膜的刻蚀作用将降低, 结果在相同的沉积条件下, 高衬底温度制备薄膜的沉积速率没有饱和或过极值后再下降的现象, 而是线性增加趋势。③硅烷浓度的影响与图 5.1 所示结果相一致, “浓度越大沉积速率的增长速度也快”, 加上与温度的协同作用, 结果显得更为丰富多彩。

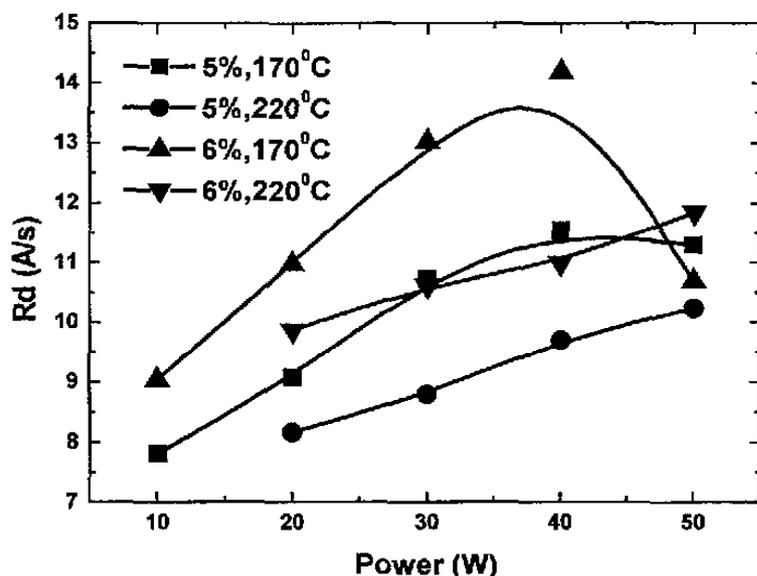


图 5.2 不同辉光功率、不同衬底温度条件下制备薄膜的沉积速率 (5%, 6%)

§5.2.2 辉光功率对薄膜电学特性的影响

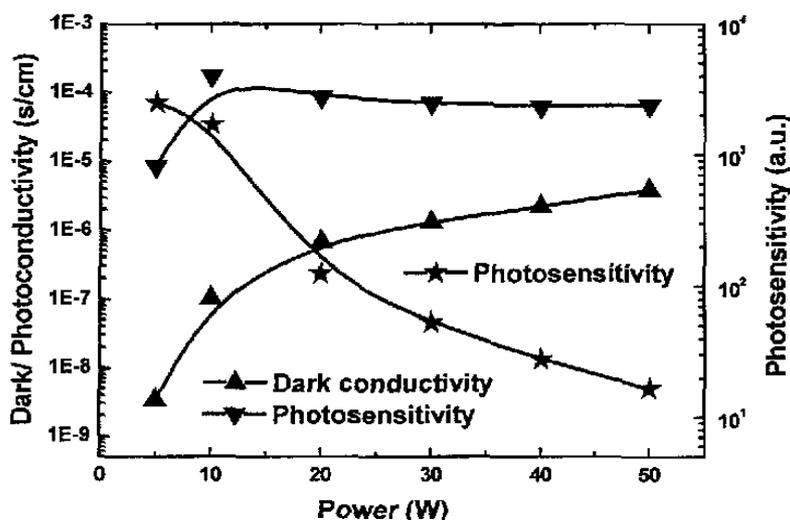


图 5.3 不同辉光功率条件下制备薄膜的光电导、暗电导和光敏性 (4%)

采用 VHF-PECVD 沉积薄膜, 能明显增长沉积速率。但对应快速生长的薄膜特性的优质化则是我们更感兴趣的。为此, 对系列样品进行了光电导和暗电导的测试。图

5.3 给出了 4%硅烷浓度, 制备薄膜的光电导、暗电导和光敏性(光电导/暗电导)随功率的变化。图中很明显的给出: 在所研究的辉光功率范围内, 光电导的变化不是很明显, 但暗电导随功率的增大而逐渐地增加。结果, 总的趋势是材料的光敏性随功率的增加而逐渐地减小。

考虑到衡量材料能否应用到太阳能电池的有源层, 一个关键因素是要看材料的暗电导和光敏性^[9]。因此, 图 5.4 示出上面不同硅烷浓度和不同辉光功率制备薄膜的暗电导。从图中可看出: 总的趋势是薄膜的暗电导随辉光功率的增加而逐渐的增大, 从 1.0×10^{-9} s/cm 增加到 2×10^{-6} s/cm。

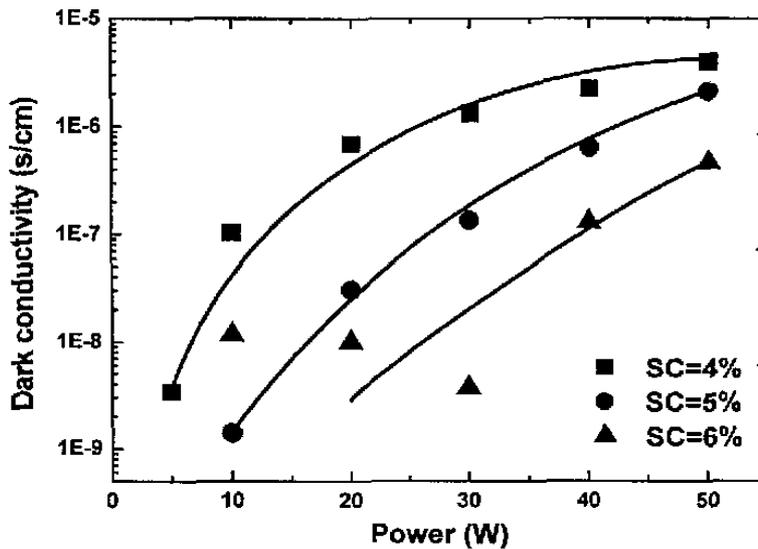


图 5.4 不同辉光功率和硅烷浓度条件下制备薄膜的暗电导

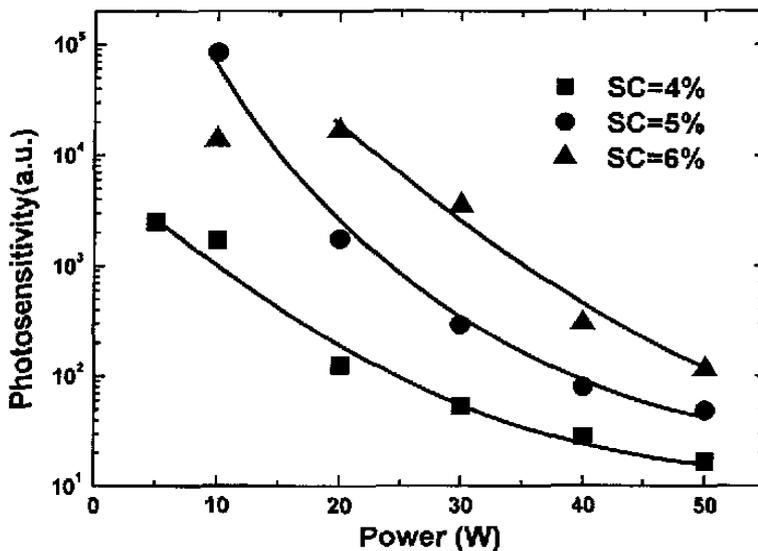


图 5.5 不同辉光功率和硅烷浓度条件下制备薄膜的光敏性

图 5.5 是不同硅烷浓度制备薄膜的光敏性随辉光功率的变化。从图中可看出：随辉光功率的逐渐增加，薄膜光敏性逐渐降低，在相同辉光功率条件下，硅烷浓度大，制备薄膜的光敏性也大，这同前面第三章的结果有很好的一致性。暗电导和光敏性随硅烷浓度和辉光功率的变化呈现上述趋势的原因是：在其它沉积条件确定的情况下，功率的增加，除使硅烷分解加剧外，原子氢的产额也增加，大量原子氢的产生是形成微晶硅薄膜的关键^[10-12]。也就是说随辉光功率的增加，反应前驱物中起晶化作用的氢增多，使制备薄膜的晶化程度提高，后面拉曼的测试结果也证明了这一规律性的变化。从非晶相过渡到微晶相，对应材料的带隙要变窄，故而暗电导相应逐渐增大，光敏性随之有所降低。而同样的功率条件下，随硅烷浓度增大，意味着材料中非晶成分增多，对应其暗电导减小和光敏性增大。

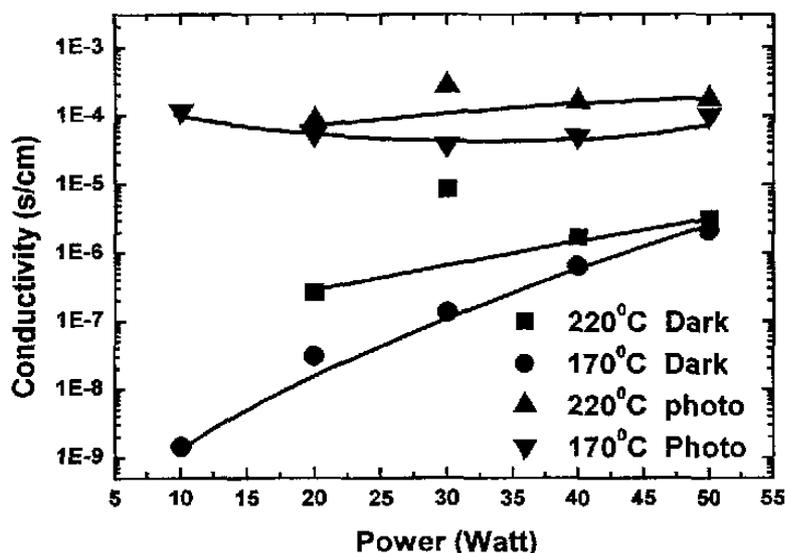


图 5.6 不同辉光功率和衬底温度条件下制备薄膜的暗电导、光电导 (5%)

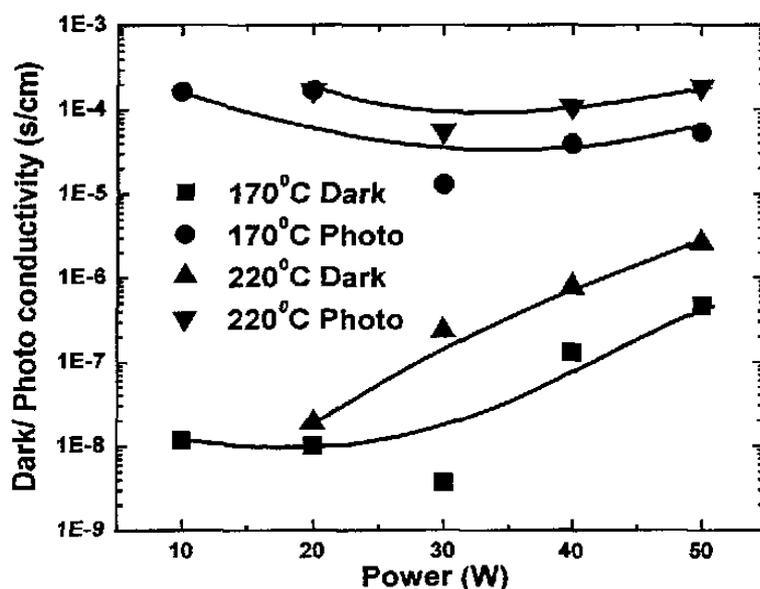


图 5.7 不同辉光功率和衬底温度条件下制备薄膜的暗电导、光电导 (6%)

