

硼对沉积本征微晶硅薄膜特性的影响^{*}

孙福河 张晓丹[†] 王光红 许盛之 岳 强 魏长春 孙 建 耿新华 熊绍珍 赵 颖

(南开大学光电子薄膜器件与技术研究所, 光电子薄膜器件与技术天津市重点实验室, 光电信息技术科学教育部重点实验室, 天津 300071)

(2008 年 5 月 27 日收到, 2008 年 7 月 14 日收到修改稿)

采用甚高频等离子体增强化学气相沉积(VHF-PECVD)技术制备了不同腔室环境下的微晶硅薄膜,对单室沉积掺杂层 p 材料后遗留在腔室中的硼对本征微晶 i 材料电学特性和结构特性的影响进行了详细研究.测试结果表明:单室沉积 p 层后的硼降低了微晶 i 层材料的暗电导,增加了材料的光敏性;由于硼对 i 层污染程度的不同,使得材料的激活能发生了变化,腔室中残余的硼也导致微晶硅薄膜的结晶状况恶化,同时弱化了材料的(220)择优取向.而在较高功率和较强氢稀释下制备的晶化率较高(220)晶向明显择优的材料受硼污染影响相对减小.

关键词:单室,甚高频等离子体增强化学气相沉积,微晶硅,硼

PACC:8115H,8630J,7360F,7830G

1. 引 言

目前,微晶硅电池大多是在多腔室中连续沉积而得.由于需多步机械操作以及为配合产能而引入系统控制的复杂性等,由此而带来的昂贵超高真空沉积系统需求加之当前微晶硅电池工艺控制本身的不成熟,为大面积叠层电池的产业化增添了难度^[1].在单室中沉积不仅降低了沉积设备与产品的生产成本、设备维护比较方便,而且还可以借鉴单室制备非晶硅电池产业化的经验^[2,3].然而单室沉积电池,因各层(p层、i层和n层)要在同一个腔室中沉积,必然会带来交叉污染的问题.最为严重的是掺杂层对后续沉积的影响,即p层沉积后对随后有源层i材料特性的影响及n层对随后沉积p层以及潜在的对i层的影响是交叉污染中两个关键问题.其中对pin电池,腔内p型硼掺杂剂的残留影响,会在很大程度上影响p/i界面的特性,如降低靠近i层内的电场,增加复合从而降低该区对有效载流子的分离作用,进而降低太阳能电池的收集效率^[4,5].因此,这就亟需对单室沉积中p/i界面间硼污染问题做进一步的研究.虽然瑞士IMT等研究小组采取了一定的措施来降低电池p/i界面间硼污染^[6-8],我们知道,不同的

沉积条件影响情况是不一样的,这和随后生长i材料的结构是有一定关联的,影响程度的不一样,意味着采取的措施就会有所不同.因此,为了推进单室沉积微晶硅太阳能电池的产业化,获得高效率的微晶硅薄膜太阳能电池,弄清楚p材料沉积后不同的背景环境对随后i材料以及不同结构i材料的影响程度就显得很重要,因为这样才有可能针对所存在的具体污染情况,提出合理的解决方案.根据文献调研,对沉积p层后硼对微晶i层材料特性影响的具体情况还没有详细的报道.本文在单室中用VHF-PECVD技术制备了在腔室不同硼背景环境下的微晶硅薄膜材料,对沉积p层后硼对具有不同电学特性及结构特性的i层材料的影响进行了深入的研究,为单室工艺中处理硼污染与获得高效率pin电池的研究奠定基础.

2. 实 验

实验中的所有材料都是在实验室超高真空系统(cluster CVD system)^[9]中的一个室中制备的(C材料A(A1),A(4)和A(B)是在不同的腔室环境中采用相同的沉积参数制备,A和A(B)分别为本征材料和沉积p材料后直接在另一衬底上所制备的i材料,

^{*} 国家高技术研究发展计划(2007AA05Z436),天津科技支撑项目(08ZCKFGX03500),国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB202602,2006CB202603),国家自然科学基金(批准号:60506003),南开大学博士启动基金(J02031),科技部国际合作重点项目(批准号:2006DFA62390)和教育部新世纪人才计划(批准号:NCET-05-0227)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xdzhang@nankai.edu.cn

A(1), A(4) 分别为沉积 p 材料后经 15 h 抽真空后制备的第一、第四个 i 材料, 括号中数字表示沉积 i 材料的顺序, 其他字母表示方式与之相似, 电源激发频率为 75 MHz, 本底真空在 2.0×10^{-5} Pa 左右, 材料沉积所用衬底为氢氟酸(5%)腐蚀过的 Eagle2000 玻璃, 微晶 i 层沉积采用较低衬底温度 175 °C.

