

# a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料制备及其光学性能和微结构研究\*

马小凤<sup>†</sup> 王懿喆 周呈悦

(上海太阳能电池研究与发展中心, 上海 201201)

(2010年8月19日收到; 2010年9月19日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积技术制备了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构材料. 对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱样品分别进行了 3 种不同的热处理, 其中样品经 1100 °C 高温退火可获得尺寸可控的 nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> 量子点超晶格结构, 其尺寸与非晶硅子层厚度相当. 比较了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料与相同制备工艺条件下 a-Si:H 材料的吸收系数, 在紫外/可见短波段前者的吸收系数明显增大, 光学吸收边蓝移, 说明该材料具有明显的量子尺寸效应, 验证了采用 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构来提高太阳能电池光电转换效率的可行性. 另外, 尺寸可控的 nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> 量子点超晶格结构的形成, 为纳米硅新结构太阳能电池的研究和制备奠定了基础.

**关键词:** 多量子阱, 量子限制效应, 光学吸收, 能带结构

**PACS:** 81.07.St, 73.63.Hs, 78.20.Ci, 71.20.Mq

## 1. 引言

近年来, 随着太阳能光伏行业的日益繁荣, 在不断追求太阳能电池更高能量转换效率的同时, 人们将眼光由传统的晶体硅电池转向了纳米硅新结构电池方向. 早期主要应用于光致发光领域<sup>[1-3]</sup> 的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 和 nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱超晶格材料近年来也受到了太阳能光伏行业的重视<sup>[4]</sup>. 夏建白等<sup>[5]</sup> 利用赝势同质结模型方法得到了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱中硅层的能带结构, 理论表明, a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱中硅层(阱层)的电子和空穴都受到很强的量子限制效应, 可以改变材料的有效禁带宽度, 并且可通过改变硅量子阱厚度来调节其禁带宽度. 这一特性使得它作为多结串联电池的顶电池能够更好地满足吸收层的能带匹配, 实现对太阳光的宽光谱吸收, 从而提高电池光电转换效率.

为了更好地设计并制备出具有 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 超晶格结构的太阳能电池, 有必要对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料的制备工艺, 微结构及其光学性能进行深入研究. 本文利用等离子体增强化学气相

沉积技术制备了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜结构, 并采用不同的热退火手段对样品进行了高温热处理及氢化处理. 研究了退火前后样品微结构的变化, 对 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料与相同工艺条件下非晶硅薄膜的光学吸收特性进行了比较, 探讨了量子限制效应对材料光学带隙的影响. 最后从光学薄膜的角度对制备工艺的稳定性进行了验证.

## 2. 样品制备与表征

a-Si:H, SiO<sub>2</sub> 薄膜和 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料的制备均是在设备型号为 Oxford Plasma Lab System 100 的常规射频等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 系统中完成的. a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料的结构为: 基底/(SiO<sub>2</sub>/a-Si:H)<sup>20</sup>, 其中 20 为膜层周期数, a-Si:H 和 SiO<sub>2</sub> 的膜层厚度分别为 5.0 nm 和 3.0 nm, 基底为 Si 片或石英. a-Si:H 子层由硅烷 (SiH<sub>4</sub>) 和氦气 (He) 混合气体反应制备而成, 其气体流量分别为 50 和 475 ml/min, 保持真空腔室压强在 200 Pa 左右, 沉积温度为 350 °C, 等离子体源放电功率 40 W; SiO<sub>2</sub> 子层由 SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 和 N<sub>2</sub> 混合气体反应

\* 上海市自然科学基金(批准号:09ZR1430100)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: mx407@sohu.com

制备而成,其气体流量分别为 4,710 和 180 ml/min,保持真空腔室压强在 260 Pa 左右,沉积温度为 350 °C,等离子体源放电功率 20 W. 在上述工艺条件下,获得了较低的沉积速率以减小膜层厚度误差,a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 膜层的沉积速率分别为 3.8 和 7.0 Å/s. 制备 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱过程中,为了保持陡峭的界面,每淀积一层 a-Si:H 后,都要关闭等离子体并抽真空 30 s,而在每淀积一层 SiO<sub>2</sub> 后先关闭等离子体并抽真空 30 s,之后再用 710 ml/min 的 He 气清洗真空室 20 s.