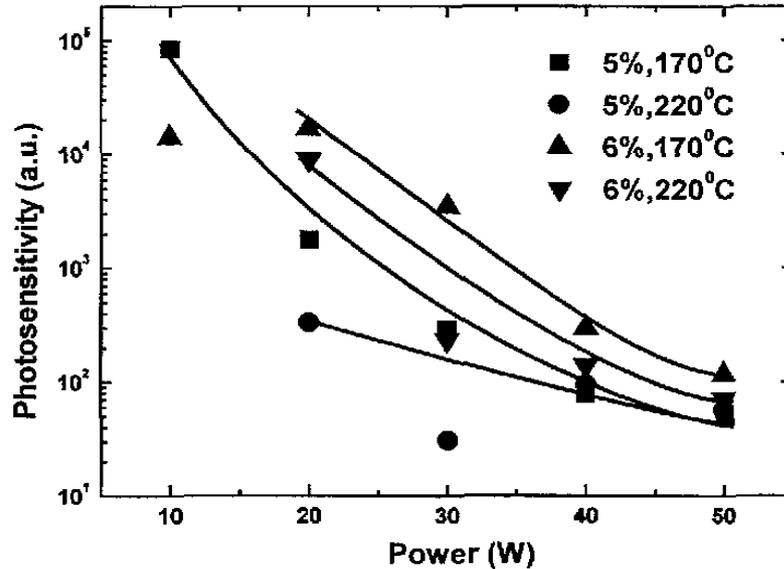


图 5.8 不同辉光功率和衬底温度条件下制备薄膜的光敏性 (5%, 6%)

图 5.6 和 5.7 分别给出了硅烷浓度为 5% 和 6% 的条件下, 不同衬底温度制备薄膜的光电导、暗电导随功率的变化关系。从图中可以看出: 衬底温度升高后, 相同功率制备薄膜的暗电导和光电导都相对增大。图 5.8 是两个衬底温度条件下, 薄膜的光敏性随功率变化规律的比较。从图中可以看出: 在研究的辉光功率范围内, 薄膜的光敏性随功率的增加而逐渐的减小, 衬底温度越高, 薄膜的光敏性更小。关于衬底温度升高, 对应薄膜的暗电导增大和光敏性降低是和材料的结构特征相联系的, 将在第六章予以详细讨论。

§5.2.3 辉光功率对薄膜结构特性的影响

§5.2.3.1 硅薄膜的拉曼(Raman)散射光谱分析

电学测试的结果只能从一个侧面来反应制备薄膜的特性, 另一方面必须了解制备材料的结构特性, 以便了解两者之间的密切关系。为此对上述薄膜进行了拉曼散射光谱的测试分析。图 5.9 给出在硅烷浓度为 4%、衬底温度为 170°C 时, 不同功率制备薄膜的拉曼结果比较。从图中可看出: 功率在 10W 以下所制备的薄膜是非晶硅, 而当功率为 20W 时, 制备薄膜的拉曼谱在 520cm^{-1} 处明显有一个尖峰, 在 480cm^{-1} 附近仍然有小的肩膀, 这表明制备的薄膜已经微晶化。当功率大于 20W 后, 制备的薄膜晶化程度明显提高。由拉曼测试结果清楚的揭示了: 可以通过辉光功率, 调节薄膜的非晶/微晶过渡区。在硅烷浓度为 4% 时, 晶化过渡区的功率在 10W 以上。

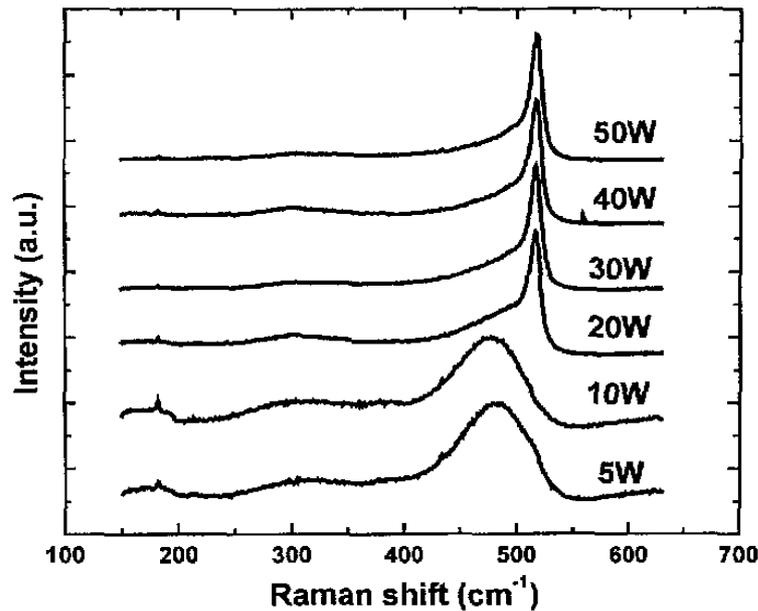
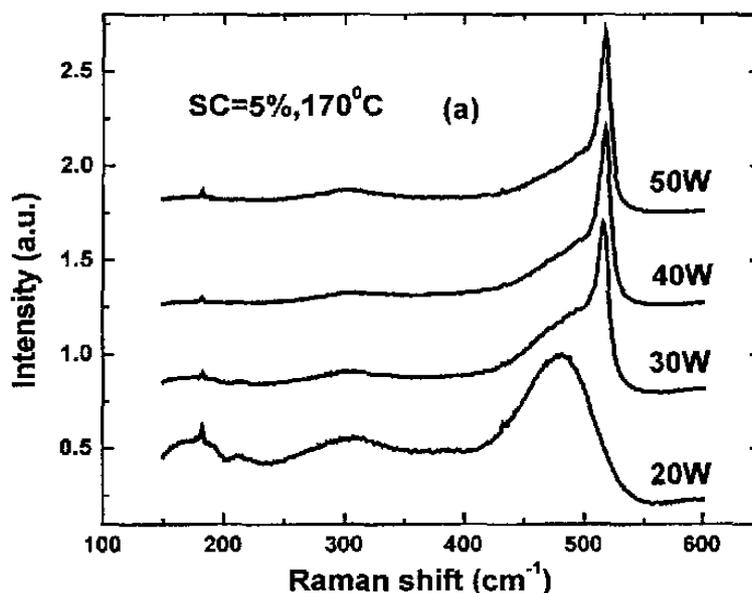


图 5.9 不同辉光功率条件下制备薄膜拉曼测试结果 (SC=4%)

比较图 5.9 和图 5.10(a)可见, 提高硅烷浓度, 如从 4% 增到 5%, 在相同衬底温度下 (此处为衬底温度为 170°C), 非晶/微晶过渡区的功率则需高于 20W。功率为 20W 时沉积薄膜的拉曼谱仅在 480cm^{-1} 处存在一个明显的非晶硅的特征峰, 而在 520cm^{-1} 处没有可以看得见的任何迹象。表明制备的材料仍是非晶硅。只有当功率超过 20W 达到 30W 时, 原在 480cm^{-1} 处的非晶峰变成一个“肩膀”, 而表征晶化的 520cm^{-1} 处出现了一个尖锐的峰。随着功率的进一步加大, 薄膜的晶化越来越强, 480cm^{-1} 处的非晶“肩膀”的幅度越来越小, 520cm^{-1} 处的尖峰越加尖锐。



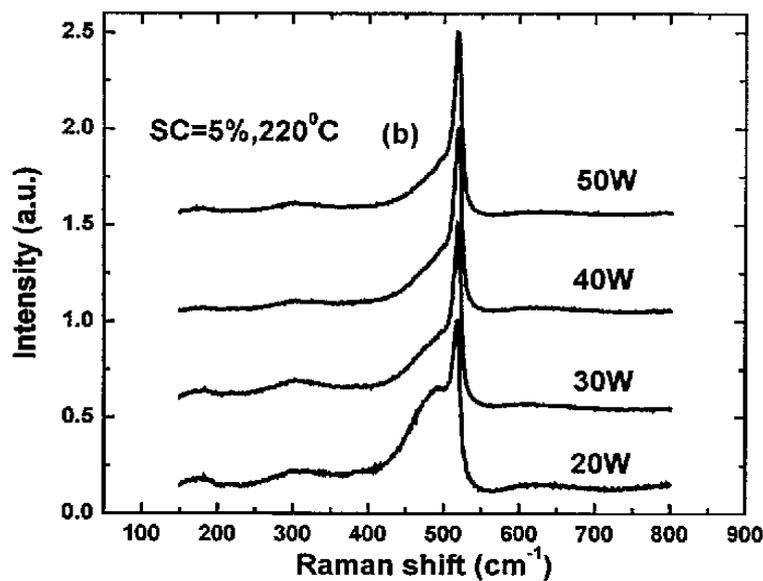
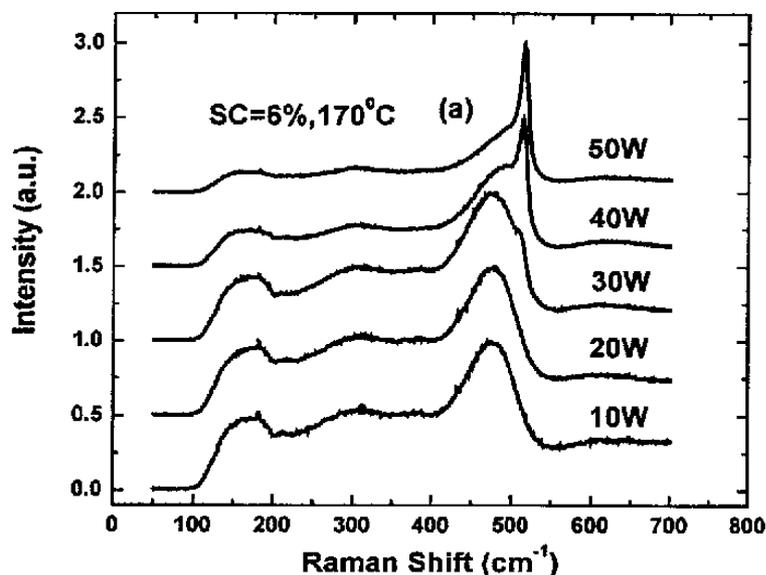


图 5.10 不同辉光功率条件下制备薄膜拉曼测试结果 (SC=5%)