材料的光、暗电导通过 Keithly617 繁用表采用共面蒸发铝条电极进行测试. 激活能测试是在真空状态下进行的, 使用 Keithly617 测试电极间暗态电流并用计算机自动控制升降温. 拉曼散射光谱(Raman)测试采用波长为 632.8 nm 的氦氖激光器, 采用高斯三峰拟合方法, 利用公式^[10]

$$X_c = (I_{510} + I_{520}) / (I_{480} + I_{510} + I_{520}), \quad (1)$$

计算得到样品的晶化率. 另外, 采用 RigakuD/max-2500 X 射线衍射仪对材料进行了 X 射线衍射谱测试.

3. 结果与讨论

图 1 是在单室中制备的不同微晶 i 材料的光、暗电导及其光敏性. 图中第 I 部分是在无硼的腔室环境下(之前该腔室没有沉积过任何掺杂层)依次沉积的不同本征材料 A, B, C, D, 选取的 4 个材料是在不同功率、硅烷浓度及电极间距下制备, 其结构不尽相同, 目的在于考察硼对不同结构微晶材料特性的影响. 第 II 部分(材料 A(1), B(2), C(3), D(4))是在 p 层材料沉积后经 15 h 抽真空的有硼影响的腔室环境下依次制备的材料(沉积顺序与第 I 部分相同). 从图 1 中可看出: 第 II 部分有硼环境下制备材料的暗电导分别比第 I 部分本征材料的明显降低, 尤其是 A(1), B(2) 前两个材料. 这说明, 沉积 p 层之后对腔室长时间抽真空虽然能够减少腔室中的硼源气体(真空计显示真空度明显提高), 但腔室器壁中残余的硼对所沉积微晶材料的暗电导影响仍然较大, 长时间抽真空并不能有效降低硼污染. Ballutaud 等^[11]的研究也表明: 单室沉积中硼污染的主要根源不是反应室中的残余硼源气体, 而是来自反应腔室器壁上的硼的相关基团. 对于 A(1), B(2) 两材料受硼影响后, 材料暗电导降低的原因, 主要是由于作为 p 型杂质的硼使费米能级向价带偏移而导致, 另外硼杂质对载流子散射的增加也会在一定程度上降低载流子的迁移率, 进而降低材料的暗电导. 对于后沉积的 C(3), D(4) 两个样品暗电导的降低相对不大,

这是因为前面沉积两个微晶 i 层材料时, 所采用较高功率及较强的氢稀释刻蚀掉部分腔室器壁中的硼, 此外, 微晶材料对腔室壁上的硼起到了一定的覆盖作用, 从而使得沉积第三、四个材料的性能受硼的影响不大.

同样在经 15 h 抽真空后的有硼环境下, 与第 II 部分中材料的沉积顺序(沉积参数不变)相反制备了第 III 部分材料, 目的: 一方面进一步研究硼的影响情况, 另一方面也想比较对不同结构材料的影响程度. 这些材料的暗电导比对应的本征材料也都有所降低, 但很显然, 对 C(2) 影响不是很大, 后面的拉曼测试也显示出同样的结果. 第 IV 部分则是分别在沉积 p 层材料后不经过长时间抽真空直接在另一衬底上沉积的 i 材料, 相对于本征材料来说, 这两个材料的暗电导也有大幅度的下降, 但值得注意的是, 本来认为影响最严重的这部分材料和前面 II 和 III 部分材料相比, 其影响程度反而弱化(由图 2 可以更明显看出).

