

甚高频高速沉积微晶硅薄膜的研究^{*}

郭学军 卢景霄[†] 陈永生 张庆丰 文书堂 郑文 申陈海 陈庆东

(郑州大学材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2007 年 11 月 22 日收到, 2008 年 1 月 22 日收到修改稿)

采用甚高频化学气相沉积(VHF-PECVD)技术制备了系列微晶硅($\mu\text{c-Si:H}$)薄膜样品,重点研究了硅烷浓度、功率密度、沉积气压和气体总流量对薄膜沉积速率和结晶状态的影响,绘制了沉积气压和功率密度双因素相图. 以 0.75 nm/s 的高速沉积了器件质量级的微晶硅薄膜,并以该沉积速率制备出了效率为 5.5% 的单结微晶硅薄膜电池.

关键词:微晶硅薄膜,高速沉积,甚高频化学气相沉积

PACC:8115H,7360F

1. 引 言

微晶硅具有较高的光吸收系数和很好的光稳定性,目前广泛应用于硅基薄膜太阳能电池. 然而,微晶硅是间接带隙半导体,作为硅薄膜太阳能电池的本征层时,为了保证充分的光吸收,厚度一般要求 1—2 μm . 传统的 RF-PECVD 沉积速率只有 1 $\text{\AA}/\text{s}$ 左右,仅沉积本征层就需要 1.4—2.8 h,因而实现微晶硅的高速沉积成了提高生产效率,降低生产成本的关键. VHF-PECVD 具有成膜速度快、薄膜质量好等优点,因而广泛应用于微晶硅的高速沉积.

目前国际上微晶硅材料的高速沉积已经达到较高水平,2006 年,日本广岛大学微晶硅的沉积速率已经达到 12 nm/s^[1]. 微晶硅电池的高速沉积也取得了较大进展. 2004 年,德国 Jülich 研究所以 1.1 nm/s 的沉积速率制备出了 1 cm^2 效率为 9.8% 的高效电池^[2]. 2006 年日本 AIST 采用高压耗尽法以 2.3 nm/s 的高速制得了有效面积为 0.25 cm^2 、效率 9.13% 的薄膜电池^[3];2006 年,日本三菱公司通过调整电极间距以 3.1 nm/s 的沉积速率制备出了有效面积 25 cm^2 、效率为 8.5% 的薄膜电池^[4]. 国内关于微晶硅材料和电池的高速沉积的研究也在逐渐深入^[5-7].

本文的目的是研究较高速率下沉积的微晶硅薄膜的性能,及制备器件质量级微晶硅薄膜的有效

途径.

2. 实 验

大量研究表明,采用 VHF-PECVD 制备微晶硅薄膜时,激发频率、硅烷浓度、沉积气压、功率密度、气体流量、衬底温度、极板间距等因素都对微晶硅的沉积速率有较大影响. 本文主要研究在 75 MHz 的激发频率下,硅烷浓度、功率密度、沉积气压、气体流量等参数对薄膜沉积速率和晶化率的影响;在此基础上,进行沉积气压和功率密度的双因素优化,绘制对微晶硅薄膜制备具有指导作用的沉积相图;最后在玻璃衬底上高速制备 p-i-n 型单结微晶硅薄膜电池.

所有样品都是在沈科仪研制的高真空四室连续 PECVD 系统的本征室制备的,甚高频电源为英国 Coaxial Power systems 公司 RFA 300Wb 系列. 反应气体为硅烷和高纯氢气的混合气体,衬底为普通玻璃;极板间距取 1.5 cm. 用分光光度计(日本岛津 UV-3100)测量微晶硅的厚度;用拉曼谱仪(Renishaw 2000)表征材料的结晶状况,并对谱线进行了三峰高斯拟合来估算晶化率^[8];采用 Keithley 公司 6517 型万用表和自制的测试装置测量材料的光电导、暗电导和激活能;采用西安交大研制的薄膜太阳能电池测试仪测试电池的效率,测试温度 25 $^{\circ}\text{C}$,测试光源光谱分布符合 AM1.5 要求,辐照度为 100 mW/cm^2 .

