

# nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的结构与光吸收特性\*

马蕾<sup>1)†</sup> 蒋冰<sup>1)</sup> 陈乙豪<sup>1)</sup> 沈波<sup>2)</sup> 彭英才<sup>1)2)</sup>

1)(河北大学电子信息工程学院, 保定 071002)

2)(北京大学人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2014年1月25日收到; 2014年3月16日收到修改稿)

利用等离子体增强化学气相沉积工艺制备了nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜结构,并在900—1000 °C下进行了高温退火处理,获得了尺寸可控的nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜样品. Raman测量表明,900 °C以上的退火温度可以使 $\alpha$ -Si:H层发生限制晶化.透射电子显微镜照片显示出 $\alpha$ -Si:H层中形成的Si纳米晶粒的纵向尺寸被 $\alpha$ -SiC:H层所限制,而与 $\alpha$ -Si:H层的厚度相当,晶粒的择优取向是(111)晶向.傅里叶变换红外吸收谱则清楚地显示出,高温退火导致多层膜中的H原子大量逸出,以及 $\alpha$ -SiC:H层中有更多的Si-C形成.对nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜吸收系数的测量证明,多层膜的吸收主要由nc-Si:H层支配,随着Si晶粒尺寸减小,多层膜的光学带隙增大,吸收系数降低.而当nc-Si:H层厚度不变时, $\alpha$ -SiC:H层厚度变化则不会引起多层膜吸收系数以及光学带隙的改变.

**关键词:**  $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜,光吸收边蓝移,量子限制效应

**PACS:** 68.65.Ac, 78.67.Pt, 78.40.-q, 73.21.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.136804

## 1 引言

随着第一代晶体太阳能电池和第二代薄膜太阳能电池技术的成熟,Green等提出的第三代太阳能电池日益受到人们的重视<sup>[1]</sup>.新一代太阳能电池着眼于克服前两代太阳能电池的缺点,旨在制作出高效率、低成本、长寿命和无毒性的新型器件.在单一带隙太阳能电池中,最主要的能量损失机理有两个:一是能量小于带隙的光子无法被吸收利用,二是能量大于带隙的光子被吸收后,高于带隙部分的能量由于热化过程而损失.改善单结太阳能电池光伏性能,减小上述两个损失的途径之一是采用多结叠层或多带隙结构,即所谓串联太阳能电池.迄今为止,串联电池是唯一一种已经实现的超过单结电池效率极限的光伏器件.

最近,一种由纳米晶硅(nc-Si:H)材料作为有源层的新型全Si串联太阳能电池受到了相当的关注,因为Si材料不仅无毒和丰富,而且Si薄膜制备工艺也已十分成熟<sup>[2]</sup>.全Si串联太阳能电池由晶体Si底电池和由nc-Si:H材料作为有源层的中间电池与顶电池构成.由于膜层中Si纳米晶粒的尺度小于体材料的激子玻尔半径,使其在三维方向上对载流子有限制作用,导致材料的有效带隙展宽;而且纳米晶粒之间的间距很小,使得载流子隧穿概率增大,因此三结全Si串联电池的理论能量转换效率高达47.5%<sup>[3]</sup>.在各种nc-Si:H的制备方法中,由Chen等<sup>[4]</sup>首先提出的,利用限制性晶化原理制备的nc-Si:H/Si基介质材料(如SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和SiC)多层结构,由于具有可控的晶粒尺寸及分布,从而受到人们的青睐<sup>[5-10]</sup>.最近,Perez-Wurfl等<sup>[11]</sup>在以nc-Si:H/SiO<sub>2</sub>超晶格构成的p-i-n结构电池中获

\* 国家自然科学基金(批准号: 61306098)、河北省自然科学基金(批准号: E2012201088, F2013201196)、河北省高等学校科学技术研究项目(批准号: 2011237, ZH2012019)和北京大学介观物理国家重点实验室开放性课题资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: malei@hbu.edu.cn

得了  $V_{OC} = 492$  mV 的开路电压. 此外, 与  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比,  $\text{SiC}$  具有较窄的带隙, 这使得  $\text{nc-Si:H}$  势阱层和  $\text{SiC}$  势垒层之间具有较小的带边失调值与输运势垒, 从而可以提高载流子在垂直方向上的迁移率, 获得较大的输出电流. Cao 等<sup>[12]</sup> 以  $\text{nc-Si:H/SiC}$  多层膜为本征吸收层在  $\text{p}$  型单晶硅 ( $\text{c-Si}$ ) 衬底上制备了异质结电池, 获得了 3.73% 的能量转换效率, 其短路电流密度可达  $28.3$   $\text{mA/cm}^2$ . 但是, 为了进一步提高器件的性能, 有必要对  $\text{nc-Si:H/SiC}$  多层膜材料的结构和光吸收特性做更为详细的研究.