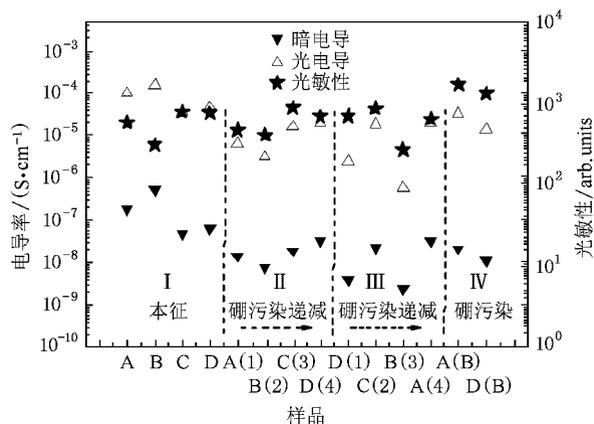


图 1 沉积 p 层材料后硼对不同 i 层光、暗电导及光敏性的影响

将图 1 中相同沉积参数在不同腔室环境中制备的 A 系列材料绘制于图 2, 可以看出, 总的趋势是材料的暗电导和光电导随着腔室中硼污染程度的增加而略微递减, 光敏性变化趋势与之相反. 但这里需要说明的是, 对于 A(B) 样品而言, 是在生长完 p 层材料后沉积的 i 材料, 其可能的硼污染情况则更为严重, 但相对于 A(4) 和 A(1) 其暗电导和光电导降低得反而小. 这可能是由于受到氧的影响, 其费米能级向导带偏移, 使得电导略为上升. 对于 D 系列材料的光、暗电导及其光敏性有相似变化.