将制备出的 a-Si/SiO<sub>2</sub> 超晶格样品分别编号为 A,B,C,D 和 E. 样品 B 和 C 分别经 1000 °C 于真空状态下热退火 1 h 和 1000 °C 于 Ar 气氛下快速热退火 10 min,样品 D 先经过 1100 °C 于真空热退火 1 h 后再经过 400 °C 于氢气和氩气的混合气氛下热退火 1 h. 样品 A,B,C,D 均以本征抛光硅片(Si <111>) 为基底,样品 E 以熔融石英为基底. 采用 D/max2550V 型 X 射线衍射仪(XRD)测量了样品 A,B,C,D 的微结构,利用 Lambda900 分光光度计测试了样品 E 的透射率和反射率光谱,用椭偏仪测试了 a-Si:H 和 SiO<sub>2</sub> 单层膜的光学常数和膜层厚度.

### 3. 结果与讨论

图 1 为原始沉积的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜(即样品 A)的剖面透射电子显微镜(TEM)照片,其中亮条纹为 a-Si:H 子层、暗条纹为 SiO<sub>2</sub> 子层. 可以看出,所制备的超晶格样品具有良好的周期结构与陡峭的界面特性,且在样品的 a-Si:H 子层中未发现硅晶粒. 多层结构中 a-Si:H,SiO<sub>2</sub> 子层厚度分别为 5.0 和 3.5 nm 左右,二者与其理论厚度基本符合,证明了该沉积工艺条件具有良好的沉积速率稳定性. 图 2 为样品退火前后的 X 射线衍射谱线,其中样品 A,B 和 C,除了硅基片本身的结晶峰外,样品没有明显结晶出现,说明 1000 °C 条件下热退火不能使 a-Si:H 膜层结晶. 当退火温度升高到 1100 °C 时,由图 2 中样品 D 的 X 射线衍射谱可知,此时不仅有晶向为 <200> 的纳米硅晶粒生成,SiO<sub>2</sub> 也产生了结晶现象,可能是薄膜的作用抑制了基底的衍射信号,使得基片本身 <111> 峰强度明显减弱. 对于 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构材料,用热退火的方法使 a-Si:H 层结晶时,如果 a-Si:H 子层很薄,结晶则需要很高的能量,并且随着 a-Si:H 子层厚度的减小而提高,

退火时间也要求较长<sup>[6]</sup>. 为了进一步探讨 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构经高温退火后其子层是否发生互渗现象以及结晶情况,对样品 D 进行了透射电子显微技术测试,图 3 为其剖面 TEM 照片. 可以看出经高温退火后多层膜的周期性结构依然保持良好,在非晶硅子层中镶嵌着大量纳米硅晶粒,其平均尺寸与非晶硅子层厚度相近,约为 5 nm. 进一步证实了多层膜中的非晶硅确实发生了晶化,形成了 nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构. 根据经典热力学理论,在 a-Si:H 结晶过程中,晶粒的形成经历一个成核和生长的过程,在晶粒长大过程中,为了自由能变化最小,一直保持球形,直到颗粒直径达到 a-Si:H 子层厚度,然后横向再长大成鼓形,此时 nc-Si:H 晶粒与 SiO<sub>2</sub> 之间的界面能将限制晶粒的横向生长,并且晶粒的生长自由能随界面能的增加而增大,将导致晶粒很快停止生长,使其最终尺寸与 a-Si:H 子层厚度相当<sup>[7]</sup>. 因此,只要淀积的 a-Si:H 子层厚度为几个 nm,则结晶后形成的 Si 晶粒即可控制为几个 nm 大小,形成所谓的量子点超晶格结构.

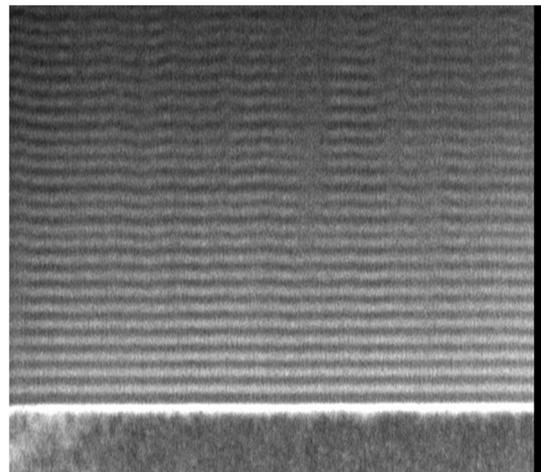


图 1 原始生长的非晶硅/二氧化硅多层膜的剖面 TEM 照片

材料的光学吸收特性是衡量该材料能否作为太阳能电池吸收层的重要指标之一. 为探讨 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料作为太阳能电池吸收层的优越性,我们将其与非晶硅薄膜材料的吸收特性进行比较. 在忽略其散射损失情况下,材料在可见/近红外波段的光学吸收谱可通过其透射谱和反射谱获得,故进一步测量了沉积在石英基片上的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多层膜以及非晶硅薄膜的透射率光谱和反射率光谱,如图 4 所示. 已知半导体材料的吸收公式<sup>[8]</sup>