在本工作中, 我们首先采用等离子增强化学气相沉积 (PECVD) 系统制备出 6 周期的氢化非晶硅/氢化非晶碳化硅 ( $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$ ) 多层结构薄膜, 然后经过  $900\text{--}1000$   $^\circ\text{C}$  高温退火处理获得了晶粒尺寸可控的  $\text{nc-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$  多层薄膜. 利用 Raman 散射谱、透射电子显微镜 (TEM) 和傅里叶变换红外吸收谱 (FTIR) 对  $\text{nc-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$  多层膜的微结构与原子键合特征进行了表征. 其后, 对  $\text{Si}$  纳米晶粒尺寸和  $\alpha\text{-SiC:H}$  层厚度对多层膜吸收系数和光学带隙的影响进行了分析.

## 2 实验

采用 PECVD 设备, 在反应室压强、射频功率密度和衬底温度分别为  $60$  Pa,  $250$   $\text{mW/cm}^2$  和  $250$   $^\circ\text{C}$  条件下, 通过交替通入  $\text{H}_2$  稀释的  $\text{SiH}_4$  和  $\text{SiH}_4$  与  $\text{CH}_4$  混合气体, 在石英和  $\text{c-Si}$  衬底上逐层沉积了  $\alpha\text{-Si:H}$  和  $\alpha\text{-SiC:H}$  薄膜, 制备出 6 个周期的  $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$  多层薄膜样品. 在该沉积条件下,  $\alpha\text{-Si:H}$  和  $\alpha\text{-SiC:H}$  膜层的平均沉积速率分别为  $\sim 0.9$   $\text{nm/min}$  和  $\sim 1.6$   $\text{nm/min}$ . 随后在  $\text{N}_2$  气氛保护下, 将样品分别在  $450$   $^\circ\text{C}$ ,  $900$   $^\circ\text{C}$ ,  $1000$   $^\circ\text{C}$  条件下进行 1 h 的退火处理. 用 TEM 观测了退火前后多层膜样品的微结构特征, 用 Raman 光谱仪测量了其 Raman 散射谱, 并用 FTIR 谱对多层膜的原子键合特征进行了表征. 利用紫外-可见-近红外分光光度计测量了  $\text{nc-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$  多层膜的反射和透射谱, 进而计算出样品的光吸收系数.

## 3 结果与讨论

图 1 (a) 为初始沉积的  $\alpha\text{-Si:H}/\alpha\text{-SiC:H}$  多层膜的剖面 TEM 照片, 其中较亮的区域为  $\alpha\text{-SiC:H}$  层,

其厚度约为  $28$  nm; 稍暗的区域为  $\alpha\text{-Si:H}$  层, 厚度约为  $7$  nm. 这种对比度的差别来自于  $\text{Si}$  和  $\text{SiC}$  中  $\text{Si}$  原子密度的不同<sup>[13]</sup>. 可以看出, 所制备的多层膜样品具有良好的周期性结构与陡峭的界面特性, 且  $\alpha\text{-Si:H}$  和  $\alpha\text{-SiC:H}$  层中均未发现结晶成分. 图 1 (b) 为样品经过  $900$   $^\circ\text{C}$  退火后的剖面 TEM 照片, 可以发现, 经过较高温退火后, 多层膜的周期性结构依然保持良好, 界面清晰, 说明  $\alpha\text{-Si:H}$  和  $\alpha\text{-SiC:H}$  二者之间的互扩散并不明显. 同时还可以看出,  $\alpha\text{-SiC:H}$  层结构并未出现明显的改变, 仍然保持均匀的非晶状态, 但是  $\alpha\text{-Si:H}$  层的结构开始变得不均匀, 其中出现了许多颜色较暗的小区域. 此外, 通过对比退火前后样品的 TEM 照片, 可以发现, 经过  $900$   $^\circ\text{C}$  退火后,  $\text{Si}$  层的厚度变化很小, 但是  $\alpha\text{-SiC:H}$  层的厚度缩减明显, 从退火前的  $\sim 28$  nm 减小到  $\sim 22$  nm, 其原因在后面进行分析讨论. 对  $900$   $^\circ\text{C}$  退火后的样品进行高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 测试, 结果发现, 在  $\alpha\text{-Si:H}$  层中出现了大量的结晶区域, 即纳米晶粒, 其形貌如图 1 (c) 所示. 在垂直于薄膜表面方向上, 固相晶化形成的纳米晶粒尺寸与  $\alpha\text{-Si:H}$  层厚度相当, 约为  $7$  nm; 而在平行于膜层方向, 晶粒尺寸则在  $4\text{--}8$  nm 范围内变化. 这表明, 在纵向尺度上,  $\alpha\text{-SiC:H}$  层对  $\alpha\text{-Si:H}$  层中形成的  $\text{Si}$  纳米晶粒的生长起到了限制作用, 其形成过程符合限制性晶化的机理. 根据经典热力学理论, 在  $\alpha\text{-Si:H}$  的高温固相晶化过程中, 晶粒的形

