

薄膜硅/晶体硅异质结电池中本征硅薄膜钝化层的性质及光发射谱研究*

薛源¹⁾ 郜超军²⁾ 谷锦华^{1)†} 冯亚阳¹⁾ 杨仕娥¹⁾ 卢景霄¹⁾ 黄强³⁾ 冯志强³⁾

1) (郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

2) (郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

3) (光伏科学与技术国家重点实验室, 常州天合光能有限公司, 常州 213031)

(2013年4月20日收到; 2013年7月4日收到修改稿)

本文采用甚高频等离子体化学气相沉积技术 (VHF-PECVD) 制备薄膜硅/晶体硅异质结电池中的本征硅薄膜钝化层, 光发射谱 (OES) 测量技术研究了硅薄膜沉积过程中等离子体发光谱随时间的变化. 结果表明: 在实验优化条件下等离子体发光谱很快达到稳定 (大约 25 s), 并且 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 的比值随时间变化较小, 避免了生长过程中硅薄膜结构的不均匀性, 这主要是 SiH_4 没有完全耗尽避免了 SiH_4 的反向扩散. 进一步研究了沉积参数对稳态发光谱和硅薄膜性质的影响, 结果表明: 随着硅烷浓度增加, H_α^* 峰强度减小, SiH^* 峰强度增加, 薄膜从微晶转变成非晶, 非晶硅薄膜钝化效果好; 随着沉积气压增大, H_α^* 和 SiH^* 峰强度先增加后减小, 高压下 H_α^* 和 SiH^* 峰强度下降主要是反应前驱物的聚合形成高聚合物, 不利于形成高质量的硅薄膜, 因此钝化效果下降; 随着反应功率密度增加, H_α^* 和 SiH^* 峰强度增大, 当功率密度为 150 mW/cm^2 趋于饱和, 硅薄膜的致密度和钝化效果也开始下降, 50 mW/cm^2 的低功率密度下硅薄膜钝化效果差可能是由于原子 H 浓度低, 不能完全钝化单晶硅表面的悬挂键.

关键词: 薄膜硅, 异质结, 光发射谱, 钝化

PACS: 73.60.Jg, 73.40.Lq, 52.70.-m

DOI: 10.7498/aps.62.197301

1 引言

HIT(hetero-junction with intrinsic thin layer) 太阳能电池兼有薄膜电池低成本和晶体硅高效率的优点, 近年来受到国内外的广泛关注. 如何获得高效的 HIT 电池, 关键在于获得高质量的非晶硅/晶体硅异质结界面. 为了得到高质量的界面, 需要在掺杂非晶硅和晶体硅之间插入本征氢化非晶硅 (a-Si:H) 钝化层^[1]. 与 RF-PECVD 沉积技术相比, VHF-PECVD 沉积技术电子温度低, 能够减少等离子体对晶体硅表面的轰击, 因此, 采用 VHF-PECVD 沉积本征非晶硅钝化层具有得到高质量界面的潜力. 此外, 本征非晶硅厚度只有几个纳米, 沉积时间较短, 等离子体起辉初期状态

将影响本征硅薄膜的性质和对晶体硅表面的轰击, 因此, 通过 OES 在线监测等离子体状态对控制等离子体状态和降低硅片表面的轰击, 提高非晶硅/晶体硅异质结界面特性是很有必要的. 南开大学研究了 VHF-PECVD 制备微晶硅薄膜的结构和等离子体反应前驱物的关系^[2,3], 而有关等离子体反应前驱物和钝化效果间的关系未见报道.

本文采用 VHF-PECVD 沉积本征硅薄膜, 对不同沉积参数下的甚高频辉光放电过程进行了原位监测, 获得薄膜制备过程中反应前驱物相关信息. 通过椭偏光谱、拉曼光谱和少子寿命测试了解硅薄膜的微结构和钝化效果. 分析了硅薄膜的微结构、钝化效果和反应前驱物的内在联系, 为制备高质量的界面指明了方向.

* 国家高技术研究发展计划 (批准号: 2011AA050501) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gujinh@zzu.edu.cn

2 实验

实验所用 VHF-PECVD 设备为三室连续沉积系统, 高频电源为英国 Coaxial Power systems 公司 RFA 300Wb 系列. 衬底为普通玻璃和单晶硅片, 单晶硅为 n 型 (100)CZ 抛光片, 电阻率为 $2\text{--}5\ \Omega\cdot\text{cm}$, 厚度为 $370\ \mu\text{m}$. 反应气体为硅烷和高纯氢气的混合气体, 衬底温度固定为 200°C , 甚高频电源频率固定为 $75\ \text{MHz}$, 极板间距为 $1.5\ \text{cm}$, 硅烷和氢气混合气体总流量为 $75\ \text{sccm}$, 硅烷浓度在 $2\%\text{--}8\%$ 之间变化, 沉积气压在 $0.3\text{--}1.5\ \text{Torr}$ ($1\ \text{Torr} = 1.33 \times 10^2\ \text{Pa}$) 之间变化, 功率密度在 $50\text{--}250\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 之间变化. 采用拉曼谱仪 (Renishaw2000) 表征薄膜的结晶状况, 拉曼谱仪测试样品衬底为玻璃; 椭偏光谱仪测量薄膜的厚度以及介电常数虚部 ϵ_2 , 椭偏光谱仪测量样品衬底为单晶硅衬底; 为了研究硅薄膜对单晶硅表面钝化效果, 在单晶硅片正、反面分别沉积了 $50\ \text{nm}$ 厚的硅薄膜, 少子寿命测量采用 WT-2000 测试仪.