图 5.10(b)是当衬底温度提高到 220°C 的条件下,不同功率制备薄膜的拉曼测试结果。比较图 5.10(a)、(b)可以看到:改变衬底温度亦将平移过渡区功率。在 220°C 的条件下以 20W 的辉光功率沉积的薄膜材料就已经微晶化了,而低温(170°C)下 20W 得到的薄膜仍以非晶相为主。可见,提高衬底温度亦有助于材料晶化程度的提高,这说明采用高衬底温度则将降低晶化所需功率。

图 5.11(a)和(b)是 6%硅烷浓度在不同辉光功率和两个衬底温度条件下,制备薄膜的拉曼测试结果比较。结果给出了与 4%、5%的硅烷浓度相类似的规律,也是相同功率条件下,衬底温度升高,制备薄膜的晶化程度高。相同衬底温度条件下,辉光功率



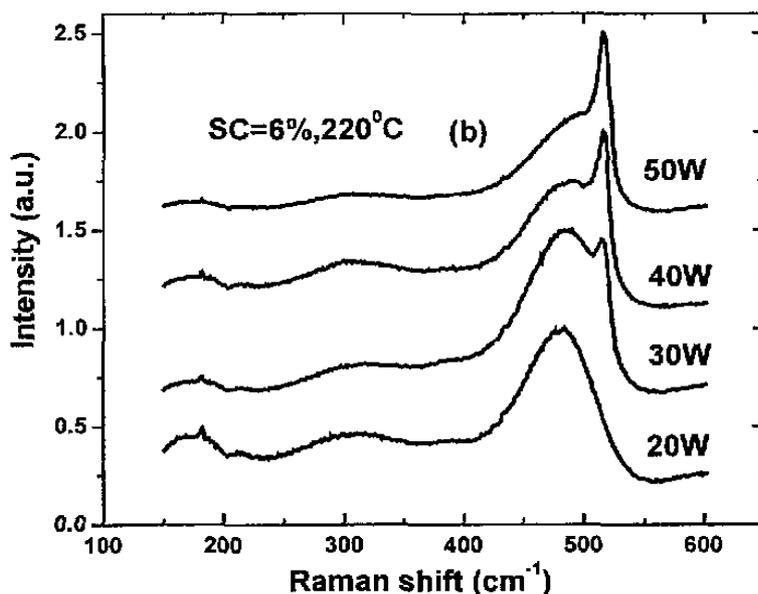


图 5.11 不同辉光功率条件下制备薄膜拉曼测试结果 (SC=6%)

大制备薄膜的晶化程度也强。对于薄膜的晶化程度随辉光功率的增加而增大的原因是：正像前面辉光功率对薄膜沉积速率影响分析的那样，功率增加，除了硅烷分解的越来越充分外，对应等离子体中氢原子的数量也逐渐增多，它们对生长表面的弱键和无序区域的刻蚀而使材料的结构有序程度增强，表现为晶化率的增强。对于硅烷浓度的影响，则显现出随浓度的增高，以相同步长提高辉光功率，薄膜逐渐晶化的细节呈现得更为丰富，即可以清晰看到在 520cm^{-1} 处特征谱由峰到肩膀、再逐渐消失的细微过程。表明，提高功率使沉积薄膜晶化的速率随硅烷浓度的升高在逐渐减缓。

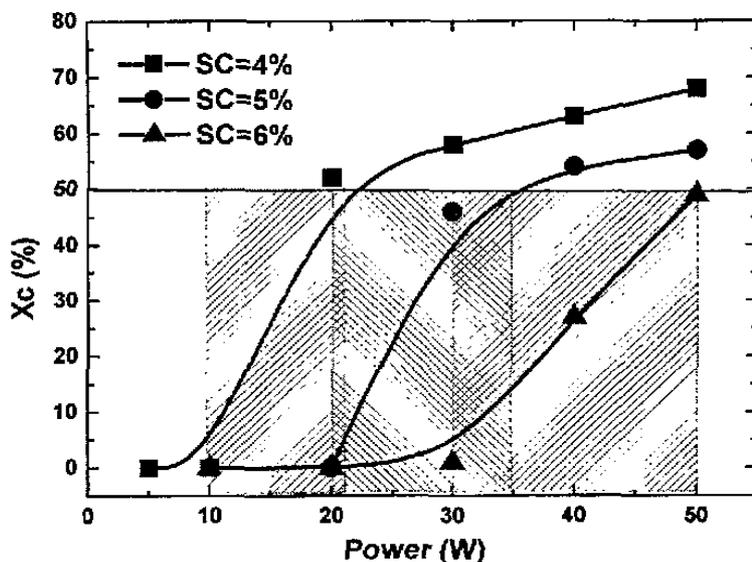


图 5.12 不同辉光功率和硅烷浓度条件下制备薄膜的晶化率 (170°C)

为进一步了解不同硅烷浓度对应的不同辉光功率条件下，制备薄膜的晶化率情况。分别对拉曼谱进行了高斯谱的三峰拟合分析。得出各个薄膜的晶化率 $X_c(\%)$ 。图 5.12 显示不同硅烷浓度条件下晶化率随功率的变化关系。从图中可看出：在三个硅烷浓度条件下，不同辉光功率制备薄膜的晶化率都随功率的增加而逐渐增大，其中硅烷浓度为 4% 和 5% 的薄膜系列，显示出几乎相同的变化规律，即在功率增加到一定的量值后，晶化率随功率的增加而只在一个小的范围内变化。从图中晶化率具体变化的趋势则更能准确的获得非晶/微晶过渡区的范围。硅烷浓度为 4% 时，对应的功率范围为 10W-21W，而硅烷浓度为 5% 时对应的过渡区功率范围为 20W-35W。对于硅烷浓度为 6% 的系列薄膜，在研究的功率范围内，制备薄膜的晶化率几乎一直在增加，没有出现饱和的状态，这说明对于硅烷浓度为 6% 的系列薄膜，当辉光功率增加到 50W 时，制备的薄膜还处于非晶/微晶的过渡区范围。从图中可确定，硅烷浓度为 6% 时，对应的非晶/微晶过渡区的范围至少在 30W-50W。

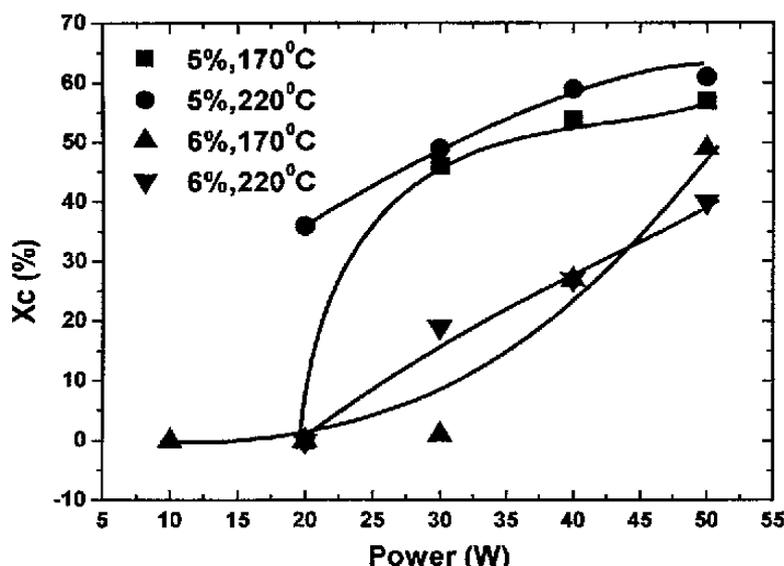


图 5.13 不同辉光功率和衬底温度条件下制备薄膜的晶化率

由上面分析结果可看出：如果用辉光功率来调控制备薄膜的非晶/微晶过渡区，硅烷浓度大时，对应的调控范围比较宽，这对工艺掌握是有利的，而对于低硅烷浓度，即氢稀释率比较强时，对应的调控范围就相对变窄。

图 5.13 是硅烷浓度为 5% 和 6% 时，对应不同衬底温度条件下薄膜的晶化率随功率的变化结果。图示表明：5% 硅烷浓度在衬底温度为 170°C 时，制备的薄膜在功率 20W-30W 的范围内，变化的非常陡，而功率超过 30W 后，晶化率随功率的增大的速率逐渐减缓，几乎趋于饱和。衬底温度为 220°C 的薄膜系列，在研究的功率范围内，薄膜的晶化率随功率的增加几乎呈线性增长。没有出现比较陡的非晶/微晶过渡区。

可见硅薄膜结构是受衬底温度、辉光功率的综合作用。6%硅烷浓度给出了相类似的规律。另外，图中也给出：相同条件，高衬底温度条件下，制备薄膜的晶化程度高，这说明对应材料中的非晶成分少，结果也就导致上面薄膜在高衬底温度条件下，光敏性下降（参见图 5.8）。

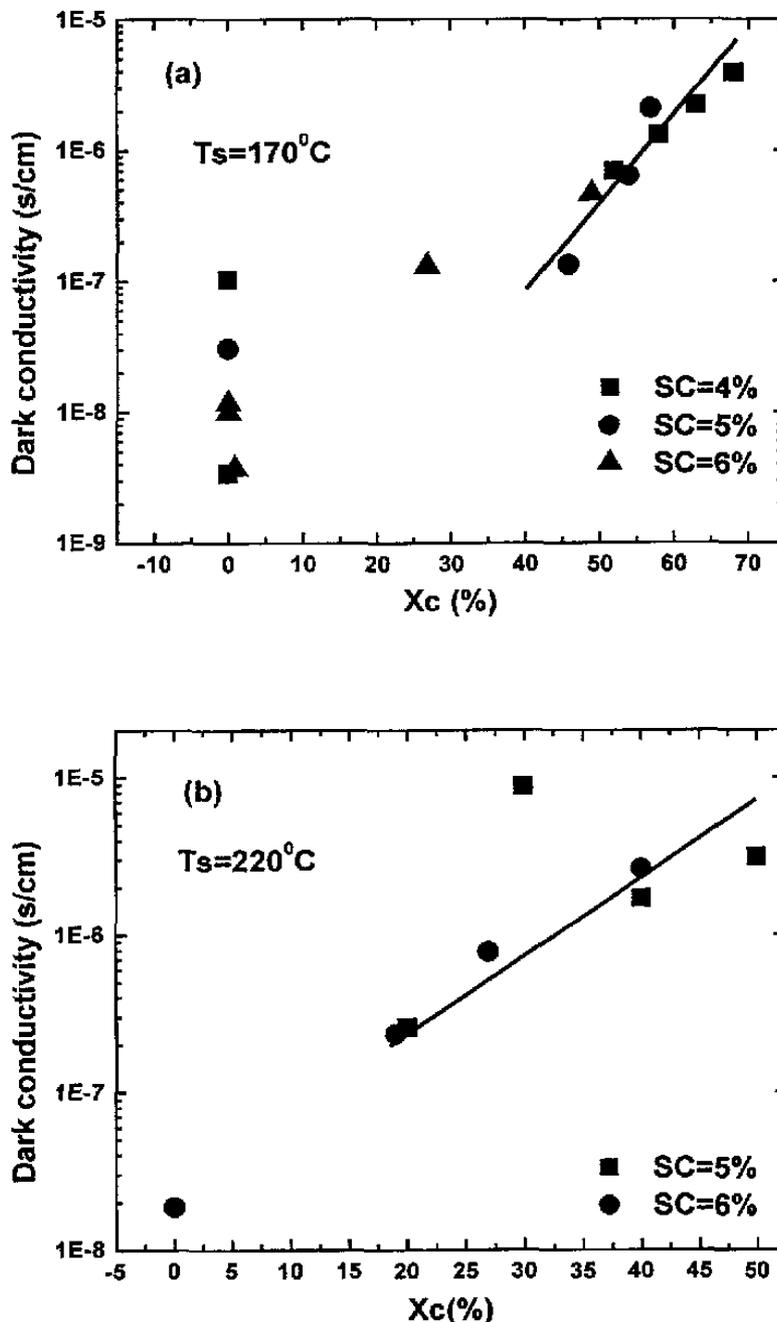


图 5.14 不同衬底温度条件下材料的晶化率和暗电导的关系

以上对 4%、5%和 6%硅烷浓度条件下，对用不同辉光功率制备的薄膜进行了电学特性和结构方面的详细分析。为具体了解制备材料的电学特性和其结构特性之间的关系，图 5.14(a)给出在低衬底温度下不同功率、不同硅烷浓度制备材料的暗电导和晶化率之间的关系。从图中可看出：对于非晶硅材料，其暗电导在