图 3 是不同腔室环境中制备 i 层材料的激活能测试结果. 从该结果可看出, 制备的本征材料的激活

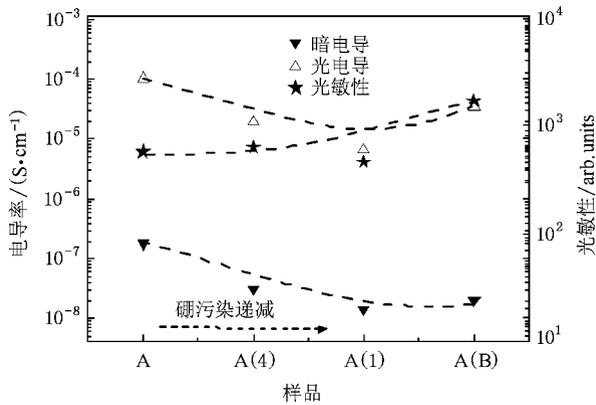


图2 沉积 p 层后硼对相同沉积参数制备不同顺序 i 层光、暗电导及光敏性的影响

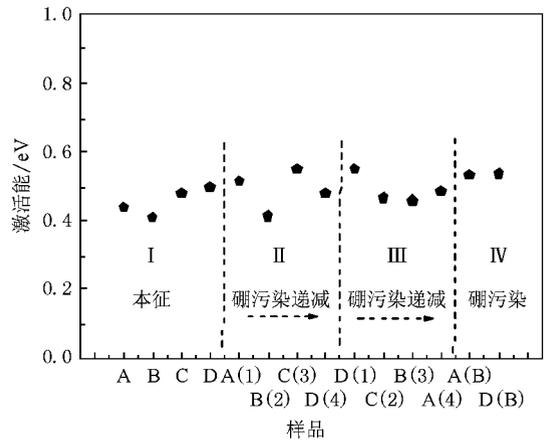


图3 沉积 p 层材料后硼对不同 i 层材料激活能的影响

能都小于 0.5 eV, 呈现弱 N 型, 这是由于氧对微晶硅材料的影响所致: 薄膜中引入的氧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, 致使材料的激活能偏小. 而对于受硼影响的 i 材料, 其激活能都比原来没有硼影响制备材料的激活能大. 其原因是, 由于硼污染导致的硼杂质引入, 使得材料的费米能级由原来靠近导带而逐渐向中央移动, 当合适的硼补偿时, 将会获得比较好的本征微晶硅材料, 这一补偿量的大小取决于 i 材料本身的晶化程度. 当然, 如果硼污染非常严重也可能会使材料变成弱 p 型. 另外, 硼的加入抑制了薄膜材料的晶化程度, 使得材料中非晶成分增多(图 4), 这里我们也可以看出, 在硼影响的情况下, 虽然根据分室沉积微晶硅电池的经验^[12], 表观上看, 材料的激活能在 0.5—0.6 eV, 材料的光敏性和暗电导都适用于微晶硅电池中的有源层, 但晶化率测试结果表明, 此时材料基本上已经是非晶了. 这种材料用到电池中, 电池的短路电流密度非常低.

图 4 给出了在不同腔室环境下制备的所有材料的拉曼谱, 从图中可看出, 随着腔室中硼污染程度的增加, 材料的晶化率都降低并向非晶转变, 尤其是 A, B 两系列材料. 做 p 层材料后, 腔室中残余的硼足可以使原本微晶化的材料几乎转变为非晶, 而这不利于单室沉积微晶硅电池. 分析硼抑制薄膜晶化的原因在于, 在硅薄膜生长过程中, H 原子起着举足轻重的作用, 它可能补偿一个硅悬键形成 Si—H 键, 而 B 原子与 Si 原子形成 B—Si 键, 并与 H 形成 B—H—Si 复合体^[13], 从而阻止了 Si—Si 的进一步延长, 即杂质的毒化效应 (impurity drug effect)^[14]. 并且, B—Si 键短于 Si—Si 键, 分布在 Si 晶粒表面的 B 原子倾向

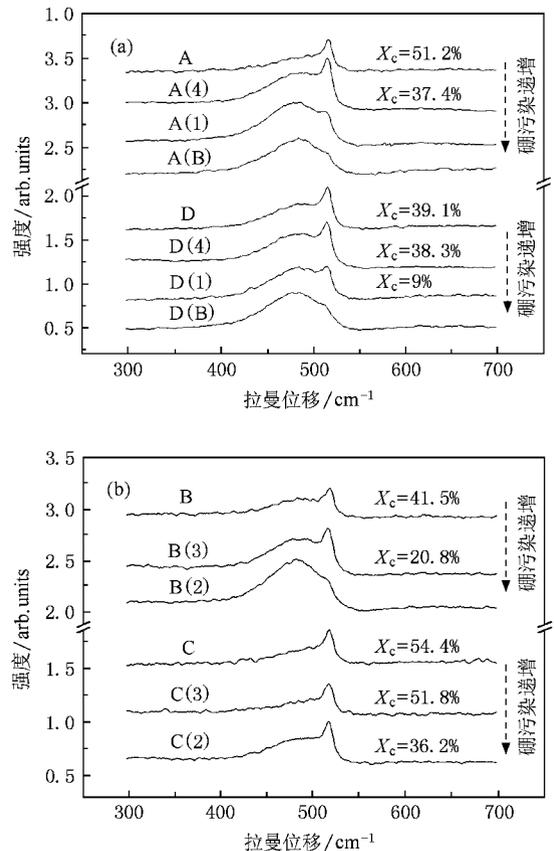


图4 不同腔室环境下所制备材料的拉曼谱 (a) A 与 D 系列, (b) B 与 C 系列

于使其附近的原子发生重构^[15], 从而增加了晶粒间界的无序度. 当硼量再逐渐增多时, 处于晶界区无序网络中的硼原子数量增加, 并形成低势垒的“凝聚中心”, 而新沉积的 Si 原子在其周围无规则的堆积, 导致薄膜中非晶相越来越多, 直至非晶化^[16]. 由于 A, B 两系列材料中的缺陷态比较多, 晶界区更多的 B

原子使得所沉积的 Si 原子更加长程无序,而对于缺陷态较少的 C 系列材料受硼污染影响有所降低.再对比晶化程度相近的本征材料 A 和 C,虽然 A(4)材料相对于 A(3)是在较低的硼污染环境中制备,但其比本征材料晶化程度降低的幅度明显高于 A(3),表明所制备的 C 材料特性相对较好.