沉积过程中, 我们采用 SR-500 型光发射谱仪 (OES) 对反应气相过程进行在线监测, 其波长范围为 $360\text{--}740\ \text{nm}$, 扫描步长为 $5\ \text{nm}$. 主要分析不同放电条件下峰位在 $656\ \text{nm}$, $486\ \text{nm}$, 和 $414\ \text{nm}$ 附近的 H_α^* , H_β^* 和 SiH^* 发光强度 [4,5], H_2 和 SiH_4 混合气体的 OES 光谱如图 1 所示. SR500 光栅光谱仪正对着辉光放电区的石英玻璃窗口, 观察窗和探头之间用黑色的圆筒套住, 以减少环境中杂散光对测量结果的影响, 其示意图如图 2 所示.

3 实验与讨论

3.1 光发射谱随时间的变化

由于薄膜硅/晶体硅异质结电池中本征钝化层厚度大约 $5\ \text{nm}$, 薄膜沉积时间较短, 等离子体的初期状态对薄膜性质影响较大, 因此, 通过 OES 在线监测等离子体初期状态对研究本征层钝化效果是很有必要的. 图 3 给出了功率密度 $100\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、沉积气压为 $0.5\ \text{Torr}$ 和硅烷浓度为 8% 条件下 H_α^* , SiH^* 峰强度和 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 随时间的变化. 从图中可以看出, 沉积过程中 H_α^* , SiH^* 峰的光发射谱强度随着时间下降, 经过大约 $25\ \text{s}$ 达到稳定, 这与 Kilper 报道的结果是一致的 [6]. 但是, 从 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 的比值可以看出 SiH^* 峰强度下降的幅度小, 这是由于为了

避免等离子体对异质结电池界面的轰击, 实验中功率较低, SiH_4 没有完全耗尽避免了 SiH_4 的反向扩散 [6], 所以 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 的比值随时间变化较小, 避免了生长过程中硅薄膜结构的不稳定性. 由上可见, 在本实验范围内等离子体稳定时间较短 ($< 25\ \text{s}$), 所以等离子体稳定后的状态对硅薄膜性质的影响更大, 下面主要研究不同沉积参数下等离子体稳定后的光反射谱, 并测试了硅薄膜的性质.

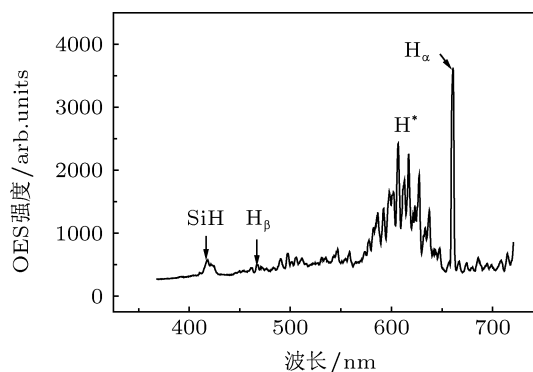


图 1 H_2 和 SiH_4 混合气体放电的 OES 谱

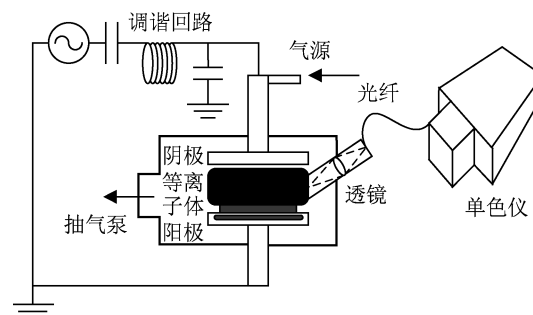


图 2 甚高频等离子体在线诊断示意图

3.2 不同硅烷浓度 (SC%) 的光发射谱

硅薄膜沉积过程中, SiH_4 浓度是影响薄膜沉积速率与质量特性的关键因素. 图 4(a) 和 (b) 给出了不同硅烷浓度 OES 谱中 SiH^* , H_α^* 强度和 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 比. 从图中可以看出: SiH^* 强度随着硅烷浓度的增加而增加, H_α^* 强度的变化规律正好相反. 这是因为总流量保持恒定条件下, 随着 SiH_4 浓度的增加, 整个气氛中 SiH_4 的分压增大, 相对的 H_2 的分压减小, 所以 SiH^* 的强度增加, 而 H_α^* 呈现相反的变化趋势. 通常 H 有利于硅薄膜的晶化, 因此 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 的比值可以定性反映硅薄膜的晶化情况, 即 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 值越小硅薄膜的晶化率越高. 从图中看出, 随着硅烷浓度增加 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 增大, 硅薄膜应从微晶态向非晶态转变.