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB202601)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: jxlu@zzu.edu.cn

3. 结果及讨论

3.1. 各参数对沉积的影响

3.1.1. 硅烷浓度

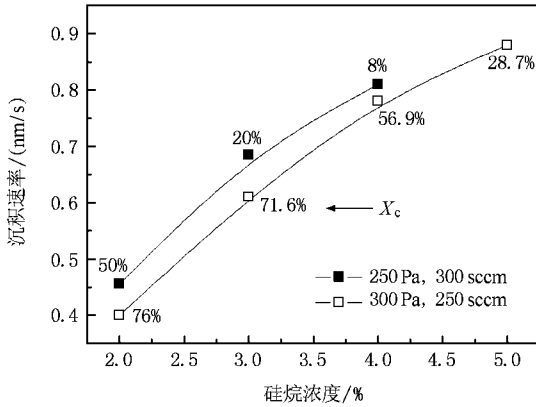


图1 沉积速率和晶化率随硅烷浓度的变化

沉积速率随硅烷浓度($\text{SiH}_4/\text{SiH}_4 + \text{H}_2$)的变化如图1所示,图中标示出了样品的晶化率 χ_c 。从图中可以看出,提高反应气体硅烷浓度,沉积速率迅速提高。这是因为提高硅烷浓度,分解出来的硅烷基团增多,氢原子相对减少;与氢原子对硅薄膜的刻蚀作用^[8]相比,此时硅薄膜的生长趋势更占优势,因而沉积速率提高。

与此同时,材料的结晶状况变差,这是因为随着硅烷浓度的提高,等离子体中氢原子减少,刻蚀弱Si—Si键形成结晶网络的能力减弱^[9];同时,膜表面附着的氢原子的减少也缩短了成膜先驱物在生长面上的扩散行程,不利于寻找能量最低态(结晶态)^[10,11]。这两方面影响共同导致了晶化率下降。

同时也看到,和300 Pa相比,沉积气压为350 Pa时沉积速率要大一些,但晶化率较小。

3.1.2. 功率密度

沉积速率随功率密度的变化如图2所示。设定硅烷浓度 S_c 为3%,沉积气压 P_d 为300 Pa。随着功率密度的提高,材料的沉积速率逐渐增大,在功率密度为 0.18 W/cm^2 时趋于饱和。这是因为提高功率密度,等离子体中的电子密度增加,与硅烷分子碰撞的概率加大,硅烷分解更加充分,等离子体中的成膜先驱物(主要是 SiH_3)增多,成膜反应加快。但气体中的硅烷分子数量是有限的,在功率密度为 0.18 W/cm^2

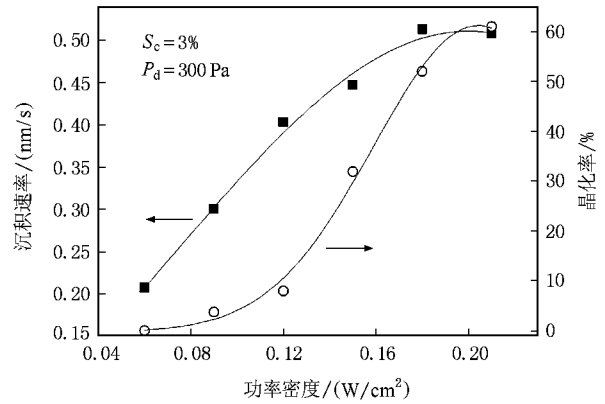


图2 沉积速率和晶化率随功率密度的变化

时,硅烷分子几乎全部分解,也就是说硅烷几乎耗尽,继续增加功率密度,等离子体中成膜先驱物数量不变,生长速率也就不再提高。

从图2中也可以看出,随着功率密度的提高,材料首先由非晶转变为微晶,继续提高功率密度,晶化率迅速增加,直至在较高功率密度处达到饱和。这可能是因为随着功率密度的提高,等离子体分解氢气的的能力增强,等离子体中氢原子数量增多,氢原子刻蚀弱Si—Si键形成结晶网络的能力增强。

3.1.3. 沉积气压

图3为沉积速率和晶化率随沉积气压的变化。设定硅烷浓度为4%,衬底温度 T_s 为 220°C 。随着气压的增加,沉积速率逐步增加,这是因为提高沉积气压,沉积室内可分解的硅烷增多,粒子碰撞的概率也加大,硅烷的利用率更高了。

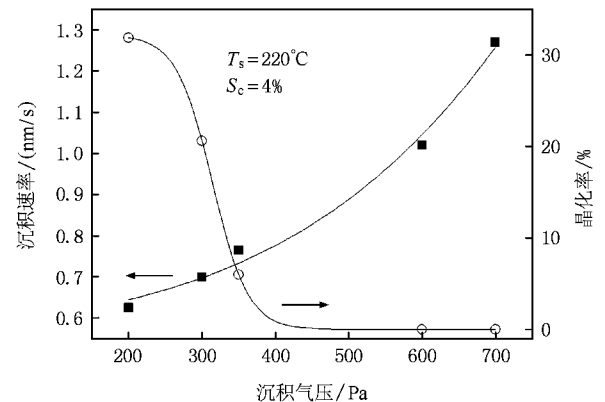


图3 沉积速率和晶化率随沉积气压的变化

但是实验中也发现,提高沉积气压,材料结晶状况迅速恶化,主要原因在于沉积气压的提高,使等离子体电子温度下降很快^[12],分解氢气的的能力降

低,不利于材料的晶化.