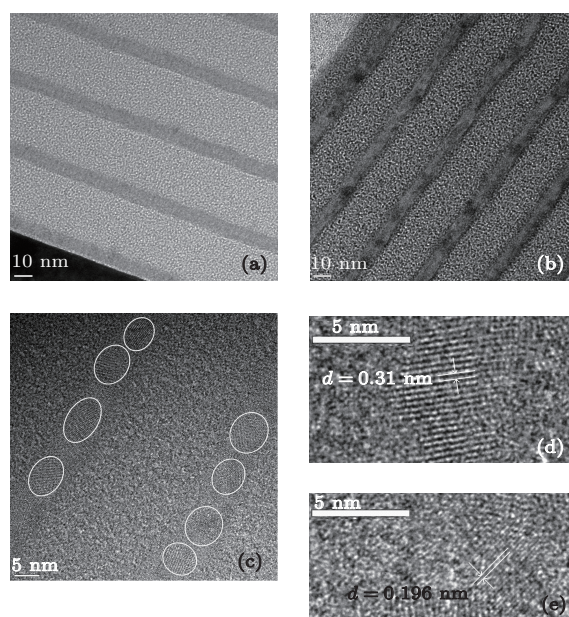


图 1 多层膜的剖面 TEM 照片 (a) 直接沉积; (b)  $900$   $^\circ\text{C}$  退火; (c)  $900$   $^\circ\text{C}$  退火后的 HRTEM 照片; (d) 和 (e) 为 (111) 和 (220) 晶面的放大图

成经历了一个成核和生长的过程. 首先, 在  $\alpha$ -Si:H 层中形成球形的晶核, 在晶粒长大过程中, 晶粒一直保持球形, 直到晶粒直径达到  $\alpha$ -Si:H 层厚度. 此时, 晶粒的纵向生长受到  $\alpha$ -SiC:H 层的限制, 而无法继续长大, 迫使其沿平行于膜层的方向生长, 先横向长大成椭圆形, 然后再扩展成鼓形. 由于 Si 纳米晶粒与  $\alpha$ -SiC:H 之间的界面能会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, 纳米晶粒的横向生长也很快会停止 [14-16]. 因此, 只要沉积的  $\alpha$ -Si:H 层的厚度较薄, 则结晶后形成的 Si 纳米晶粒的尺寸即可控制在几个 nm 的范围, 形成所谓的 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜结构. 将 HRTEM 图放大, 可以测量纳米晶粒内部晶面之间的间距, 与理论值比较就可以得到晶粒的晶面指数. 对于 c-Si 来说,  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$  晶向的晶面间距分别为 0.312 nm 和 0.198 nm. 经过对 HRTEM 放大图中 Si 晶粒中晶面间距的测量, 如图 1 (d) 和 (e) 所示, 可知形成的 Si 晶粒中有  $\langle 111 \rangle$  和  $\langle 220 \rangle$  两种取向, 且前者较多.