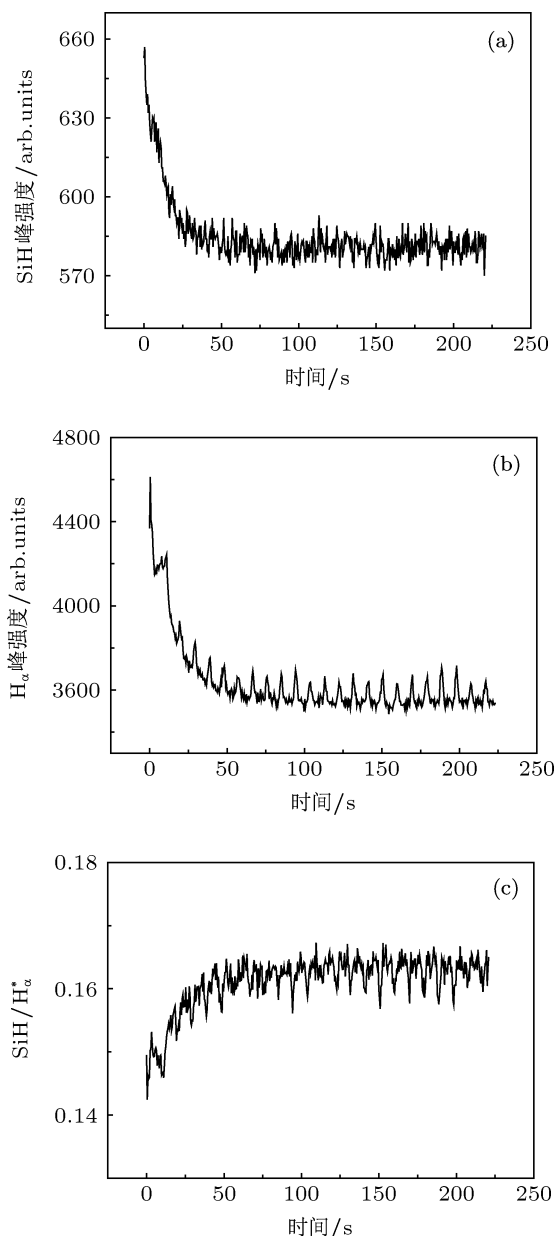


图3 光发射谱中 (a) SiH* 峰的强度、(b) H α * 峰的强度和 (c) SiH*/H α * 的比值随时间的变化

为了验证 OES 的结果, 我们对硅薄膜进行了椭偏光谱测试, 如图 5 所示. 从图 5 可以看出, 硅烷浓度为 2% 和 4% 时, ϵ_2 的值在 3.5 eV 和 4.2 eV 有明显的峰, 对应 c-Si 的 ϵ_2 峰值位置 [7], 表明薄膜硅晶化; 硅烷浓度为 6% 时, ϵ_2 的值在 4.2 eV 峰位不明显, 表明薄膜硅处于微晶硅向非晶硅过渡区. 当硅烷浓度增大到 8%, ϵ_2 的值在 3.5 eV 和 4.2 eV 峰已经消失, 在 3.7 eV 附近出现峰值, 对应 a-Si:H 的 ϵ_2 峰值位置, 表明薄膜为非晶硅 [8,9]. 从椭偏光谱测试可以看出: 硅烷浓度从 2% 增加到 8%, 硅薄膜从微晶过渡到为非晶, 这与 OES 测量的 SiH*/H α * 值

的变化是一致的. 为了研究不同结构硅薄膜对薄膜硅/晶体硅异质结界面钝化效果, 测试了其少子寿命如图 6 所示. 从图 6 可以看出, 随着硅烷浓度的增加, 少子寿命增加, 硅烷浓度增大到 8% 为最大值, 这说明对薄膜硅/晶体硅异质结界面钝化应采用非晶硅薄膜.