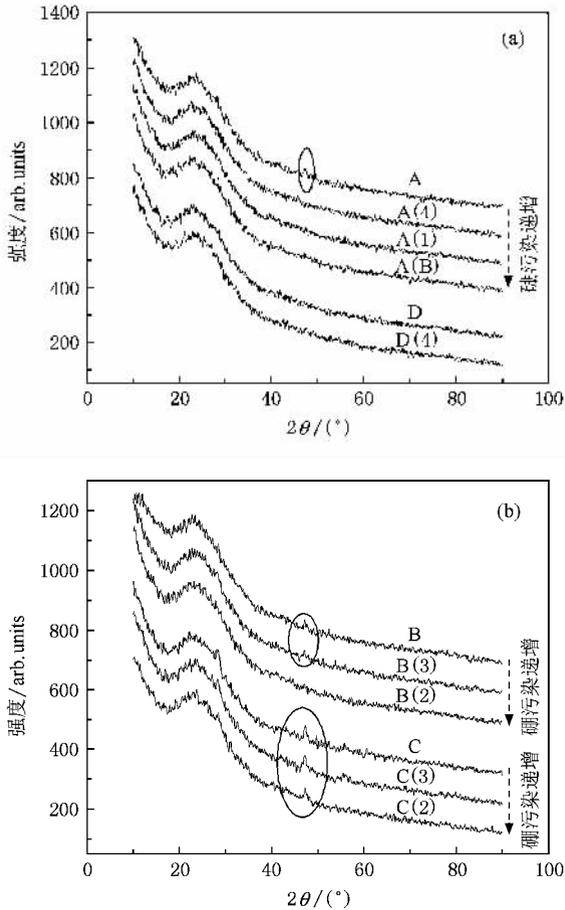


图 5 不同 i 层材料 XRD 测试结果 (a) A 与 D 系列 (b) B 与 C 系列

为了进一步分析硼对薄膜微结构的影响,对其

进行了 X 射线衍射谱分析(见图 5).由图可知,沉积的 4 个本征材料除 D 外均有(220)择优取向,且在较高功率和较强氢稀释下制备的 C 材料的择优取向更加明显.但受到不同程度的硼污染后,相对于其他系列材料来说,只有 C 系列材料仍显示出(220)择优.表明所制备的材料除了自身的(220)晶向不是很强外,还受限於硼对微晶硅材料晶化的抑制作用,腔室中残余的硼弱化了材料的择优取向,而这不利于电池短路电流的提高.综合图 4 和图 5,单室沉积微晶硅薄膜时,腔室中残留的硼对薄膜微结构具有较强的破坏作用,而本征材料 C 是在较高的功率和较低硅烷浓度以及较大电极间距下制备的,具有较好的结构特性($X_c = 54.4\%$, 强的(220)择优取向),A(3),A(2)相对于 B(3),B(2),A(4),D(4)等材料受硼污染后结构变化明显降低.因此,这为单室制备微晶硅电池中 i 层沉积条件的选择(不同于分室沉积)及其进一步优化提供了一定的依据.

4. 结 论

在单室沉积 p 层材料后,遗留在腔室中的硼对所沉积的微晶 i 层材料有污染,不同的背景环境对随后的有源 i 层材料以及不同结构 i 材料的影响程度不同.在本文沉积条件下,腔室中残余的硼明显降低了 i 材料的光、暗电导,且暗电导变化幅度较大,使得材料的光敏性略微增加.过多的硼原子增加了薄膜结构无序度,使其向非晶转变,进而降低了材料的晶化率.而对较高功率和较强氢稀释下制备的结构特性好(较高晶化率和(220)晶向明显择优)的微晶 i 层材料的污染明显降低.这为单室沉积高效微晶硅电池时 i 层生长条件的选择及其 p/i 界面间硼污染问题的处理提供了有效的途径.