为了进一步研究退火温度对多层膜微结构演化的影响, 我们对上述样品进行了 Raman 散射光谱测试, 结果如图 2 所示. 对于初始沉积的  $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜来说, Raman 谱中只在约 482  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个非对称的宽峰, 这是  $\alpha$ -Si:H 中类横光学 (TO) 模的特征振动峰, 说明直接沉积所获得的样品中 Si 层为非晶状态. 在 450  $^{\circ}\text{C}$  退火之后, 多层膜样品的 Raman 散射谱与未退火样品的类似, 说明较低温度退火无法使  $\alpha$ -Si:H 膜层发生晶化, 其仍然保持非晶结构, 但是  $\alpha$ -Si:H 的 TO 模峰位由未退火薄膜的 482  $\text{cm}^{-1}$  移动到了 474  $\text{cm}^{-1}$  处, 这种红移现象与  $\alpha$ -Si:H 膜层的结构变化有关. 450  $^{\circ}\text{C}$  退火会导致  $\alpha$ -Si:H 膜层中的 H 大量逸出, 在  $\alpha$ -Si:H 膜层中留下大量悬挂键, 使得其缺陷态密度增多, 应力增大, 故 Raman 谱发生红移. 当退火温度增加到 900  $^{\circ}\text{C}$  时, 样品的 Raman 光谱在 511  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一个尖锐的散射峰, 这标志着 nc-Si:H 的形成. 继续提高退火温度到 1000  $^{\circ}\text{C}$ , nc-Si:H 特征峰蓝移到 515  $\text{cm}^{-1}$  处, 且峰高增加, 峰值半宽 (FWHM) 进一步减小. 谱峰蓝移可能来自于更大纳米晶粒对声子限制作用的减弱, 而谱峰强度增大则表明  $\alpha$ -Si:H 层中形成了更多的纳米晶粒 [17]. 利用相关长度模型 [18], 计算了纳米晶粒的平均尺寸, 可知 900  $^{\circ}\text{C}$  和 1000  $^{\circ}\text{C}$  退火后, 晶粒尺寸大约分别为 3 nm 和 4 nm, 这与在 TEM 照片中

观察到的情况稍有差别. 其原因在于, 晶粒中的缺陷和应力作用都会导致 Raman 峰的红移, 使得利用模型计算出的晶粒尺寸偏小. 此外, 由图 2 还可以发现, 在 900  $^{\circ}\text{C}$  和 1000  $^{\circ}\text{C}$  退火后, 在  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  处出现了一个很弱的峰, 这与文献 [19] 中的现象非常相似, 其来源应是 SiC 键的振动. 已经知道,  $\alpha$ -SiC:H 的 Raman 特征峰在  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  处, 而晶态 SiC 的 Raman 特征峰在 972  $\text{cm}^{-1}$  处, 故  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  处振动峰的出现是随着退火温度的提高, SiC 键态由非晶向晶态转变的表现.

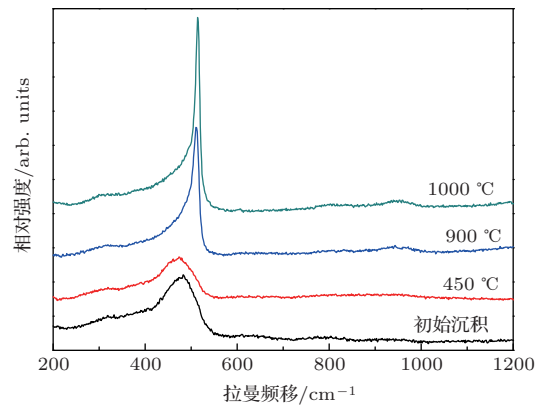


图 2 多层膜的 Raman 谱

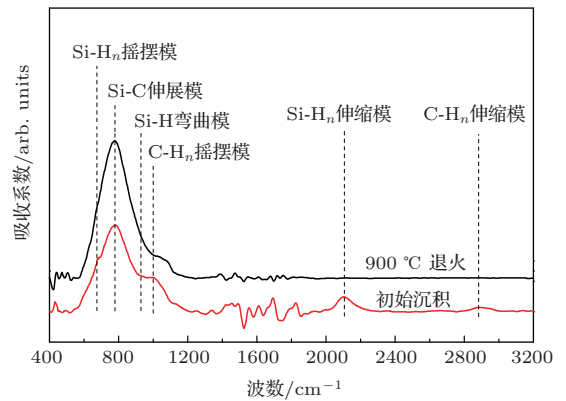
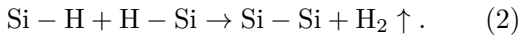
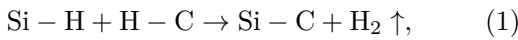