$3 \times 10^{-9} \text{s/cm} - 1.0 \times 10^{-7} \text{s/cm}$ 的范围内, 制备薄膜的晶化率都是零。这表明: 不能仅从暗电导的结果就判断材料的晶化与否。但当薄膜晶化以后, 随材料晶化率的增加, 其暗电导则随之近似线性增大。图 5.14(b) 是衬底温度升高到 220°C 时, 材料的暗电导和晶化率之间的关系。结果也给出了相同的变化规律, 即材料晶化后, 其暗电导也随晶化率的增加而几乎线性增大。

§5.2.3.2 硅薄膜的光热偏转谱 (PDS) 测试分析

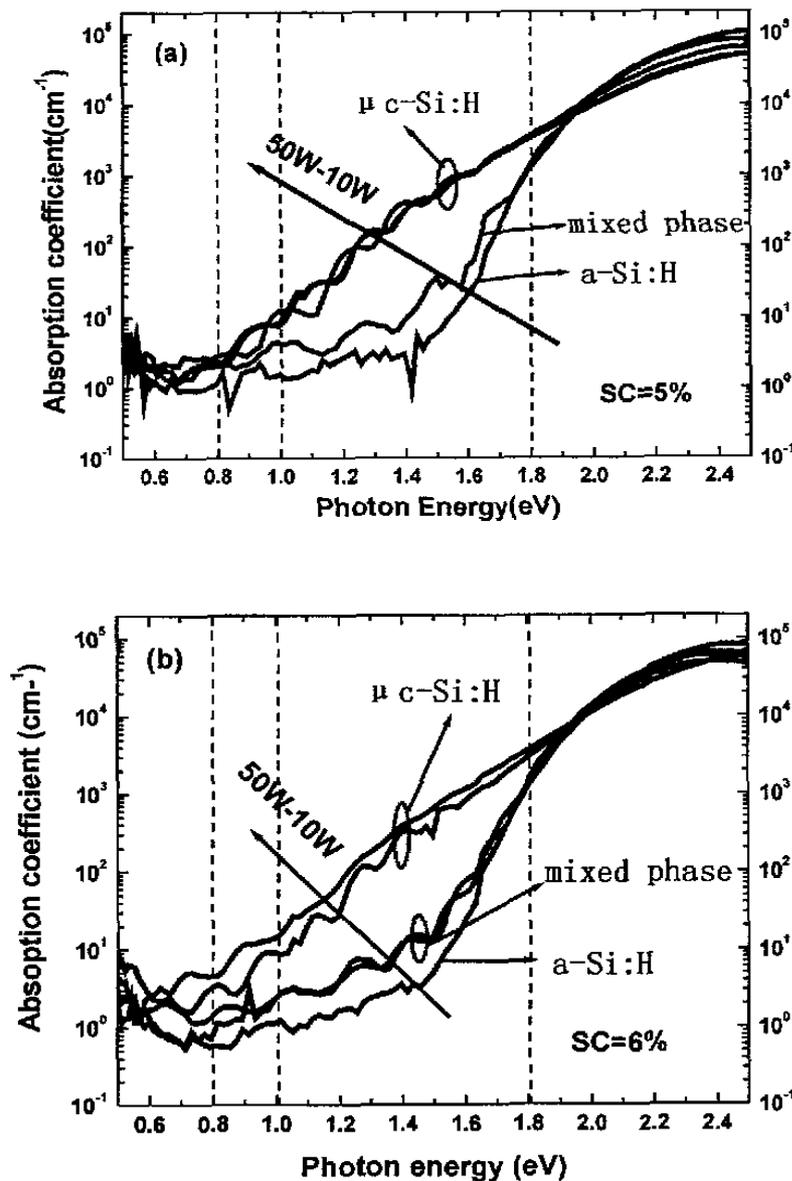


图 5.15 不同辉光功率条件下制备薄膜的光热偏转谱

衡量制备微晶硅材料质量的另一个关键因素是所制备材料内部缺陷情况。如果材料中的缺陷态密度过大, 将其应用到太阳电池的有源层, 则会由于材料中大量缺陷的

存在,而增大光生载流子的复合,降低电池的短路电流,劣化制备电池的性能。PDS用于衡量制备微晶硅材料的质量已被广泛采用^[13,14]。通过PDS谱不仅可以得到制备薄膜的光吸收情况,也可得到对应材料的缺陷态情况。一般认为,微晶硅材料是由非晶、晶粒及低密度的晶粒间界和空洞组成的材料。已有研究表明:微晶硅材料的吸收特性起源于它本身的结构^[15, 16]。微晶硅材料在大于1.8eV能量以上其吸收系数要低于非晶硅,但高于晶体硅。而在1.0eV-1.8eV之间其吸收则高于非晶硅,同晶体硅相比,微晶硅在可见光范围的光吸收要强。通常认为^[17]:微晶硅材料在高端吸收系数比晶体硅强主要是因为其非晶组分起作用。对于微晶硅在低能端的吸收系数高,则认为是微晶硅材料本身的光散射造成的,也就是说微晶硅材料有一定的粗糙度,增加了光的有效路径,提高了光的吸收几率。

为了解上面不同辉光功率条件下,制备材料的光吸收和相应的缺陷情况,对样品进行了PDS的测试,图5.15(a)给出硅烷浓度为5%,衬底温度为170℃时,不同辉光功率制备薄膜的PDS结果。从图中可看出:当辉光功率为10W时,样品的光吸收曲线是非晶硅吸收曲线的形状,上面的拉曼测试结果也表明:此功率条件下所制备薄膜的确是而非晶硅。当辉光功率为20W时,吸收曲线表明制备的材料是混合相(mixed-phase)硅薄膜^[18],但拉曼谱的测试结果却显示制备的薄膜是非晶硅。随辉光功率的进一步提高(30W-50W),吸收曲线明显的给出制备的薄膜是典型的微晶硅薄膜,表现为1.0eV-1.8eV能量范围光吸收的增强。图5.15(b)是硅烷浓度为6%,衬底温度为170℃,不同辉光功率条件下,制备硅薄膜PDS测试结果。结果给出了相类似的变化规律,只是硅烷浓度增加后,30W制备的材料中的晶化成分比较少,还处于混合相状态。

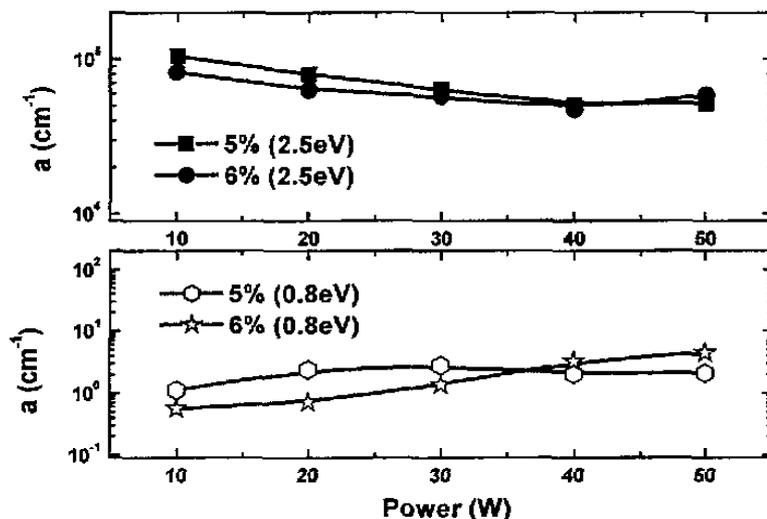


图 5.16 不同辉光功率条件下制备薄膜高能端、低能端的吸收系数

图 5.16 给出了 5% 和 6% 硅烷浓度在不同辉光功率情况下制备薄膜的次带 (sub-band, 0.8eV) 吸收系数和高能端 (2.5eV) 的吸收系数。从图中可以看出: 对于高能端的吸收系数, 5% 和 6% 硅烷浓度给出了相同的变化规律, 即随辉光功率的增加, 对应高能端的吸收系数逐渐减小, 这是和材料的结构特性变化相联系的, 拉曼谱 (图 5.10 和 5.11) 也给出: 随功率的增加, 制备材料中的非晶成分越来越少, 因此表现为高能端的吸收系数降低。

另外, 图 5.16 中的次带吸收系数也随辉光功率发生了规律的变化。对于 5% 硅烷浓度系列, 随辉光功率的升高, 其次带吸收系数是先增后降, 但都在 3cm^{-1} 以下, 这样的次带吸收^[19, 20]表明制备材料中的缺陷态密度不高, 可以应用到电池有源层中。而 6% 硅烷浓度对应低能端的吸收系数则随功率的增加而逐渐变大。但最大也只是在 50W 时达到 4.4cm^{-1} , 这也表示出材料的质量尚可。