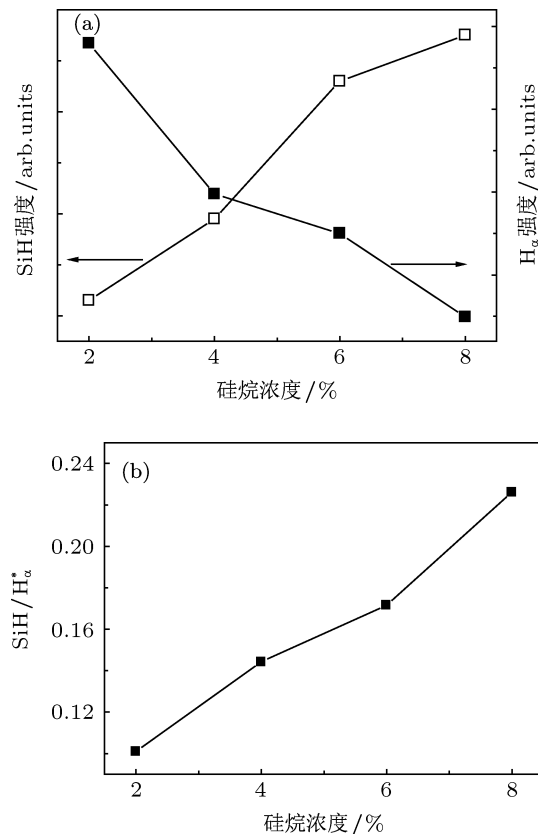


图4 (a) SiH* 峰和 H α * 峰的强度随硅烷浓度的变化; (b) SiH*/H α * 的比值随硅烷浓度的变化

3.3 不同沉积气压的光发射谱

沉积气压影响反应气体在沉积室中的滞留时间和反应基团之间的碰撞概率, 是影响薄膜硅质量的一个重要因素, 因此这里研究了沉积气压的影响. 图 7(a) 和 (b) 是不同气压 OES 谱中 H α *、SiH* 强度以及 SiH*/H α * 比值. 从图中可以看出随着气压的增大, H α *、SiH* 先增大后减小, 这主要是因为, 随着反应气压的提高, 反应前驱物和基团的数量增加了, 因此对应的发光峰的强度也增大, 但是当气压达到一定程度时, 电子温度的降低, 导致高能电子减少, 能量能够到达反应前驱物激发阈值的电子数量也减少, 另外, 高压下反应驱物或者基团的聚合也会减少基团数量, 所以发光峰呈现出随着气压的继续增高而下降的现象.