图 3 多层膜的 FTIR 谱

退火前后样品的原子键合特征由 FTIR 吸收谱进行了表征, 结果如图 3 所示. 初始沉积薄膜的 FTIR 吸收谱中主要在  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$  和  $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$  处有三个振动吸收带. 其中  $2100 \text{ cm}^{-1}$  和  $2900 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带分别是 Si-H 伸缩振动模吸收峰和 C-H<sub>n</sub> 伸缩振动模吸收峰. 这些结合进入薄膜的 H 原子主要来源于制备过程使用的 H<sub>2</sub> 稀释气体. 用高斯函数将初始沉积薄膜的 FTIR 吸收谱中  $800 \text{ cm}^{-1}$  附近的吸收带进行解谱,

可以发现其中包含有  $630\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-H<sub>n</sub> 摇摆振动模吸收峰、 $800\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-C 伸缩振动模吸收峰、 $900\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-H<sub>2</sub> 弯曲振动模吸收峰和  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近的 C-H 摇摆振动模吸收峰 [6]. 经过  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火后, 在  $630\text{ cm}^{-1}$  和  $900\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-H 振动模吸收峰以及  $\sim 2100\text{ cm}^{-1}$  和  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  处的吸收带完全消失, 只有  $1000\text{ cm}^{-1}$  附近还存在微弱的 C-H<sub>n</sub> 摇摆振动模吸收峰, 而  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-C 伸缩振动模吸收峰却明显增强, 且 FWHM 减小. 这表明, 随着高温退火的进行, 在多层膜沉积过程中结合进薄膜中的 H 原子大量逸出, 同时伴随有 Si-C 和 Si-Si 含量显著增加, 这可由如下的反应方程描述 [20]



另外, 对  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火样品的 FTIR 吸收谱进行解谱时, 发现只使用高斯函数无法对  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-C 伸缩振动模吸收峰较好地拟合, 需加入 40% 的洛伦兹函数成分才能拟合较好. 当 SiC 为非晶结构时, Si-C 键长和键角的分布符合高斯分布, 故其 FTIR 吸收峰为高斯线型. 而当 Si-C 键长离散和键角畸变程度较小时, 其 FTIR 吸收峰为洛伦兹线型. 因此,  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的 Si-C 伸缩振动模吸收峰包含一定的洛伦兹成分, 意味着  $\alpha$ -SiC:H 层中产生了更一致的 Si-C 环境或晶相结构. 这一结论可以与前述的高温退火后, 样品的 Raman 谱中出现的  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$  处的弱散射峰是 SiC 键态由非晶向晶态转变的特征的结果互相印证. Si-C 键密度可由下式计算:

$$N_{\text{Si-C}} = A_s \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (3)$$

其中,  $\alpha(\omega)$  是红外光吸收系数,  $\omega$  是对应吸收带的振动频率,  $A_s$  为相应振动模式的吸收截面倒数. 对 Si-C 键伸展模来说,  $A_s = 2.13 \times 10^{19}\text{ cm}^{-2}$  [19]. 经过计算, 初始沉积薄膜的 Si-C 键密度为  $2.5 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ , 经过  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火, Si-C 键密度增加到  $3.3 \times 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ .

对于在 TEM 照片中观测到的退火引起  $\alpha$ -SiC:H 层厚度收缩的原因, 综合 Raman 和 FTIR 测量的结果, 可知经过高温退火处理, 在  $\alpha$ -SiC:H 层中经历了 Si-H 和 C-H 键被打破, H 结合成 H<sub>2</sub> 逸出以及更多的且更有序的 Si-C 键形成等一系列过程, 使得  $\alpha$ -SiC:H 层更加致密. 因此, 在 TEM 照片中才观察到了  $\alpha$ -SiC:H 层厚度缩小的现象.

作为全 Si 串联太阳能电池的光吸收层, 将 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜应用到光伏器件之前, 其光学带隙和光吸收系数是需要研究和优化的首要问题. 因此, 我们对 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜的光吸收特性进行了研究. 图 4(a) 为初始沉积时,  $\alpha$ -Si:H 层厚度分别为 2 nm, 5 nm, 8 nm 和 10 nm,  $\alpha$ -SiC:H 层厚度保持 5 nm 不变的  $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜样品经过 1 h  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理, 获得的 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜的光吸收系数. 图 4(b) 为初始沉积时,  $\alpha$ -Si:H 层厚度保持 5 nm, 而  $\alpha$ -SiC:H 层厚度分别为 2 nm, 5 nm, 8 nm 和 10 nm 的  $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜样品经过 1 h  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火处理后, 获得的 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜的光吸收系数. 由 TEM 测量已经知道,  $900\text{ }^\circ\text{C}$  退火 1 h 足以在 7 nm 厚的  $\alpha$ -SiC:H 层中形成尺寸受限的纳米晶粒, 但是并不会使  $\alpha$ -SiC:H 层发生晶化. 因此, 我们可以认为图 4(a) 是不同纳米晶粒尺寸情况下的吸收系数, 而图 4(b) 则是纳米晶粒尺寸保持一致的条件下, 改变  $\alpha$ -SiC:H 层厚度所获得的光吸收系数.