3.1.4. 气体总流量

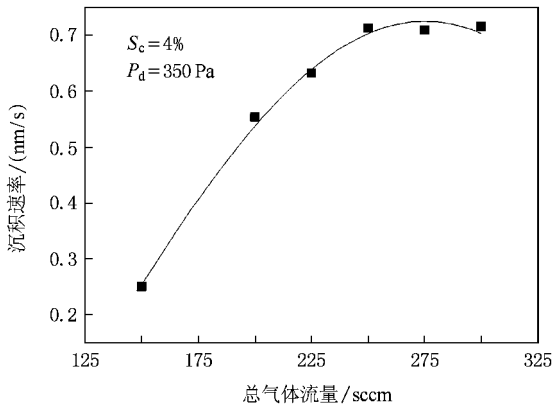


图 4 沉积速率随流量的变化

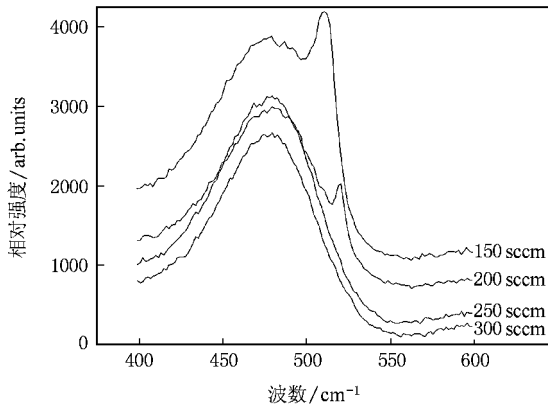


图 5 材料的拉曼散射谱线

图 4 给出了沉积速率随气体总流量的变化. 设定硅烷浓度为 4%, 沉积气压 350 Pa. 随着气体总流量的增加, 沉积速率随之增大; 当气体流量增大到一定程度后, 沉积速率基本保持不变, 处于饱和状态. 这是因为一定的功率只能分解一定的硅烷, 流量过大时, 硅烷利用率下降.

材料的拉曼测试结果如图 5 所示. 随流量的增加, 材料逐渐由微晶转变为非晶. 这是因为增加流量, 则消耗在单位流量气体上的功率减小. 在本实验中功率密度比较低的情况下, 增加总流量使电子温度有所下降^[12], 减弱了分解氢气的能力, 使等离子体中氢原子密度降低, 不利于结晶.

3.2. 沉积速率的优化和沉积气压-功率密度双因素相图

高压、高功率是实现微晶硅高速沉积的一个有

效途径^[13]. 因此, 在上述单因素实验的基础上, 进行了沉积气压和功率密度的双因素优化实验, 绘制出了明确标示非晶区域、微晶区域的相图, 如图 6 所示. 图中用空心三角的大小代表沉积速率 R_d (nm/s) 的高低, 实心三角的大小代表晶化率 χ_c 的高低, 实心小正方形代表非晶态. 重要的数据点还标出了沉积速率和晶化率的具体数值.

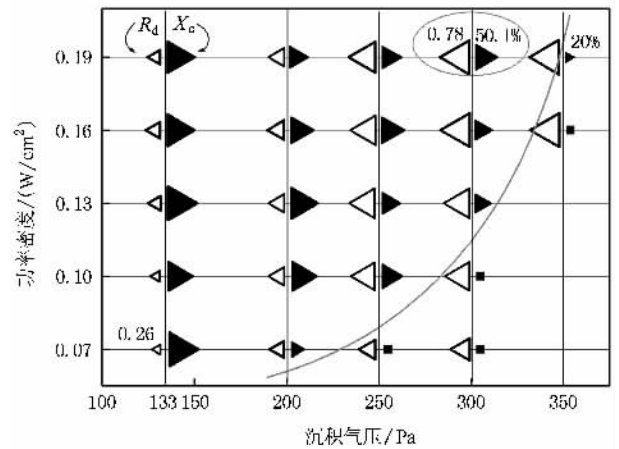


图 6 沉积气压和功率密度的双因素相图(空心三角的大小代表沉积速率 R_d (nm/s) 的变化趋势, 实心三角的大小代表晶化率 χ_c 的变化趋势, 实心小正方形代表非晶态)

从图 6 中可以比较清晰地看到沉积速率和晶化率的变化趋势. 沿着竖直线向上, 功率密度逐渐提高, 当沉积气压较高时, 例如 300 Pa 时, 开始沉积速率和晶化率均明显地增加. 继续提高功率, 当功率密度达到 0.16 W/cm² 后, 沉积速率趋向饱和. 当沉积气压较低时, 例如 200 Pa 时, 在较低的功率密度下, 沉积速率就已趋向饱和, 晶化率则经历了一个从低到高, 然后又降低的过程. 沉积速率趋向饱和说明硅烷已经耗尽, 继续提高功率, 由于等离子体损伤加剧, 沉积速率和晶化率有所下降.