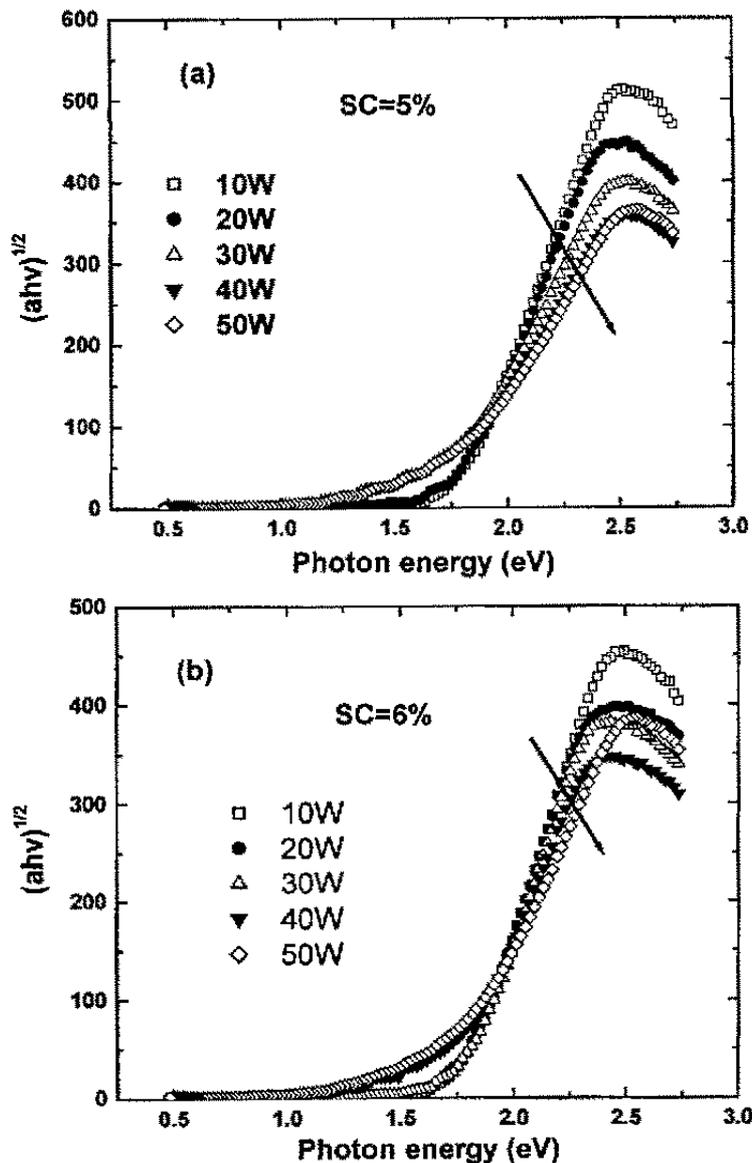


图 5.17 不同辉光功率条件下制备薄膜的光吸收曲线

图 5.17(a)和(b)是为确定光学带隙将吸收曲线按 Tauc 公式进行处理后的曲线。具体的光学带隙计算结果如图 5.18 所示。从图中可看出：对于硅烷浓度为 5%，衬底温度为 170℃，辉光功率 10W-20W 条件下制备的薄膜，带隙比较大，分别为 1.6eV 和 1.56eV，参见图 5.10(a)的拉曼谱图，此时主要呈非晶相。而在高于 30W 以后，制备材料已经晶化，其带隙将明显减小，薄膜结构变化在过渡区内，带隙的变化是陡峭的，如对硅烷浓度 5%，功率从 20 变到 30W，带隙则从 1.6eV 迅速降至 1.4eV 以下。但已经晶化之后，带隙的变化将不明显，如从 30 到 50W，带隙仅从 1.39eV 减小到 1.37eV。

图 5.18 结果也反映了硅烷浓度对晶化的调制作用，即随 SC 的增大，晶化过渡所需功率将向高能方向移动，因此沉积薄膜的带隙随功率的变化亦相应平移，这可从图 5.18 清晰看出。对 5%，过渡区出现在 20w-30W 之间，而对于 6%的硅烷浓度，过渡区在 30W-40W 之间。

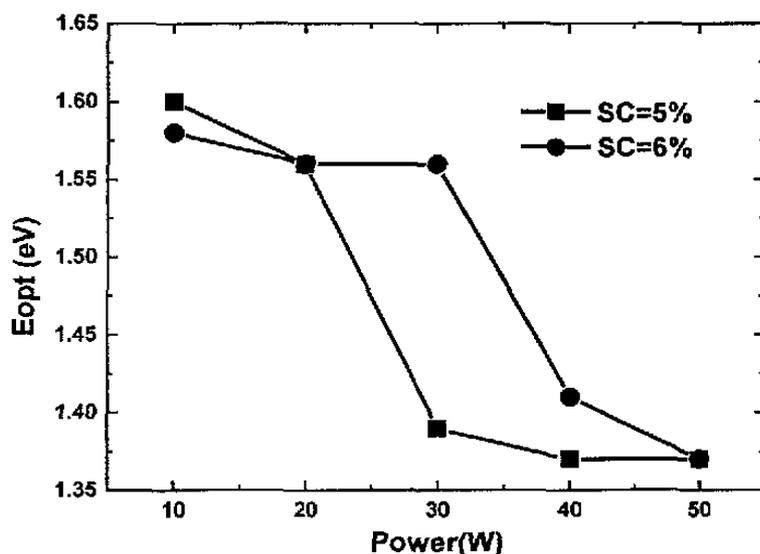


图 5.18 不同辉光功率条件下制备薄膜的光学带隙 (SC=5%, 6%)

通常，对于非晶硅材料有一个衡量其质量参数，就是 E_u ， E_u 代表吸收边的斜率，它与温度没有大的关系，与材料中原子的平均配位数有关，平均配位数越大， E_u 的值也越大，如果此值在 60meV 左右，表明制备的非晶硅材料结构比较好。将图 5.17 数据按吸收系数与能量的指数关系进行处理，则由曲线可以按照下式计算出所制备薄膜的 E_u 。

$$\alpha(\omega) \propto \exp\left(\frac{\hbar\omega}{E_u}\right)^{[21]}$$

图 5.19 是硅烷浓度为 5%和 6%的条件下，制备薄膜的 E_u 随辉光功率的变化。可见，在功率小于 20W 时，5%和 6%的硅烷浓度条件下，制备薄膜的 E_u 相等，当功率为

30W 时, 5%的硅烷浓度制备薄膜的 E_u 达到了 170meV, 而硅烷浓度为 6%的样品的 E_u 则为 70meV。结合以上拉曼的测试和带隙计算结果: 硅烷浓度为 5%, 30W 制备的薄膜晶化率已经达到了一定的程度, 而 6%的硅烷浓度, 在 30W 时薄膜基本上是非晶, 只是在长波数端略微有个小‘肩膀’。随着功率的进一步增加, E_u 的值也逐渐增大, 在 50W 时, 5%和 6%制备薄膜的 E_u 都达到了最大值 180meV。因此, 从上面的结果可看出: 随功率的增加, 材料晶化程度逐渐增大, 对应薄膜的 E_u 则逐渐增加。5%的硅烷浓度在功率超过 20W 后, 对应材料的 E_u 比较大而对于硅烷浓度为 6%的材料, 当功率超过 30W 后, 对应的 E_u 才突变到比较大。这就是说, 材料晶化后 E_u 会明显增高。不过对 E_u 能否描述所制备微晶硅材料的质量, 多大的 E_u 才合适, 尚待确定。在本实验中, 微晶硅薄膜的 E_u 都达 160meV 以上。

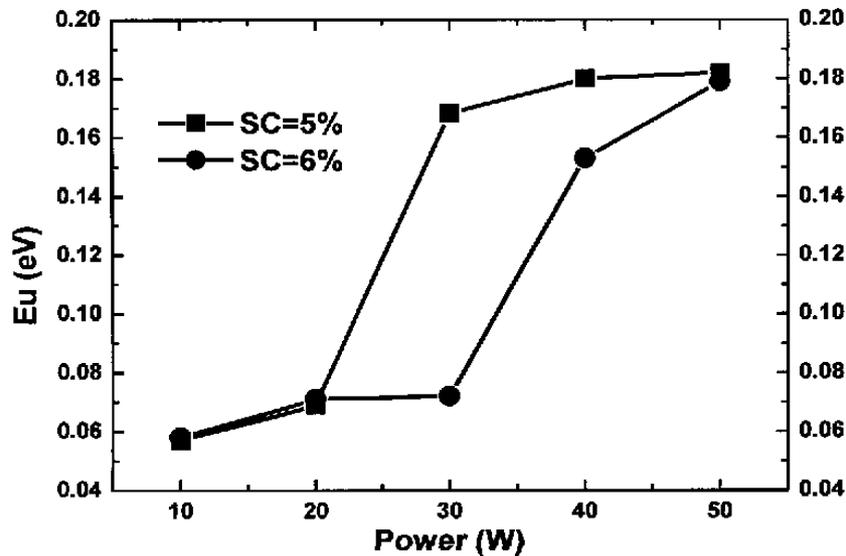


图 5.19 不同辉光功率条件下制备薄膜的 E_u (SC=5%, 6%)

§5.2.3.3 不同辉光功率的光发射谱(OES)测试分析

对不同辉光功率和硅烷浓度的等离子体也进行了在线监测研究。图 5.20(a)给出的是: 在硅烷浓度为 5%, 衬底温度为 170℃, 不同辉光功率条件下, 所对应的等离子体发射谱线。从图中可看出: 10W 时, 等离子体对应各个发光峰的强度都比较弱, 而功率增加到 20W 时, 对应发光峰的强度显著增强, 超过 20W 后各个发光峰的强度随着功率的增加而逐渐的增大。6%的硅烷浓度情况下, 等离子体的各个发光峰的强度也显示了类似的规律 (见图 5.20(b))。

图 5.21(a)和(b)分别给出了硅烷浓度为 5%和 6%, 不同功率条件下对应的 $\text{SiH}^+ \sim 414\text{nm}$, $\text{H}_\beta^+ \sim 486\text{nm}$, $\text{H}^+ \sim 602\text{nm}$ 和 $\text{H}_\alpha (\text{H}_2^+) 656\text{nm}$ 峰强度的变化情况。

从两个图中可进一步看出：对应发光峰的强度都发生了相同的变化规律，其中 H_{β}^* 和 SiH^* 的变化趋势是一样的，即随着功率的增加而缓慢的变大。但 H^* 和 H_{α} (H_2^*) 的变化趋势与前两个基团的变化规律则不一样。它们均随着功率的增加而快速的变大，特别是 H_{α} (H_2^*) 峰，在初始阶段强度比较低，而后快速增加。到 50W 时，已经增加到跟 H^* 的强度相等。