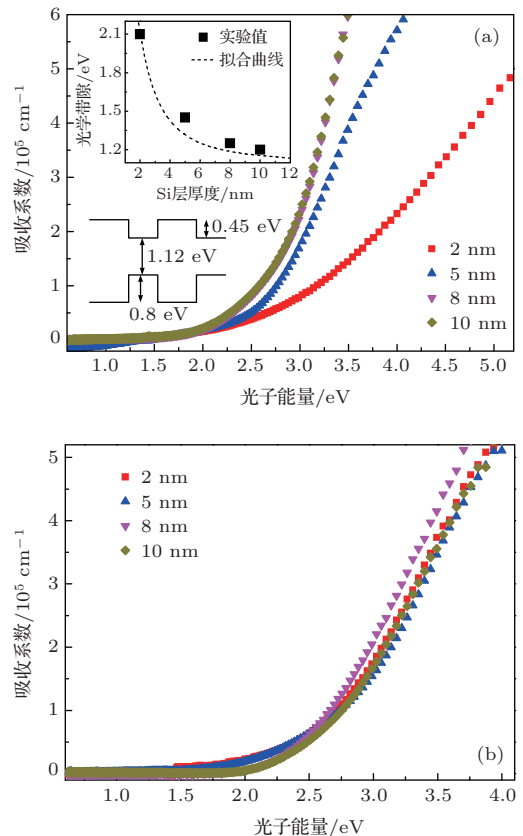


图 4 nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H 多层膜的吸收系数 (a) 不同 nc-Si:H 层厚度; (b) 不同  $\alpha$ -SiC:H 层厚度

由图 4(a) 可以清楚的看出, 当晶粒尺寸在 8 nm 以上时, 吸收系数和吸收边几乎保持不变. 当纳

米晶粒尺寸减小到8 nm以下时,随着晶粒尺寸的减小,nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的吸收系数开始减小,并且吸收边发生蓝移.利用Tauc公式,可以估算出不同晶粒尺寸的nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的光学带隙( $E_g^{opt}$ ),结果示于图4(a)插图中.从中可以发现,当晶粒尺寸从 $\sim 2$  nm增加到10 nm时, $E_g^{opt}$ 则从2.1 eV减小到1.15 eV,而且晶粒尺寸为8 nm和10 nm的样品,其 $E_g^{opt}$ 非常接近.理论计算已经指出,当Si纳米晶粒的尺寸小于c-Si的激子波尔半径( $\sim 4.9$  nm)时,其对载流子运动的限制会使电子态呈现量子化,连续的能带将分解为离散的能级,导致Si纳米晶的带隙出现宽化<sup>[21]</sup>.但是,Green等发现直径小于7 nm的Si纳米晶就可以表现出类似于量子点的量子限制行为<sup>[22]</sup>.这与上述实验结果,即当Si纳米晶粒尺寸小于8 nm时出现 $E_g^{opt}$ 宽化现象符合得很好,所以可以认为所制备的夹在 $\alpha$ -SiC:H膜层之间的nc-Si:H颗粒符合量子点特征.对处于无限高势垒中的三维球形量子点来说,根据有效质量近似(EMA)模型,量子点中最低量子化能级与带边之差为<sup>[3]</sup>

$$\Delta E_{e,h} = 3 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{e,h}^* R^2}, \quad (4)$$

其中, $m_e^*$ 和 $m_h^*$ 分别是电子和空穴的有效质量, $R$ 是量子点的直径,而系数3表示是三维限制.然而,在实际情况中,限制势垒不可能是无限的,其总是一个有限值.因而 $\Delta E_{e,h}$ 应该被修正如下<sup>[23]</sup>:

$$\Delta E_{e,h, \text{reduced}} = \frac{\Delta E_{e,h}}{\left(1 + \frac{2\hbar}{R\sqrt{2m_{e,h}^* V_0}}\right)^2}. \quad (5)$$