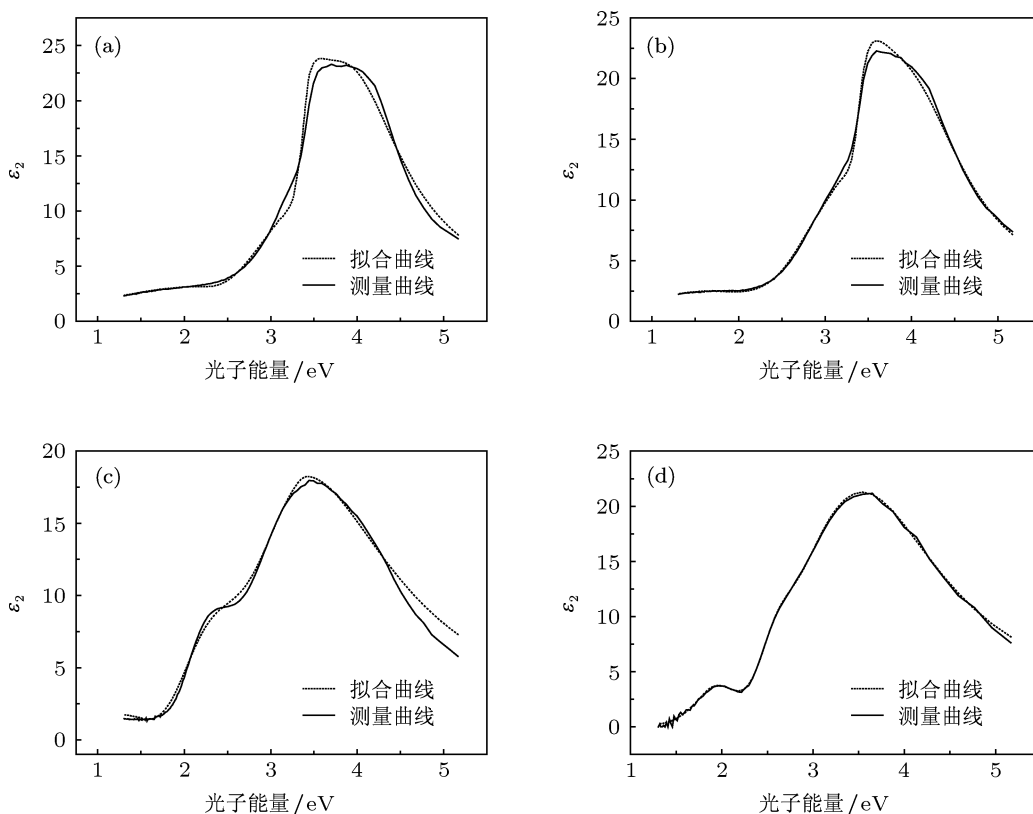


图5 不同硅烷浓度样品椭圆偏光谱测量得到的介电常数虚部 ϵ_2 (a) 2%, (b) 4%, (c) 6%, (d) 8%

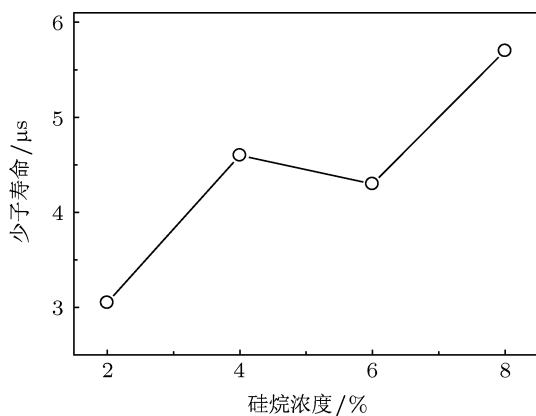


图6 少子寿命随硅烷浓度的变化关系

图 8(a) 和 (b) 分别给出了不同气压下硅薄膜的拉曼谱和椭圆偏振光谱, 从拉曼谱可以看出薄膜均为非晶硅. 从椭圆偏振光谱看出气压为 0.3 Torr 和 0.5 Torr 时, ϵ_2 值较大, 随着沉积气压升高, ϵ_2 值变小. ϵ_2 值变小意味着薄膜的致密度下降^[10], 原因是高气压下由于碰撞增加容易生成 $(\text{SiH}_2)_n$ 等高聚合物, 在薄膜内部形成空洞. 为了进一步验证硅薄膜内微空洞的存在, 进行了傅里叶红外光谱测试, 如图 9 所示. 从图中可以看出当沉积气压高于 0.75 Torr 时, 在 1078 cm^{-1} 附近出现 Si-O 键, 这是由于硅薄膜内存在微空洞, 后氧化形成了 Si-O

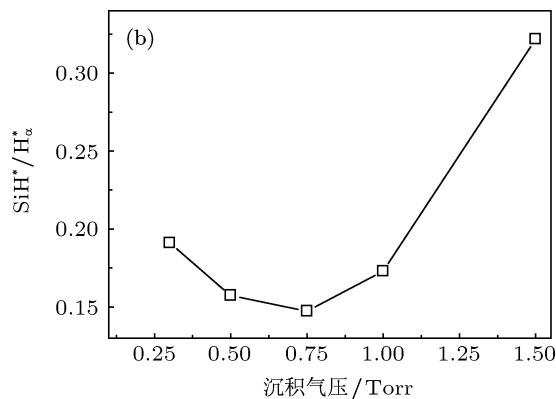
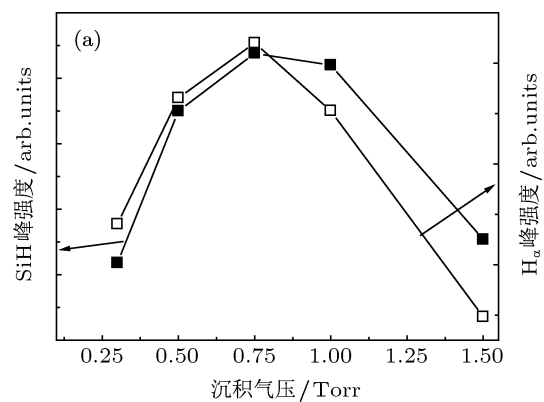


图7 (a) SiH^* 峰和 H_α 峰的强度随沉积气压的变化; (b) $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha$ 比值随沉积气压的变化

键^[11,12]. 因此为了制备高质量的 a-Si:H 薄膜, 沉积

气压应在 0.5 Torr 以下。

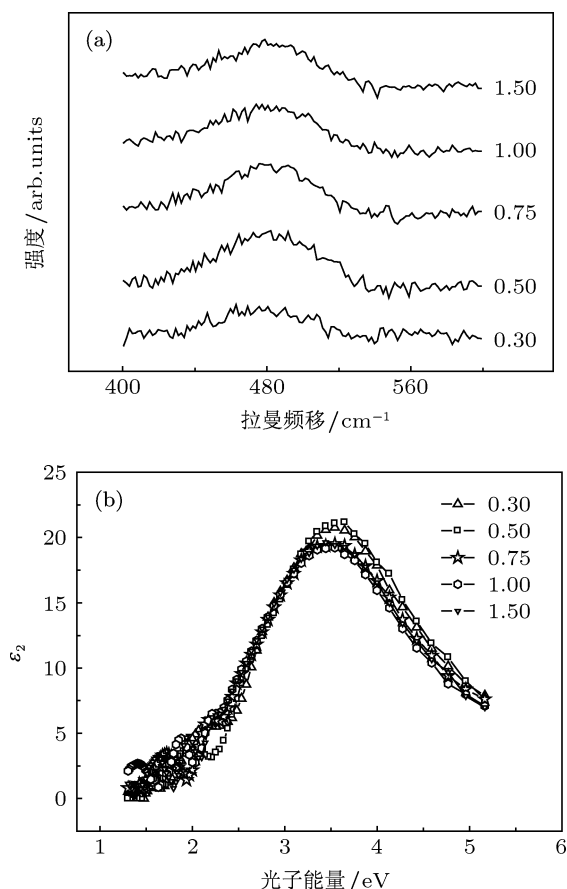


图 8 不同沉积气压条件下的拉曼谱 (a) 和椭圆偏振光谱 (b)