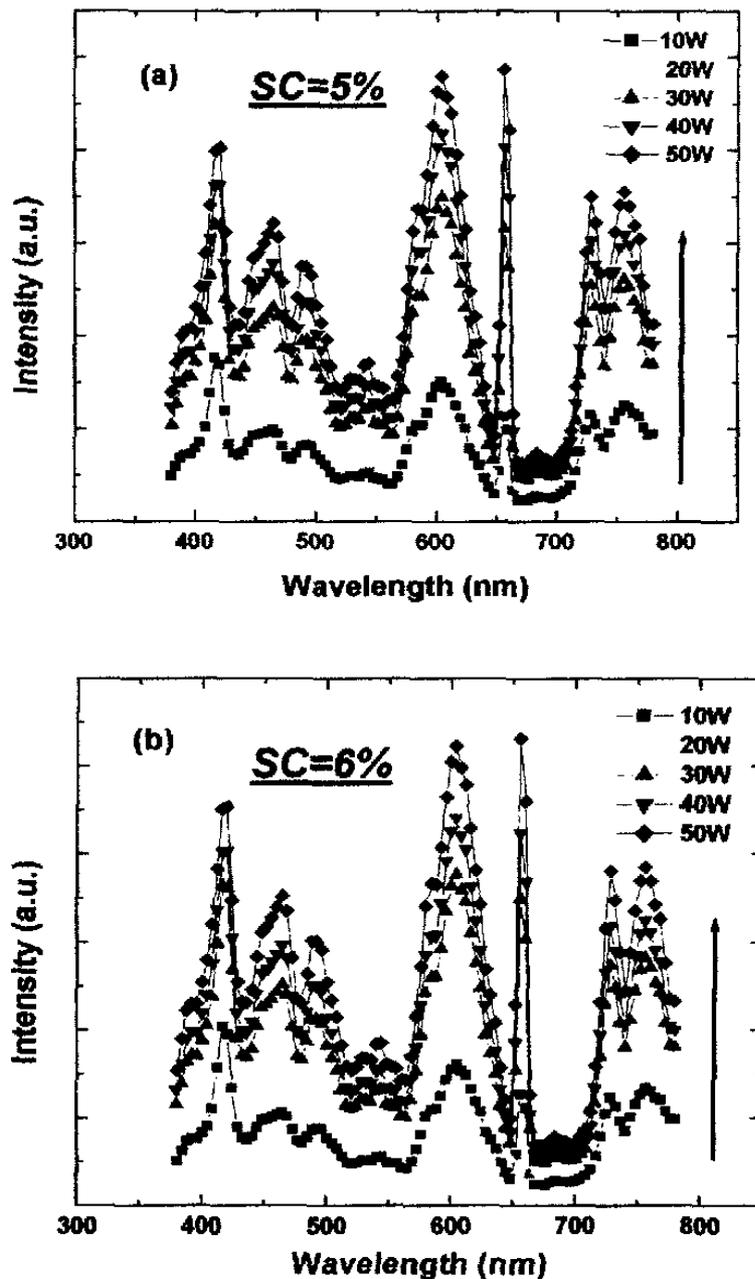


图 5.20 不同辉光功率条件下制备薄膜的光发射谱

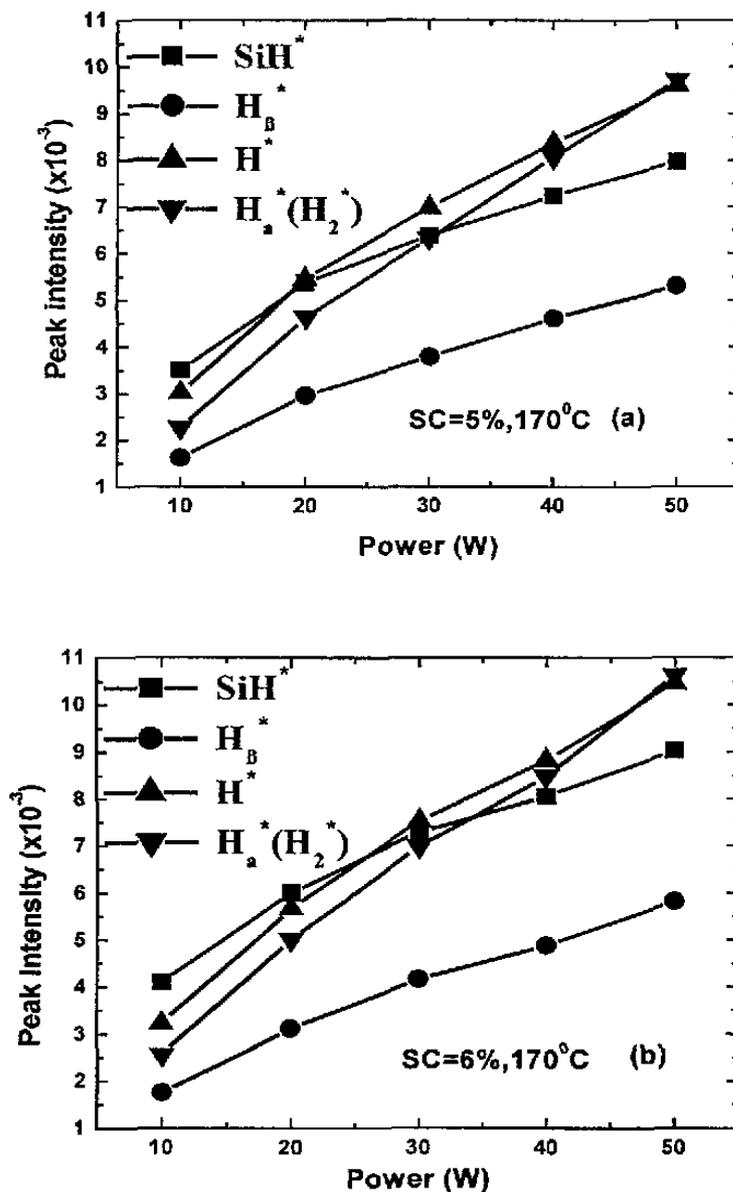


图 5.21 不同辉光功率条件下制备薄膜的光发射谱对应峰强度

有文献^[22]表明：可用 $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值来定性地描述材料的晶化情况。图 5.22 是硅烷浓度为 5% 和 6%，不同功率条件下所对应的 $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值。从图中可看出：随辉光功率的增加， $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值逐渐的增大，这意味着材料晶化程度的提高。相同功率条件下，硅烷浓度大时， $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值相对来说较小，这意味着高的硅烷浓度，使材料的晶化程度下降。因此， $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值可以定性的描述制备材料的晶化程度。结合上面拉曼测试结果：功率大于 30W 后，制备的材料趋向于微晶。这时所对应的 $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值为 0.95。从这一结果可看出： $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值如果大于 1，则相应沉积条件制备的薄膜已经晶化，日本的 Fukuda 等人^[23]的结果也表明：如果 $\text{H}_a^*/\text{SiH}^*$ 比值如果大于 1，意味着材料晶化。

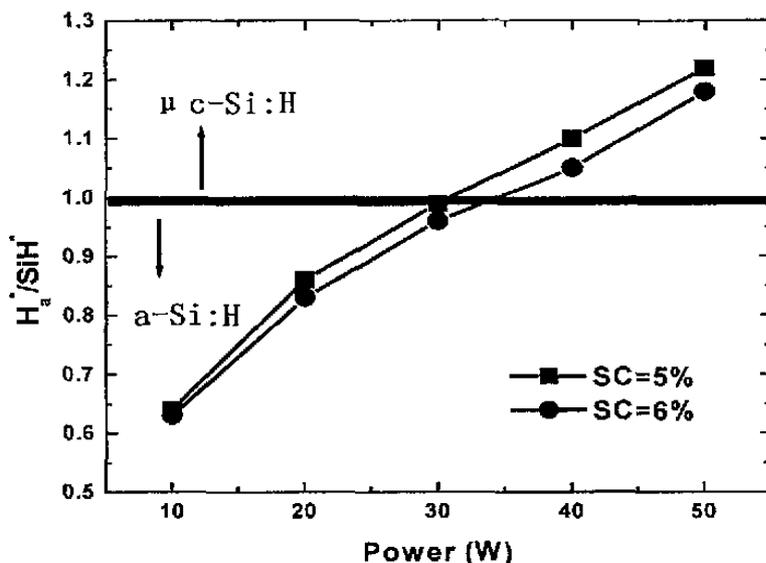


图 5.22 不同辉光功率条件下制备薄膜的 H_{α}^*/SiH^*

§5.3 结论

本章主要在优化的硅烷浓度和气压的条件下，制备了系列不同辉光功率的硅薄膜样品，通过对材料电学特性和结构特性的详细分析，明确了辉光功率对制备硅薄膜特性的影响。具体可以得到如下的结论。

- 1、总的趋势是材料的沉积速率随辉光功率的增加先逐渐增大，然后趋于饱和。这是由于当功率增加到一定程度后，硅烷的分解处于耗尽状态，进一步增大，只会增加反应前驱物中氢原子的含量，而薄膜的沉积速率则不变然后下降，相应薄膜的晶化率则随功率的增大而增大。同时结果也再一次的表明：相同的辉光功率，硅烷浓度大，材料的沉积速率也大，但对应的晶化率则相对降低。
- 2、材料的暗电导和光敏性（光电导/暗电导）都随功率的增加而分别增大和减小。这样的电学测试结果和材料的结构特征是联系在一起的，暗电导的增加和光敏性的降低，意味着材料的结构由非晶向微晶转变，不同硅烷浓度所对应的转变点不一样，高的硅烷浓度需要高功率才能获得微晶硅材料。
- 3、材料的拉曼测试结果证实：在研究的实验范围内，材料的晶化率随功率的增加而逐渐的增大，对于 4% 的硅烷浓度系列，材料的非晶/微晶过渡区发生在 10W-21W，而 5% 硅烷浓度则增加到 20W-35W，6% 的硅烷浓度则增加到 30W-50W，结果表明：非晶/微晶过渡区的范围，随着硅烷浓度的增加，可调控的范围也加大。
- 4、材料的 PDS 测试结果再一次表明：随功率的增加，制备材料的结构由非晶过渡到微晶。5% 硅烷浓度给出的结果是：随功率从 10W 增加到 30W，对应材料在低能

端的吸收系数逐渐增大, 而大于 30W 后, 吸收系数则稍微下降。6%的硅烷浓度制备材料的结果则表明: 在实验的功率范围内, 随功率的增加而一直在增大, 但所有材料低能端的吸收系数都小于 4.4cm^{-1} , 这一结果表明材料中的缺陷态密度不是很大, 制备的材料满足电池对材料质量的要求。

- 5、OES 对制备薄膜过程中的监测结果表明: 随功率的增加, 所对应的 SiH^* 、 H_β^* 、 H^* 、 H_α (H_2^*) 发光基团的强度都在增加, 但趋势各有不同, 其中 H_α (H_2^*) 发光峰对应的强度增加的比较快, 结果使得 $\text{H}_\alpha^*/\text{SiH}^*$ 的比值在实验的功率范围内一直增加, 这与材料晶化率变化的趋势是一致的。

参考文献:

- [1] J. Meier, R. Fluckiger, H. Keppner, and A. Shah, "Complete microcrystalline p-I-n solar cell—Crystalline or amorphous cell behavior?" *Appl. Phys. Lett.* **65(7)**, 860-862 (1994)
- [2] P. Hapke, F. Finger, "High deposition rates for microcrystalline silicon with low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition processes" *J. Non-crystal. Solids*, **227-230**, 861-865 (1998)
- [3] M. Kondo, T. Nishimoto, M. Takai, S. Suzuki, Y. Nasuno and A. Matsuda "High Rate Growth of Amorphous and Microcrystalline Silicon" *Technical Digest of the International PVSEC-12*, Jeju, Korea, 2001
- [4] B. Kalache, A. I. Kosarev, R. Vanderhaghen, P. Rocai Cabarrocas "Ion bombardment effects on the microcrystalline silicon growth mechanisms and structure" *J. Non-Cryst. Solids*, **299-302**, 63-67 (2002)
- [5] 陈治明 《非晶半导体材料与器件》 科学出版社 1991年, P66
- [6] P. Delli Veneri, L. V. Mercaldo, C. Minarini, C. Privato "VHF PECVD microcrystalline silicon: from material to solar cells" *Thin Solid Films* **451-452**, 269-273(2004)
- [7] M.Fukawa, S. Suzuki, L.Guo, et al., "High rate growth of microcrystalline silicon using a high-pressure depletion method with VHF plasma", *Solar Energy Materials & Solar Cells* **66**, 217 (2001).
- [8] Guo Lihui, Lin Rongming "Studies on the formation of microcrystalline silicon with PECVD under low and high working pressure" *Thin Solid Films* **376**, 249-254(2000)
- [9] O. Vetterl, A. Groß, T. Jana, S. Ray, A. Lambertz, R. Carius, F. Finger, "Changes in electric and optical properties of intrinsic microcrystalline silicon upon variation of the structural composition" *J. Non-Cryst. Solids* **299-302**, 772-777(2002)

- [10] H. Shirai, T. Arai, "Role of hydrogen in the growth of hydrogenated microcrystalline silicon", *J. Non-Cryst. Solids*, **198-200**, 931-934(1996)
- [11] A. Fontcubertai Morral, J. Bertomeu, P. Rocai Cabarrocas, "The role of hydrogen in the formation of microcrystalline silicon", *Materials Science and Engineering: B*, **69-70**, 559-563(2000)
- [12] I. Beckers, N. H. Nickel, W. Pilz, W. Fuhs, "Influence of hydrogen on the structural order of microcrystalline silicon during the growth process" *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, 847-851(1998)
- [13] R. Carius, T. Merdzhanova, F. Finger, S. Klein, O. Vetterl, "A comparison of microcrystalline silicon prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition and hot-wire chemical vapor deposition: electronic and device properties", *Journal of Materials Science: Materials in electronics* **14**, 625-628(2003)
- [14] M. Gunes, D. Akdas, O. Goktas, R. Carius, J. Klomfass, F. Finger 'Photoconductivity spectroscopy in hydrogenated microcrystalline silicon thin films' *Journal of Materials Science: Materials in electronics* **14**, 729-730(2003)
- [15] A.V. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, N. Wyrsh, U. Kroll, C. Droz, U. Graf "Material and solar cell research in microcrystalline silicon", *Solar Energy Materials & Solar cells* **78**, 469-491(2003)
- [16] M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, M. Nesladek, "Optical properties of microcrystalline materials", *J. Non-Cryst. Solids* **227-230**, 967-972(1998)
- [17] A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remes, J. Springer et al., 'Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells ' *J. Appl. Phys.* **88(1)**, 148 (2000)
- [18] R.W. Collins, A.S. Ferlauto, G.M. Ferreira, Chi Chen, Joohyun Koh, R.J. Koval, Yeeheng Lee, J.M. Pearce, C.R. Wronski, "Evolution of microstructure and phase in amorphous, protocrystalline, and microcrystalline silicon studied by real time spectroscopic ellipsometry" *Solar Energy Materials & Solar Cells* **78**, 143-180(2003)
- [19] A. Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf, "Microcrystalline silicon and 'micromorph' tandem solar cells" *Thin Solid Films* **403-404**, 179-187 (2002)
- [20] F. Siebke, S. Yata, Y. Hishiawa, et al., "Correlation between structure and optoelectronic properties of undoped microcrystalline silicon" *J. Non-Cryst. Solids*, **227-230**, 977-98(1998)

- [21] 何宇亮, 陈光华, 张仿清, “非晶态半导体物理学”, 1989, 高等教育出版社, P285
- [22] P. Torres, U. Kroll, H. Keppner et al., “Deposition of thin-film silicon for photovoltaics: use of VHF-GD and OES”, *Proc. of the 5th Plasma Process St. Petersburg.* (1998)
- [23] Y. Fukuda, Y. Sakuma, C. Fukai, Y. Fujimura, K. Azuma, H. Shirai, “Optical emission spectroscopy study toward high rate growth of microcrystalline silicon” *Thin Solid Films* **386**, 256-260 (2001)

第六章 不同衬底温度制备微晶硅薄膜及其特性研究

§6.1 引言

正如在前几章中谈到的,微晶硅薄膜除了受硅烷浓度、反应气压和辉光功率的影响外,衬底温度对材料的质量和结构调整,在某些情况下,有时会起到很重要的作用,衬底温度主要影响微晶硅薄膜材料的结构特性、材料中的 H 含量与缺陷态密度。在较低的衬底温度(T_s)下,被吸附在生长表面的活性基团的扩散能力较差,迁移能力较小,使 SiH_3 等基团的放氢环境变差,生成的薄膜中通常氢含量较高。当衬底温度提高时,可以给吸附到衬底生长表面的中性或者离化基团提供足够的能量,使之迁移能力增强,这样在生长表面能够充分地弛豫,从而形成稳定的薄膜结构,提高薄膜的晶化率,增大晶粒的平均尺寸^[1,2]。Ray 等人^[3]通过改变衬底温度实现了材料结构由非晶向微晶的转变,即材料的晶化程度随温度的升高而逐渐加大,并且给出制备的微晶硅材料在一定的衬底温度条件下,制备材料具有择优的取向。但当衬底温度过高时,薄膜中的悬键密度会增加,这主要是由于衬底温度升高,材料中的氢含量比较低,以至于材料中的缺陷没有很好的被氢钝化,结果高衬底温度制备薄膜中的缺陷态密度大。另外, Konagai 等人^[4]的研究结果表明:制备材料的晶化程度随衬底温度的升高而逐渐变小,其制备方法采用的是 Photo-CVD。

日本 Nasuno 等人^[5]认为:在比较低的衬底温度条件下 (140°C),制备的微晶硅薄膜中,即使有氧的存在,如果不被激活同样也可制备出高效率的微晶硅电池,它们在氧含量为 $2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 的条件下,制备出了转换效率达 8.9% 的微晶硅电池。

对于 p-i-n 型微晶硅太阳电池,由于温度对 p/i 界面的影响比较大^[6],因此本征 i 层的衬底温度不能太高。也有实验结果指出:在衬底温度为 250°C 附近可以获得特性优良的微晶硅薄膜^[7]。

综合上述的各种分析,本章主要研究 $140\text{--}250^\circ\text{C}$ 的衬底温度范围,围绕 3%–6% 的硅烷浓度,制备了系列硅薄膜,并对材料特性进行了详细的分析与研究,综合材料的电学特性和结构特性的分析结果,指出了在此实验研究的范围内,衬底温度对材料特性的影响。

§6.2 衬底温度对微晶硅薄膜特性的影响

§6.2.1 衬底温度对薄膜沉积速率的影响

图 6.1 给出了不同硅烷浓度和衬底温度条件下,制备薄膜的沉积速率。从图中可看出:在研究的硅烷浓度条件下,制备薄膜的沉积速率都随衬底温度的升高而减小。

原因可能是由于温度的升高,反应前驱物在衬底表面的迁移能力增强,这样它们在薄膜的生长表面有足够的驰豫时间,在这段时间中,没有成键的反应前驱物可能会物理解吸的几率增加,键合比较弱的反应前驱物也会跟薄膜表面附近的氢发生成键反应而解吸,结果使得薄膜的沉积速率随衬底温度的升高而减小。另外,在相同的衬底温度条件下,薄膜的沉积速率和硅烷浓度是呈正比例变化的这同第三章中硅烷浓度对薄膜沉积速率影响的结果是一样的。