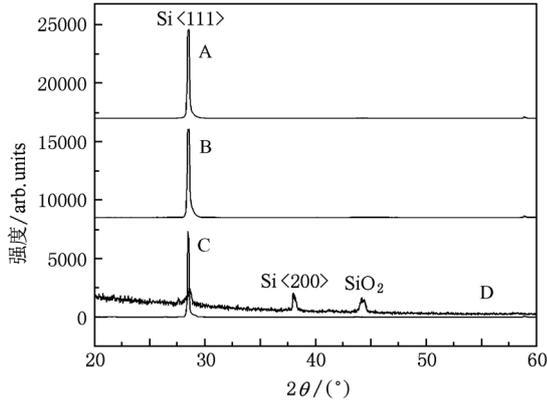


图2 退火前后样品的 X 射线衍射谱

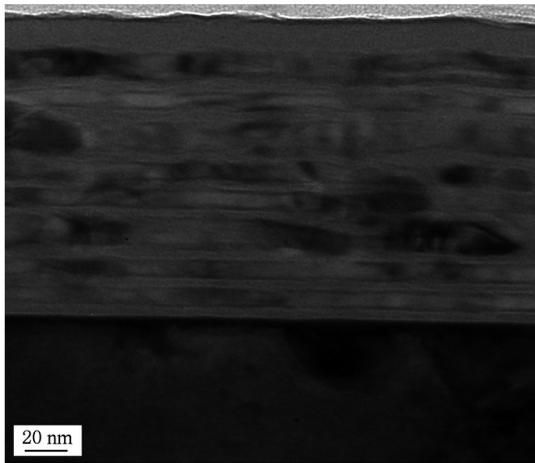


图3 a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多层膜经 1100 °C 高温退火后其剖面 TEM 照片

$$\alpha = \frac{2\ln(1 - R) - \ln T}{d}, \quad (1)$$

其中,  $\alpha$  为吸收系数,  $d$  为材料厚度,  $R$  和  $T$  分别为材料的反射率和透射率. 计算得到 a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多层膜以及非晶硅薄膜的吸收系数如图 5 所示, 可以看出在 620 nm 以前的紫外及可见光波段, a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料的吸收系数明显高于非晶硅薄膜的吸收系数, 说明该多量子阱材料可以用来作为太阳能电池的吸收层以提高光的吸收, 同时也可以实现减小吸收层厚度达到节省材料的目的. 其中吸收系数在紫外波段的震荡是由于样品的反射谱测量在该波段存在较大的系统误差.

根据 Tauc 公式<sup>[9]</sup>

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{opt}), \quad (2)$$

可得到这两种材料的光学带隙, 其中  $\alpha$  为吸收系数,  $h\nu$  为光子能量,  $B$  为与材料性质有关的常数,

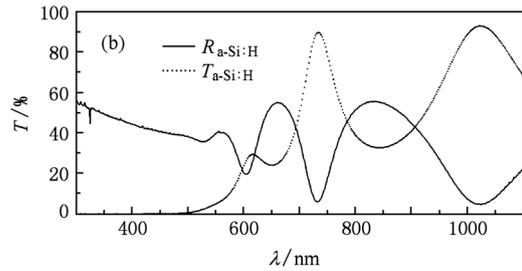
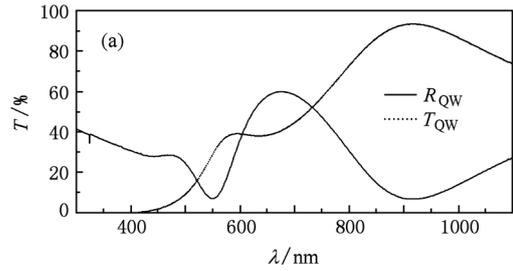


图4 薄膜的反射率曲线和透射率曲线 (a) a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多层膜; (b) a-Si: H 薄膜