沿着水平线向右, 沉积气压逐渐增加, 沉积速率迅速提高, 但同时结晶状况有所恶化. 较低的功率下, 开始沉积速率逐渐上升, 后来趋于饱和, 甚至有所下降. 这是因为一定的功率只能分解一定的硅烷, 继续提高沉积气压, 只能造成电子温度下降, 等离子体的分解能力以至于沉积速率随之下降. 电子温度下降也造成分解氢气的的能力降低, 氢原子减少, 因而结晶变差.

图中左侧为高晶化区, 但沉积速率不高, 右侧则为非晶区, 分界线附近为过渡区, 在过渡区内, 沉积速率明显比高晶化区大得多, 而且沉积的薄膜的光

吸收系数高,光照稳定性好^[14,15],适合用作电池的本征层。

从图中也可以看出,较高的微晶硅沉积速率(图中右上角的圈注点)是在高压、高功率条件下得到的,例如图中沉积速率为 0.78 nm/s,晶化率为 51.0% 的情况就是在 300 Pa 高压和 0.19 W/cm² 高功率条件下得到的。

本文在目前沉积系统硬件条件下,已获得的初步优化的沉积条件如下:衬底温度为 220℃,硅烷浓度为 4%,沉积气压为 300 Pa,功率密度 0.2 W/cm²,气体流量为 250 sccm。在这一优化条件下,将微晶硅的沉积速率提高到了 0.75 nm/s。

3.3. 高速沉积的微晶硅薄膜的激活能

本实验的目的是希望又快又好地沉积微晶硅薄膜。电导激活能(E_a)是表征微晶硅薄膜质量的一个重要参数。激活能表示电子从费米面跃迁到导带参与导电的难易程度,它和电导率有如下关系^[16]:

$$\sigma_d = q\mu N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_{Fermi}}{kT}\right) = q\mu N_c \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

其中 q 代表单位电荷, μ 代表电子迁移率, N_c 为导带的有效状态密度。

由于沉积过程中反应气体不纯,或者沉积后薄膜遭到后氧化,获得的微晶硅薄膜中往往含有微量的氧杂质,使本征硅能带结构中的 Fermi 面上升,薄膜呈现弱 n 型,具体表现为暗电导偏大,电导激活能偏小。所以,激活能的大小可以直接反映出微晶硅薄膜氧污染的严重程度。

激活能偏小的弱 n 型样品减弱了微晶硅的长波响应,不利于光吸收;同时由于暗电导偏大也增加了电池的旁路漏电电流^[17]。一般来讲,氢稀释太大,沉积的薄膜晶化率过高,以至于薄膜内出现了裂纹及微空洞,薄膜结构疏松,这样的薄膜最容易后氧化。为了检验初步优化条件下沉积的薄膜的本征特性,本实验中将样品自然放置一周后对其进行了电导率和激活能测试,过程如下。

在真空氛围内,使温度从室温变化到 200℃,同时测量样品的暗电导值,最后做出 $\ln\sigma_d - \frac{1000}{T(K)}$ 曲线,如图 7 所示,则该曲线的斜率即为电导激活能。

结果显示,薄膜暗电导为 $2.8 \times 10^{-6} / \Omega \cdot \text{cm}$,光电导 $1.01 \times 10^{-4} / \Omega \cdot \text{cm}$,电导激活能 0.442 eV,说明本实验中制备的薄膜结构致密,本征特性较好。

以该条件制备的微晶硅薄膜作为太阳能电池的本征层时,获得了 5.5% 的转换效率,电池结构为 glass/SnO₂/ZnO/p-i-n($\mu\text{c-Si:H}$)/Al。这也再次证明了本文高速沉积的微晶硅薄膜具有比较好的器件级质量。