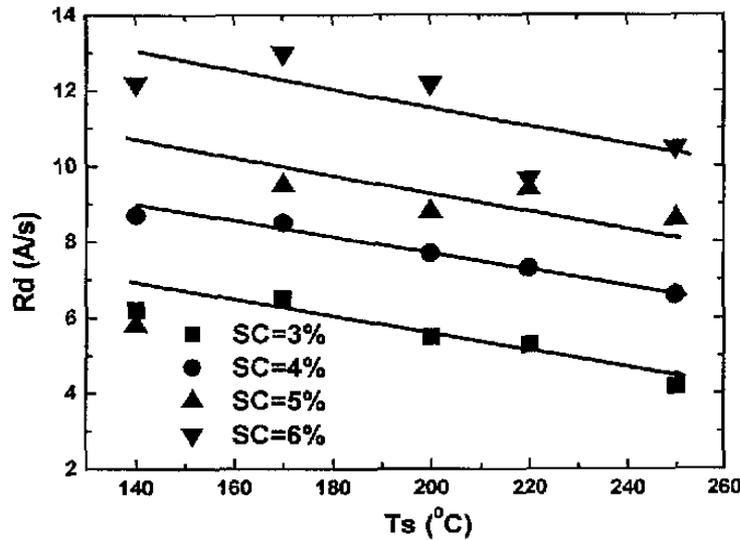


图 6.1 薄膜的沉积速率随衬底温度和硅烷浓度的变化

§6.2.2 衬底温度对薄膜电学特性的影响

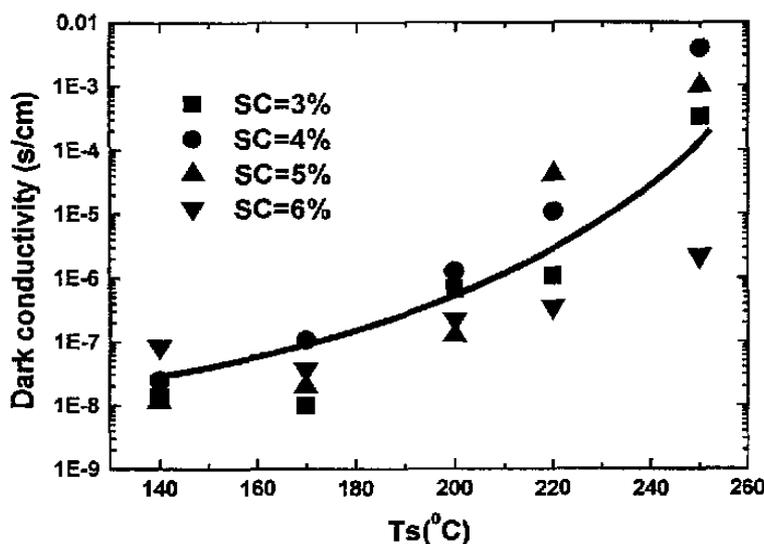


图 6.2 不同衬底温度和硅烷浓度条件下制备薄膜的暗电导

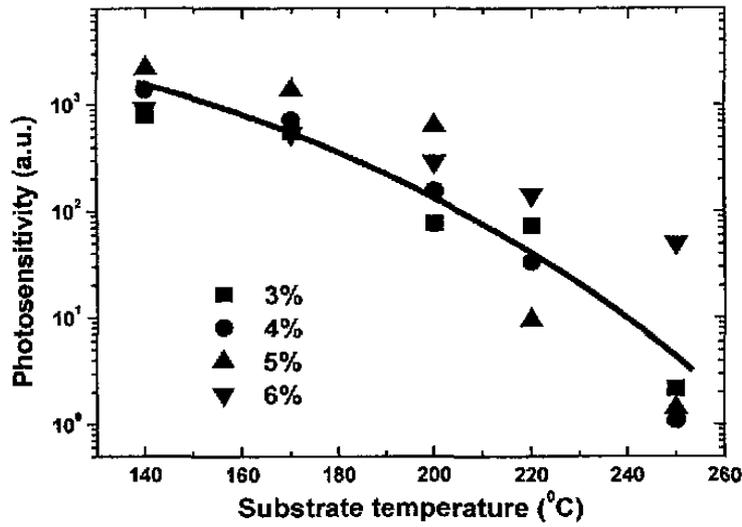
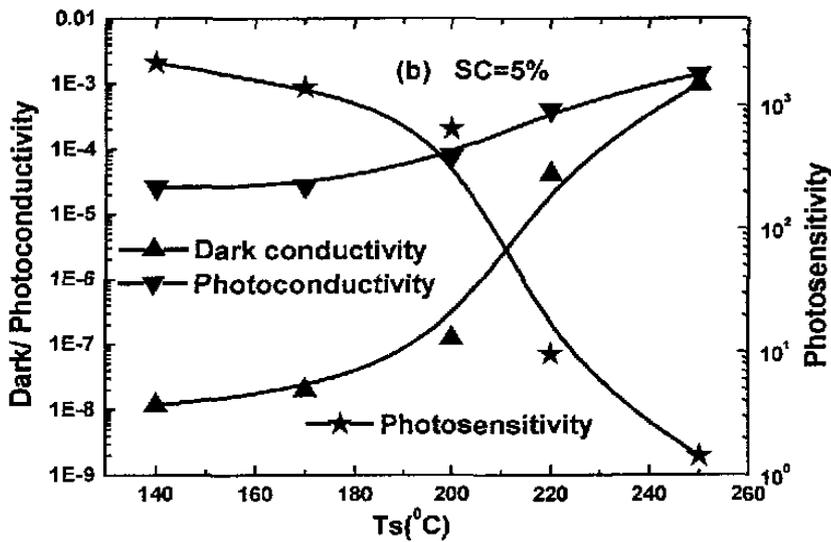
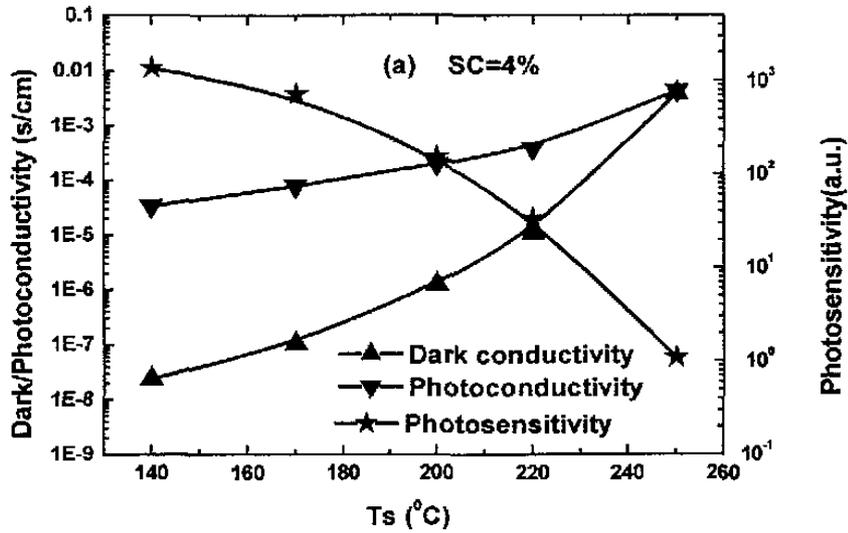


图 6.3 不同衬底温度和硅烷浓度条件下制备薄膜的光敏性



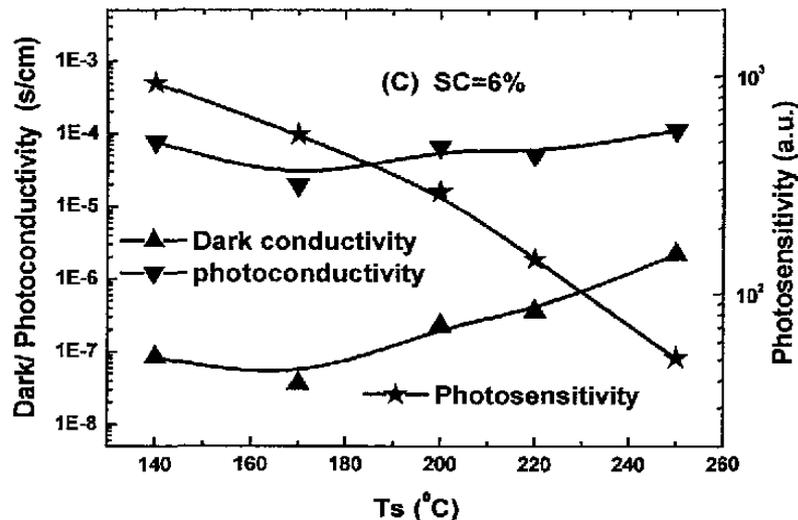


图 6.4 不同衬底温度条件下制备薄膜的光、暗电导和光敏性

图 6.2 给出了上述薄膜的暗电导随衬底温度的变化。总的趋势是薄膜的暗电导随衬底温度的升高而逐渐增大,从低衬底温度的 10^{-8} s/cm 升高到高衬底温度的 10^{-3} s/cm。可见衬底温度对材料电学特性的影响也比较大。

图 6.3 是对应薄膜的光敏性 (光电导/暗电导) 随衬底温度的变化。从结果上看:总的趋势是材料的光敏性随衬底温度的升高而逐渐的降低。覆盖的范围为 1-2000。在衬底温度达到 250°C 时,只有 6% 硅烷浓度条件下,制备薄膜的光敏性接近 100,其它三个硅烷浓度对应薄膜的光敏性很小。

图 6.4(a)、(b)和(c)分别给出了 4%、5%和 6% 硅烷浓度制备薄膜的暗电导、光电导和光敏性随衬底温度的变化。所有的结果都给出:材料的暗电导和光电导都随衬底温度的升高而逐渐变大,而暗电导增加的更快,结果材料的光敏性则随衬底温度的升高而逐渐的降低。但趋势是硅烷浓度越大,变化的趋势越缓慢。

为了解制备薄膜中氧的影响情况,也想通过激活能的测试对材料的特性有更深入的了解。对薄膜进行了激活能的测试分析。结果如图 6.5 所示。从图中可看出:随衬底温度的逐步升高 (5% 硅烷浓度),制备薄膜的激活能逐渐的降低。在衬底温度为 $170-200^{\circ}\text{C}$ 之间材料的激活能都在 0.51eV 。激活能随衬底温度的降低是由于衬底温度引起材料结构的变化,同非晶硅相比,微晶硅薄膜的激活能要小,后面图 6.8 的拉曼测试结果很清楚的给出:随着衬底温度的升高,材料的结构逐渐的由非晶向微晶转变。这就导致激活能由 0.8eV 开始逐渐减小,对于比较高的衬底温度,激活能过低可能是由于材料中氧含量比较多,使得制备的材料呈现 n 型的特征,从而表现为激活能偏小,后面傅立叶变换红外吸收对材料中氧含量 (图 6.23) 研究的实验也表明:在高的衬底温度条件下,薄膜中的氧含量较多。

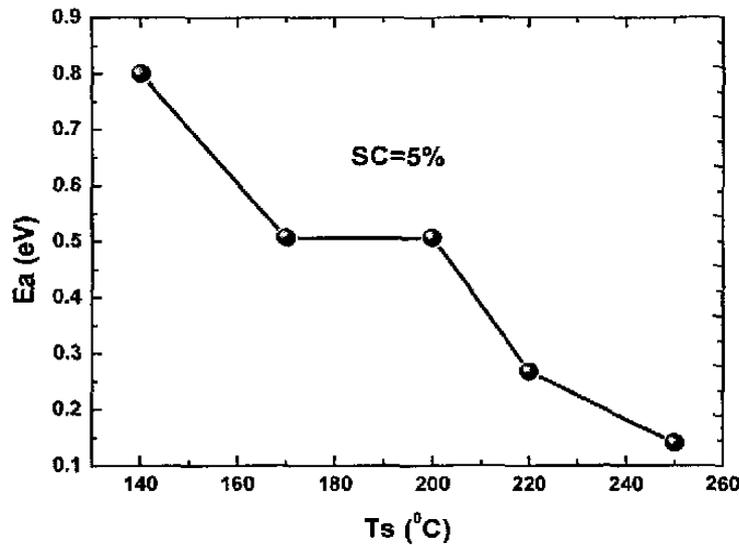


图 6.5 不同衬底温度条件下制备薄膜的激活能 (SC=5%)

§6.2.3 衬底温度对薄膜结构特性的影响

§6.2.3.1 薄膜的拉曼(Raman)散射光谱分析

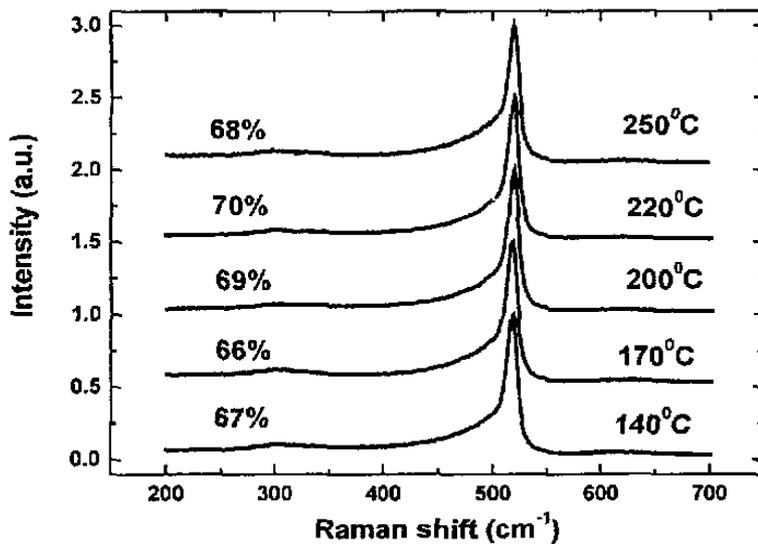


图 6.6 不同衬底温度条件下制备薄膜的拉曼谱 (SC=3%)

3%硅烷浓度制备薄膜的拉曼谱测试的结果如图 6.6 所示。很明显，在高的氢稀释条件下，衬底温度在 140–250 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内，制备薄膜都已经微晶化了。对应材料的晶化程度都比较高（66%以上），在此系列材料中，衬底温度对材料晶化程度的调节作