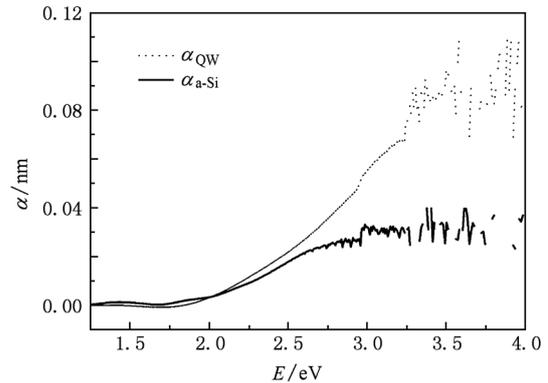


图5 a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多层膜和非晶硅薄膜的吸收系数

$E_{opt}$  为光学带隙. 计算得到 a-Si: H 薄膜和 a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多层膜的光学带隙分别为 1.73 eV 和 1.90 eV, 这是因为超晶格中的量子限制效应引起了带隙的展宽. 当材料为多量子阱超晶格结构时, 随着各量子阱宽度的变小, 各邻近量子阱内的电子波函数产生重叠现象, 在非晶硅量子阱内会形成许多子能带 (sub-band), 而子能带与子能带之间形成子能隙 (mini-gap). 我们知道作为能障势垒的 SiO<sub>2</sub> 材料其禁带宽度为 8.8 eV, 远远高于非晶硅材料的禁带宽度. 因此, SiO<sub>2</sub>/a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 组成的多量子阱对电子和空穴有很强的量子限制效应, 从而引起了材料带隙的展宽, a-Si: H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构能带示意图如

图6所示. 魏屹等<sup>[10]</sup>运用 Kronig-Penney 模型<sup>[11]</sup>对 Si/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构的能带分布和能隙进行的计算结果表明, 量子阱宽度减小或者能障层宽度减小均会造成电子带间跃迁能量的变大, 同时子能带间跃迁吸收的主波长会蓝移.

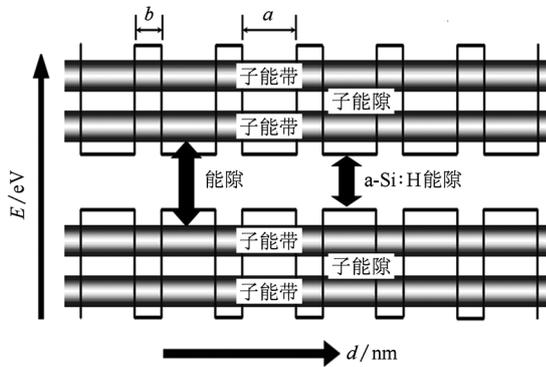


图6 a-Si:H/SiO<sub>2</sub>多量子阱结构的能带示意图

此外, 验证了多量子阱结构中各子膜层的光学性能与相应材料的较厚薄膜的光学性能符合良好, 进一步证明了所采用工艺条件的稳定性. 利用椭偏仪分别测得了 a-Si:H 单层膜和 SiO<sub>2</sub> 单层膜的光学常数. 根据这两种材料的光学常数以及前面透射电子显微镜照片观察到的子膜层层厚, 利用光学薄膜干涉原理并借助于光学薄膜设计与分析软件, 计算了 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱结构薄膜的理论透射率光谱如图7中虚线所示, 其中图7中的实线为分光光度计测得样品 E 的透射率光谱, 二者符合良好. 由此可知, 在本文所选择的工艺条件下制备的多量子阱材料具有优良的光学稳定性和稳定的膜层沉积速率, 即具有制备两种交替超薄多膜层的能力.

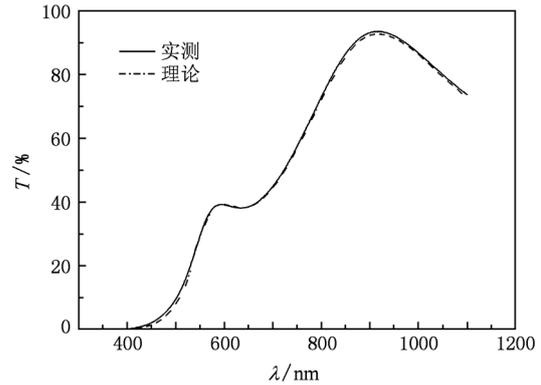


图7 a-Si:H/SiO<sub>2</sub>多量子阱结构的理论计算与实测透射率光谱

## 4. 结 论

本文利用 PECVD 工艺制备的 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料具有良好的周期结构与陡峭的界面. 在紫外/可见短波段, a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料的光学吸收能力明显高于相同工艺条件下制备的 a-Si:H 薄膜; 该超晶格结构对电子和空穴有很强的量子限制效应, 从而引起了材料带隙的展宽, 使其吸收边发生蓝移. 1100 °C 高温退火处理能够使得 a-Si:H/SiO<sub>2</sub> 多量子阱材料产生尺寸与子层厚度匹配的纳米硅晶粒. 因此, 它可以作为多结串联电池顶电池的的吸收层更好地满足能带匹配, 以实现太阳光的宽光谱吸收, 并且高的吸收系数使其材料成本明显降低. 该项研究还为下一步纳米硅新结构电池的研究与制备打下基础.