这里, $V_0$ 是对应的势垒高度.显然,有限的势垒高度将导致量子点中限制能的减小.基于上述修正的EMA模型,非强限制量子点的带隙 $E(R)$ 的表达式如下所示<sup>[23,24]</sup>:

$$E(R) = E_g^{c-Si} + \Delta E_{e,h, \text{reduced}} - \frac{\alpha}{R} - \gamma, \quad (6)$$

式中,第一项为c-Si材料的禁带宽度,取1.12 eV;第二项为量子受限项;第三项为库仑屏蔽项,库仑系数 $\alpha = 0.4512$ ;最后一项为表面极化项,相关能 $\gamma$ 为0.003394 eV.另外,电子和空穴的有效质量取 $m_e^* = 0.19m_0$ ,  $m_h^* = 0.286m_0$ .通过调整c-Si与SiC的带边失调值 $V_0$ ,对所获得的具有有限势垒高度的nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的 $E_g^{opt}$ 实验值进行拟合.当导带边和价带边的能带偏移量分别为0.45

eV和0.8 eV时,拟合曲线最接近实验值,如图4(a)中插图的虚线所示.这个结果与其他研究小组的研究结果是相符的<sup>[3,23]</sup>.据此,可以获得所制备的nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的能带结构,其示意图插入于图4(a)中.

图4(b)为Si纳米晶粒尺寸不变,而 $\alpha$ -SiC:H层厚度变化情况下的nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的光吸收系数曲线.如图所示,随着 $\alpha$ -SiC:H层厚度的减小,不同样品之间吸收系数和 $E_g^{opt}$ 的差别很小.这样的实验结果表明:第一, $\alpha$ -SiC:H层中并没有发生晶化,即没有纳米晶粒形成;第二,nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的光吸收主要受nc-Si:H层支配, $\alpha$ -SiC:H层厚度的变化并不会引起多层膜材料光学带隙的改变;第三,这也反证了nc-Si:H层厚度减小引起吸收系数减弱和吸收边蓝移的现象确实来源于纳米晶粒的三维量子限制效应.

## 4 结 论

利用PECVD系统,通过交替通入SiH<sub>4</sub>和SiH<sub>4</sub>与CH<sub>4</sub>混合气体,逐层沉积了超薄 $\alpha$ -Si:H和 $\alpha$ -SiC:H膜层,然后在N<sub>2</sub>气氛中,经过高温退火处理,成功制备出了nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层薄膜.利用TEM, Raman和FTIR技术表征分析了退火前后以及退火温度对多层膜的微结构和原子键合特征的影响.实验结果表明,450 °C的退火温度只会使薄膜中H发生逸出,而要想形成nc-Si:H,则退火温度必须达到900 °C以上.对多层膜光吸收系数的测量结果表明,随着Si纳米晶粒尺寸的减小,吸收系数减小且吸收边蓝移,当晶粒尺寸为2 nm时,其 $E_g^{opt}$ 可达2.1 eV.利用EMA模型对不同尺寸的Si纳米晶粒的 $E_g^{opt}$ 进行了分析,拟合结果证明 $E_g^{opt}$ 随晶粒尺寸的演变符合量子点的三维量子限制效应特征.此外,当Si纳米晶粒尺寸保持恒定时, $\alpha$ -SiC:H层厚度变化对nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H多层膜的吸收系数与吸收边的影响很小,多层膜的光吸收主要由nc-Si:H层支配,即当介质层的光学带隙大于nc-Si:H层光学带隙的情况下,介质层的影响可以忽略.

## 参考文献

- [1] Green M A 2003 *Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion* (Springer) pp1-4