- [1] Li Y M, Anna-Selvan J A, Li L W, Levy R A, Delahoy A E 2003 *The 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* Osaka, Japan, May 11 - 18, p1788
- [2] Kroll U, Bucher C, Benagli S, Schonbacher I, Meier J, Shah A, Ballutaud J, Howling A A, Hollenstein C, Buchel A, Poppeller M 2004 *Thin Solid Films* **451**—**452** 525
- [3] Platz R, Fischer D, Dubail S, Shah A 1997 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **46** 157
- [4] Catalano A, Wood G 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 1220
- [5] Lee S C 1984 *J. Appl. Phys.* **65** 4426

- [6] Ballutaud J, Bucher C, Hollenstein C, Howling A A, Kroll U, Benagli S, Shah A, Buechel A 2004 *Thin Solid Films* **468** 222
- [7] Ballutaud J, Howling A A, Sansonnens L, Hollenstein C, Kroll U, Schonbacher I, Bucher C, Poppeller M, Weichart J, Buechel A, Jomard F 2002 *The 29th EPS Conference on Plasma Phys. and Contr. Fusion* Montreux, Switzerland, June 17—21, **26B** p2.029
- [8] Repmann T, Appenzeller W, Sehrbrock B, Stiebig H, Rech B 2004 *The 19th European Photovoltaic Specialist Conference* Paris, France, p1

- [9] Zhao Y , Zhang X D , Zhu F , Wei C C , Geng X H , Xiong S Z 2005 *The 15th International Photovoltaic Science & Engineering Conference* Shanghai , China , p65
- [10] Droz C , Vallat-Sauvain E , Bailat J , Feitkecht L , Shah A 2001 *The 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference* Munich , Germany , p2917
- [11] Ballutaud J 2003 (Ph. D. Dissertation) (Switzerland : Institut de Microtechnique)
- [12] Zhang X D 2005 (Ph. D. Dissertation) (Tianjin : Nankai University) (in Chinese) [张晓丹 2005 (博士学位论文) (天津 : 南开大学)]
- [13] Birkholz M , Selle B , Fuhs W 2001 *Phys. Rev. B* **64** 085402 – 1
- [14] Yasuo W , Shigeru N 1978 *J. Electrochem. Soc.* **125** 1500
- [15] Hamers R J , Wang Y J , Shan J 1996 *Appl. Surf. Sci.* **107** 25
- [16] Wei W S , Wang T M , Zhang C X , Li G H , Han H X , Ding K 2004 *Vacuum* **74** 69

Influence of boron on the properties of intrinsic microcrystalline silicon thin films ^{*}

Sun Fu-He Zhang Xiao-Dan[†] Wang Guang-Hong Xu Sheng-Zhi Yue Qiang Wei Chang-Chun
Sun Jian Geng Xin-Hua Xiong Shao-Zhen Zhao Ying

(*Institute of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique , Key Laboratory of Photo-electronics Thin Film Devices and Technique of Tianjin , Key Laboratory of Opto-electronic Information Science and Technology of Ministry of Education , Nankai University , Tianjin 300071 , China*)

(Received 27 May 2008 ; revised manuscript received 14 July 2008)

Abstract

A series of microcrystalline silicon thin films were fabricated by very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition (VHF – PECVD) in a single-chamber under different boron-contamination conditions. The influence of boron on the properties of intrinsic microcrystalline silicon thin film was studied. The results show that the dark conductivity decreases with the increase of boron contamination and the photosensitivity shows the opposite change. The activation energy varies due to different degrees of boron contamination on these thin films. The boron contamination decreases the crystalline volume fraction and weakens the (220) preferred orientation intensity. However , the effect of contamination is less serious to the material , prepared at relatively high power and high hydrogen dilution , which has higher crystalline volume fraction and stronger (220) preferred orientation.

Keywords : single-chamber , VHF-PECVD , microcrystalline silicon , boron

PACC : 8115H , 8630J , 7360F , 7830G

^{*} Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2007AA05Z436) , the Science and Technology Support Project of Tianjin (Grant No. 08ZCKFGX03500) , the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2006CB202602 , 2006CB202603) , the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60506003) , the Starting Project of Nankai University (Grant No. J02031) , the International Cooperation Project between China-Greece Government (Grant No. 2006DFA62390) , and the Program for New Century Excellent Talents in University of Ministry of Education of China (Grant No. NCET-05-0227) .

[†] Corresponding author. E-mail : xdzhang@nankai.edu.cn