感谢中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所的纳米加工平台提供了 PECVD 设备共享.

- [1] Xia Z Y, Han P G, Wei D Y, Chen D Y, Xu J, Ma Z Y, Huang X F, Chen K J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6991 (in Chinese) [夏正月、韩培高、韦德远、陈德媛、徐 骏、马忠元、黄信凡、陈坤基 2007 物理学报 **56** 6691]
- [2] Liu N N, Sun J M, Pan S H, Chen Z H, Wang R P, Shi W S, Wang X G 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1019 (in Chinese) [刘宁宁、孙甲明、潘少华、陈正豪、王荣平、师文生、王晓光 2000 物理学报 **49** 1019]
- [3] Ma Z Y, Guo S H, Chen D Y, Wei D Y, Yao Y, Zhou J, Huang R, Li W, Xu J, Xu L, Huang X F, Chen K J, Feng D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 303

- [4] Rolver R, Berghoff B, Batzner D, Spangenberg B, Kurz H, Schmidt M, Stegemann B 2008 *Thin Solid Films* **516** 6763
- [5] Xia J B, Cheah K W 1997 *Phys. Rev. B* **56** 925
- [6] Cheng B W, Yu Z, Wang Q M 1997 *Chin. J. Lumi.* **18** 217 (in Chinese) [成步文、余 钟、于 卓、王启明 1997 发光学报 **18** 217]
- [7] Liu Y S, Chen K, Qiao F, Huang X F, Han P G, Qian B, Ma Z Y, Li W, Xu J, Chen K J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5403 (in Chinese) [刘艳松、陈 铠、乔 峰、黄信凡、韩培高、钱波、马忠元、李 伟、徐 骏、陈坤基 2006 物理学报 **55** 5403]

- [8] Kunihiko T, Noriko M, Masatoshi O, Hisao U 2008 *Jpn. J. Appl. Phys.* **47** 598
- [9] Novikov S V, Sinkkonen J, Kilpela O 1997 *J. Cryst. Growth* **175** 514
- [10] Wei Y, Dong C J, Xu M 2010 *Sci. China Ser. G* **40** 55 (in Chinese) [魏屹、董成军、徐明 2010 中国科学 G 辑 **40** 55]
- [11] Sakly A, Safta H, Mejri H 2008 *J. Alloys Compd.* **476** 648

## Structural and optical properties of a-Si:H/SiO<sub>2</sub> multiple quantum wells\*

Ma Xiao-Feng<sup>†</sup> Wang Yi-Zhe Zhou Cheng-Yue

(Shanghai Center for Photovoltaics, Shanghai 201201, China)

(Received 19 August 2010; revised manuscript received 19 September 2010)

### Abstract

a-Si:H/SiO<sub>2</sub> multiple quantum wells (QWs) are fabricated by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) and subsequent different thermal annealing. Among them the annealed sample under 1100 °C in vacuum can be transferred into nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> QWs, and the size of formed nc-Si:H is controllable and it matches the thickness of a-Si:H sublayer. The optical absorptivity of a-Si:H/SiO<sub>2</sub> QWs is compared with that of a-Si:H under the same fabrication condition, the former is higher evidently in the UV/Visible spectrum with the absorption edge blue-shifted, which shows that a-Si:H/SiO<sub>2</sub> QWs has an obvious quantum confinement effect. So it is feasible to use a-Si:H/SiO<sub>2</sub> QWs to enhance the efficiency of silicon solar cells. In addition, the formation of nc-Si:H/SiO<sub>2</sub> QWs with controllable size built the basis for new-type nanocrystalline silicon solar cells.

**Keywords:** multiple quantum wells, quantum confinement effect, optical absorption, energy band structure

**PACS:** 81.07.St, 73.63.Hs, 78.20.Ci, 71.20.Mq

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Shanghai, China (Grant No. 09ZR1430100).

<sup>†</sup> E-mail: mx407@sohu.com