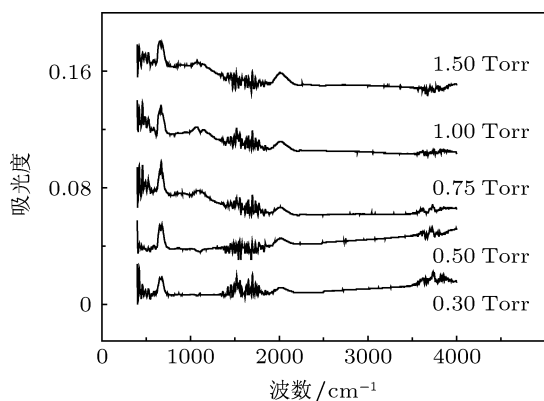


图 9 沉积气压系列硅薄膜的傅里叶红外光谱

为了解气压对非晶硅薄膜钝化单晶硅效果的影响,进行了少子寿命测试如图 10 所示. 从图中看出,少子寿命随着沉积气压先增大后减小. 结合 OES 谱可知:沉积气压小于 0.75 Torr 时,腔室中等离子体的浓度随着气压升高而增加,到达衬底的反应产物增多,特别是活性的 Si-H 基团的密度会有较大提高,这样有利于生成优质的硅薄膜;另外,随着

气压的升高,减小了等离子体对单晶硅界面的轰击,因此薄膜的钝化效果相对较好. 但是当沉积气压继续升高时,等离子体由于产生高聚合物会使薄膜质量下降,钝化效果也随着下降.

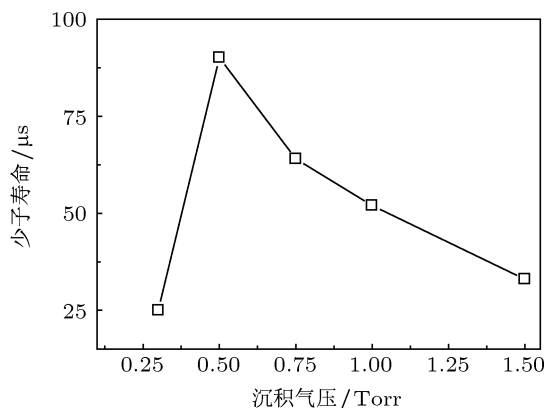


图 10 少子寿命随沉积气压的变化关系

3.4 不同沉积功率密度的光发射谱

图 11(a) 和 (b) 为不同功率下 OES 谱中 H_α^* , SiH^* 强度以及 $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 比值. 从图中看出 H_α^* , SiH^* 是随着功率的增大而增大,当功率密度增大到 $150 \text{ mW}/\text{cm}^2$,趋于饱和. 这和 Matsuda 等人所述的 SiH_4 耗尽现象相关. 因为在反应过程中硅烷的浓度是一定的,增大反应功率使得对气体分解能力增大,反应基团浓度增大,当功率密度增大到一定值时,硅烷气体完全分解,基团的浓度随功率增加趋于饱和. $\text{SiH}^*/\text{H}_\alpha^*$ 随着功率增加逐渐减小,暗示硅薄膜结构会随着功率增加由非晶转变为微晶. 并且随着功率的增大,等离子体轰击不仅会降低硅薄膜的质量,还对晶体硅衬底带来损伤,不利于薄膜硅对硅片的钝化. 因此,为了提高薄膜硅的钝化效果,必须降低等离子体功率.

图 12 给出了不同功率下沉积硅膜的拉曼谱和椭圆偏振光谱,从拉曼谱中明显看出:随着功率密度的增加,拉曼谱发生变化,当功率密度增加到 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 以上,拉曼谱在 510 cm^{-1} 出现峰位,薄膜开始晶化. 这与 OES 测试结果是一致的. 从椭圆偏振测量看出当功率密度增加到 $200 \text{ mW}/\text{cm}^2$, ϵ_2 峰值变小. 这暗示着高功率密度下制备的硅薄膜内部出现空洞,薄膜致密度下降,这与薄膜晶化有关. 从图 13 少子寿命测量看出,少子寿命随着功率下降而增加,但功率密度低于 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时少子寿命开始下降,功率密度 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 时少子寿命最大. 高功率下是由于硅薄膜质量下降

及等离子体轰击造成钝化质量下降. 但是, 过低功率密度 (50 mW/cm^2) 反应气体分解不充分造成原子 H 的浓度低, 不能很好地钝化单晶硅表面的

悬挂键. 由 OES 可见, 采用非晶硅钝化薄膜硅/晶体硅异质结电池界面, 非晶硅沉积应靠近硅烷耗尽区.