- [2] Cho E C, Green M A, Conibeer G, Song D, Cho Y H, Scardera G, Huang S, Park S, Hao X J, Huang Y, Van Dao L 2007 *Adv. Optoelectron.* **2007** 1
- [3] Conibeer G, Green M, Cho E C, Konig D, Cho Y H, Fangsuwannarak T, Scardera G, Pink E, Huang Y, Puzzer T, Huang S, Song D, Flynn C, Park S, Hao X, Mansfield D 2008 *Thin Solid Films* **516** 6748
- [4] Chen K, Huang X, Xu J, Feng D 1992 *Appl. Phys. Lett.* **61** 2069
- [5] Kuo K Y, Huang P R, Lee P T 2013 *Nanotechnology* **24** 195701
- [6] Kunle M, Janz S, Nickel K G, Heidt A, Luysberg M, Eibl O 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **5** 11
- [7] Chaudhuri P, Kole A, Haider G 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 064313
- [8] Jiang C W, Green M A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 114902
- [9] Tao Y L, Zuo Y H, Zheng J, Xue C L, Cheng B W, Wang Q M, Xu J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 077402
- [10] 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
- [11] Perez-Wurfl I, Ma L, Lin D, Hao X, Green M A, Conibeer G 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100** 65
- [12] Cao Y Q, Xu X, Li S X, Li W, Xu J, Chen K 2013 *Front. Optoelectron.* **6** 228
- [13] Lu Z H, Lockwood D J, Banbeau J M 1995 *Nature* **378** 258
- [14] Zhang L, Chen K, Huang X, Wang L, Xu J, Li W 2003 *Appl. Phys. A* **77** 485
- [15] 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]
- [16] Ma X F, Wang Y Z, Zhou C Y 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 068102 (in Chinese) [马小凤, 王懿喆, 周呈悦 2011 物理学报 **60** 068102]
- [17] López-Vidrier J, Hernández S, Samà J, Canino M, Allegrezza M, Bellettato M, Shukla R, Schnabel M, Löper P, López-Conesa L, Estradé S, Peiró F, Janz S, Garrido B 2013 *Mater. Sci. Eng. B* **178** 639
- [18] Wang Q, Ding J N, He Y L, Xue W, Fan Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4834 (in Chinese)[王权, 丁建宁, 何宇亮, 薛伟, 范真 2007 物理学报 **56** 4834]
- [19] Song D, Cho E-C, Conibeer G, Huang Y, Flynn C, Green M A 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 083544
- [20] Rui Y, Li S, Cao Y, Xu J, Li W, Chen K 2013 *Appl. Surf. Sci.* **269** 37
- [21] Nychyporuk T, Lemiti M 2011 *Solar Cells-Silicon Wafer-Based Technologies* (Rijeka: Intech) pp 139–176
- [22] Conibeer G, Green M, Corkish R, Cho Y 2006 *Thin Solid Films* **511-512** 654
- [23] Rui Y, Li S, Xu J, Song C, Jiang X 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 064322
- [24] Kurokawa Y, Tomita S, Miyajima S, Yamada A, Kona-gai M 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L833

# Structure and optical absorption of nc-Si:H/ $\alpha$ -SiC:H multilayers\*

Ma Lei<sup>1)†</sup> Jiang Bing<sup>1)</sup> Chen Yi-Hao<sup>1)</sup> Shen Bo<sup>2)</sup> Peng Ying-Cai<sup>1)2)</sup>

1) (*College of Electronic and Informational Engineering, Hebei University, Baoding 071002, China*)

2) (*State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Beijing University, Beijing 100871, China*)

( Received 25 January 2014; revised manuscript received 16 March 2014 )

## Abstract

Nanocrystalline silicon nc-Si:H/SiC:H multilayers were fabricated by thermal annealing of the hydrogenated amorphous Si  $\alpha$ -Si:H/hydrogenated amorphous silicon carbide  $\alpha$ -SiC:H stacked structures prepared by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) system at 900—1000 °C. The microstructures of annealed samples were investigated by Raman scattering, cross-section transmission electron microscopy (TEM), and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Results demonstrate that the size of Si grains formed can be controlled by the  $\alpha$ -Si:H layer thickness and annealing temperature. Optical absorption measurements show that the optical bandgap of the multilayered structures increases and the absorption coefficient decreases with diminishing Si grain size. However, the absorption coefficient and the optical bandgap of the multilayers are not influenced by the  $\alpha$ -SiC:H layer thickness when the size of Si grains is kept constant.

**Keywords:**  $\alpha$ -Si:H/ $\alpha$ -SiC:H multilayers, absorption edge blueshift, quantum confinement effect

**PACS:** 68.65.Ac, 78.67.Pt, 78.40.-q, 73.21.-b

**DOI:** 10.7498/aps.63.136804

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61306098), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant Nos. E2012201088, F2013201196), the Research Foundation of Education Bureau of Hebei Province, China (Grant Nos. 2011237, ZH2012019), and the State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, Pecking University, Beijing, China.

† Corresponding author. E-mail: [malei@hbu.edu.cn](mailto:malei@hbu.edu.cn)