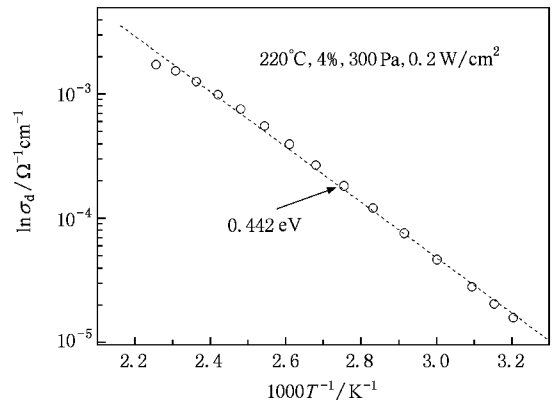


图 7 样品的激活能测试

4. 结 论

采用 VHF-PECVD 技术制备了系列微晶硅薄膜样品,结果表明:在本文的试验范围内,随着功率密度的提高,材料的沉积速率和晶化率都急剧增加,随着沉积气压、硅烷浓度、气体流量的提高,薄膜的沉积速率是逐渐提高的,但同时结晶状态变差。在大量实验的基础上,绘制了沉积气压和功率密度的双因素相图。以 0.75 nm/s 的速率沉积出了高质量、器件级的微晶硅薄膜,将该薄膜用作太阳电池的本征层时,获得了转换效率为 5.5% 的单结微晶硅电池。

[1] Kosku N, Miyazaki S 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 265
 [2] Mai Y, Klein S, Carius R et al 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 114913
 [3] Matsui T, Matsuda A, Kondo M 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cell* **90** 3199

[4] Nakano Y, Goya S, Watanabe T et al 2006 *Thin Solid Films* **506-507** 33
 [5] Yang H D, Wu C Y, Huang J K et al 2004 *Acta Energetica Solaris Sinica* **25** 127 (in Chinese) [杨恢东, 吴春亚, 黄君凯等 2004 大

- 阳能学报 25 127]
- [6] Wang L J , Zhu M F , Liu F Z *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2934 (in Chinese) [汪六九、朱美芳、刘丰珍等 2003 物理学报 **52** 2934]
- [7] Guo Q C , Geng X H , Sun J *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2790 (in Chinese) [郭群超、耿新华、孙建等 2007 物理学报 **56** 2790]
- [8] Chen Y S , Gao X Y , Yang S E *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4122 (in Chinese) [陈永生、郜小勇、杨仕娥等 2007 物理学报 **56** 4122]
- [9] Tsai C C , Anderson G B , Thompson R *et al* 1989 *J. Non-Cryst. Solids* **114** 151
- [10] Matsuda A 1983 *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** 767
- [11] Matsuda A 1999 *Thin Solid Films* **337** 1
- [12] Rath J K , Franken R H J , Gordijn A *et al* 2004 *J. Non-Cryst. Solids* **388-340** 56
- [13] Kondo M , Fukawa M , Lihui G *et al* 2000 *J. Non-Cryst. Solids* **266-269** 84
- [14] Zhang S B , Liao X B , An L *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1811 (in Chinese) [张世斌、廖显伯、安龙等 2002 物理学报 **51** 1811]
- [15] Hao H Y , Kong G L , Zeng X B *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3327 (in Chinese) [郝会颖、孔光临、曾湘波等 2005 物理学报 **54** 3327]
- [16] Liu E K , Zhu B S , Luo J S *et al* 1994 *Physics of Semiconductor* (Beijing : National Defence Industry Press) P57 (in Chinese) [刘恩科、朱秉升、罗晋生等 1994 半导体物理学(北京:国防工业出版社)第 57 页]
- [17] Keppner H , Meier J , Torres P *et al* 1999 *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.* **69** 169

Research on the high-rate deposition of $\mu\text{c-Si:H}$ by VHF-PECVD *

Guo Xue-Jun Lu Jing-Xiao[†] Chen Yong-Sheng Zhang Qing-Feng Wen Shu-Tang
Zheng Wen Shen Chen-Hai Chen Qing-Dong

(Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)

(Received 22 November 2007 ; revised manuscript received 22 January 2008)

Abstract

The $\mu\text{c-Si:H}$ films were deposited by VHF-PECVD , the effects of silane concentration , power density , deposition pressure and total flow rate on the deposition rate and crystallization of $\mu\text{c-Si:H}$ were extensively studied. Phase diagram in the plot of deposition pressure against power was determined. The deposition rate of $\mu\text{c-Si:H}$ has reached 0.75 nm/s. Incorporating such $\mu\text{c-Si:H}$ films as i-layer , the single-junction solar cell on glass substrate showed an conversion efficiency of 5.5% .

Keywords : microcrystalline silicon films , high-rate deposition , very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition

PACC : 8115H , 7360F

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB202601).

[†] Corresponding author. E-mail : jxlu@zzu.edu.cn