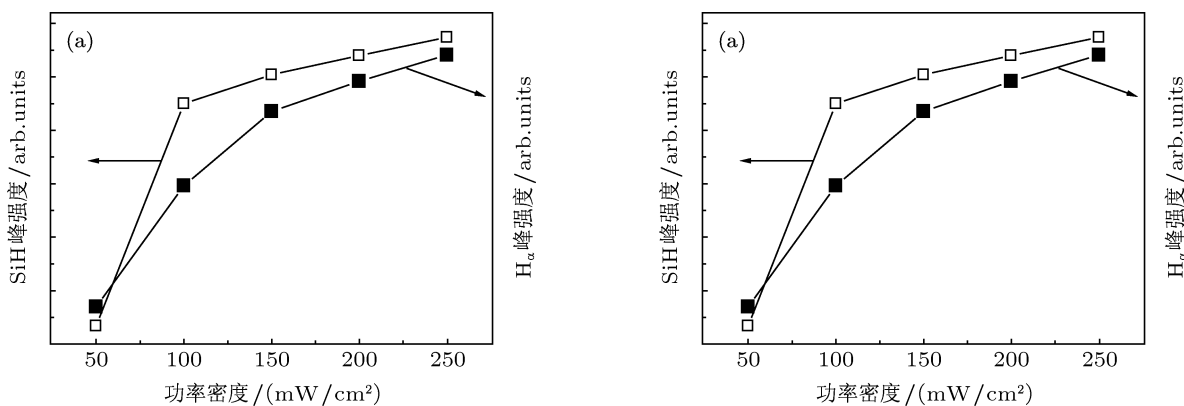


图 11 (a) SiH* 峰和 H α * 峰的强度随功率密度的变化; (b) SiH*/H α * 比值随功率密度的变化

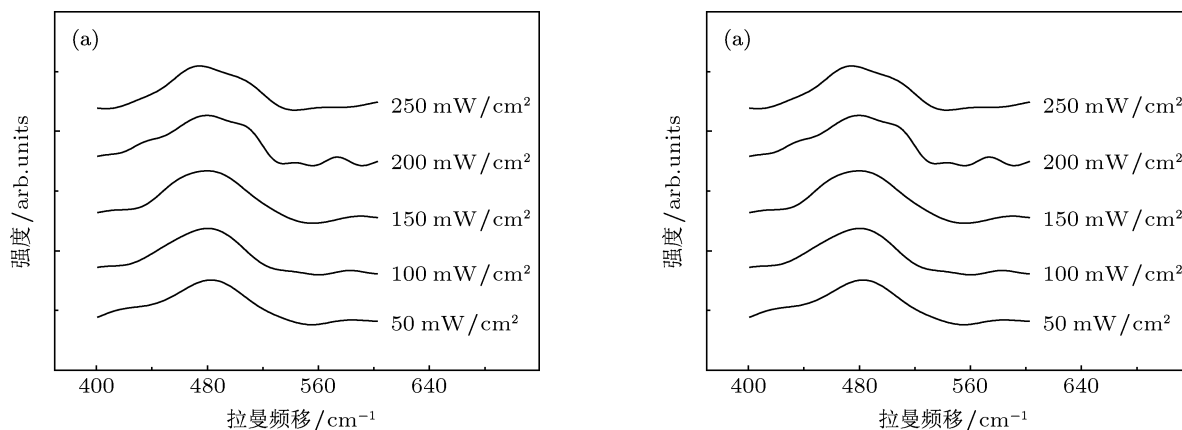


图 12 不同功率密度下薄膜的拉曼谱 (a) 和椭圆偏振光谱 (b)

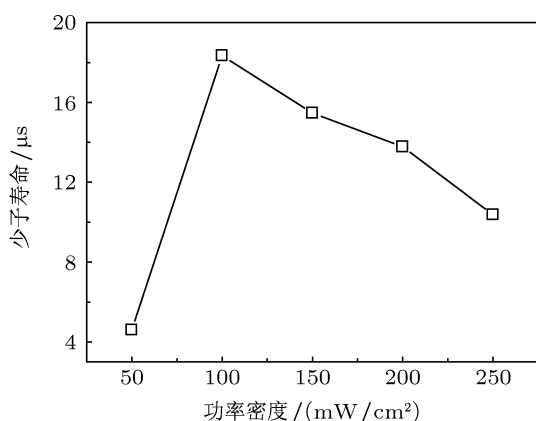


图 13 少数寿命随功率密度的变化关系

4 结论

本文采用甚高频等离子体化学气相沉积技术 (VHF-PECVD) 制备薄膜硅/晶体硅异质结电池中的

本征硅薄膜钝化层, 光发射谱 (OES) 测量技术研究了硅薄膜沉积过程中等离子体发光谱随时间的变化. 结果表明: 在实验优化条件下等离子体发光谱很快达到稳定 (大约 25 s), 并且 SiH*/H α * 的比值随时间变化较小, 避免了生长过程中硅薄膜结构的不稳定. 进一步研究了不同沉积参数下硅薄膜钝化效果、反应先驱物和硅薄膜微结构的联系. 结果表明: 优质的非晶硅薄膜和减少等离子体轰击是提高硅薄膜钝化效果的两个关键因素. 而等离子体中足够的 H 有利于制备高质量的非晶硅薄膜, 为了得到足够的原子 H, 在保证硅薄膜是非晶结构前提下尽可能降低硅烷浓度和提高功率, 沉积气压控制在靠近硅烷耗尽区 (在本实验中气压在 0.5—0.75 Torr, 此时 SiH*/H α * 值较小说明 H 原子较多). 但是为了减少等离子体的轰击应适当降低沉积功率.

- [1] Zhao L, Diao H W, Zeng X B, Zhou C L, Li H L, Wang W J 2010 *Phys. B* **405** 61
- [2] Zhang X D, Zhao Y, Zhu F, Wei C C, Wu C Y, Gao Y T, Hou G F, Sun J, Gen X H, Xiong S Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 445 (in Chinese) [张晓丹, 赵颖, 朱峰, 魏长春, 吴春亚, 高艳涛, 侯国付, 孙建, 耿新华, 熊绍珍 2005 物理学报 **54** 445]
- [3] Wu Z M, Sun J, Lei Q S, Zhao Y, Geng X H, Xi J P 2006 *Phys. E* **33** 125
- [4] Meier M, Muthmann S, Flikweert A J, Dingemans G, van de Sanden M C M, Gordijn A 2011 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **95** 3328
- [5] Yang H D, Wu C Y, Huang J K, Ding R Q, Zhao Y, Geng X H, Xiong S Z 2005 *Thin Solid Films* **472** 125
- [6] Kilper T, van den Donker M N, Carius R, Rech B, Bräuer G, Repmann T 2008 *Thin Solid Films* **516** 4633
- [7] Jellison G E, Modine F A 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 371
- [8] Gielis J J H, van den Oever P J, Hoex B, van de Sanden M C M, Kessels W M M 2008 *Phys. Lett.* **77** 205329
- [9] Fontcubertai Morral A, Rocai Cabarrocas P 2004 *Phys. Rev. B* **69** 125307
- [10] Layadi N, Rocai Cabarrocas P, Drévilon B 1995 *Phys. Rev. B* **52** 5136
- [11] Ferrera I, Costa M E V, Fortunato E, Martins R 2003 *Thin Solid Films*. **427** 225
- [12] Dylla T, Finger F, Carius R 2003 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **762** A2.5

Study on the properties and optical emission spectroscopy of the intrinsic silicon thin film in silicon heterojunction solar cells*

Xue Yuan¹⁾ Gao Chao-Jun²⁾ Gu Jin-Hua^{1)†} Feng Ya-Yang¹⁾ Yang Shi-E¹⁾
Lu Jing-Xiao¹⁾ Huang Qiang³⁾ Feng Zhi-Qiang³⁾

1) (Key Laboratory of Materials Physics of Ministry of Education, School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

2) (School of Physical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

3) (State Key Laboratory of PV Science and Technology, Trina Solar Energy Co. Ltd, Changzhou 213031, China)

(Received 20 April 2013; revised manuscript received 4 July 2013)

Abstract

The intrinsic silicon thin film for passivation of the crystalline silicon wafer surfaces in silicon heterojunction cells was prepared by very high frequency plasma enhanced CVD (VHF-PECVD). Plasma emission versus time was recorded by optical emission spectroscopy (OES) during the silicon thin film deposition. Results show that the H_{α}^* and SiH^* signals stabilize soon (about 25 s after deposition) under the optimized deposition conditions, and the variation of SiH^*/H_{α}^* ratio is little, thus avoiding the structure non-uniformity of silicon film during the growth. The reason is that the SiH_4 back diffusion is avoided owing to SiH_4 being not fully depleted. The study of the influence of the deposition parameters on steady-state plasma emission spectra and properties of silicon films shows that as the SiH_4 concentration increases, the H_{α}^* decreases and the SiH^* increases, the silicon film will transit from microcrystalline to amorphous, and the good passivation effect can be achieved in the amorphous silicon film. H_{α}^* and SiH^* increase firstly and then decrease with the deposition pressure, the decrease of H_{α}^* and SiH^* under high pressure can be attributed to a high polymer formation which is not beneficial to the formation of high quality silicon film, and therefore the passivation effect of silicon films decreases under high pressures. H_{α}^* and SiH^* increase with power density, and are saturated when the power density is 150 mW/cm^2 ; for this the quality and passivation effect of the silicon film begin to decrease, the passivation effect of the silicon film at a power density of 50 mW/cm^2 is poor, which may be due to the low concentration of atomic H being unable to fully passivate the dangling bonds at the silicon surface.

Keywords: silicon film, heterojunction, optical emission spectroscopy, passivation

PACS: 73.60.Jg, 73.40.Lq, 52.70.-m

DOI: 10.7498/aps.62.197301

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2011AA050501).

† Corresponding author. E-mail: gujinh@zzu.edu.cn